

NUEVA RUTA DE SÍNTESIS DE GLICOLES A PARTIR DE ACEITES VEGETALES INSATURADOS EMPLEANDO CATALIZADORES ÁCIDOS HETEROGÉNEOS

NEW SYNTHESIS ROUTE FOR GLYCOLS FROM UNSATURATED VEGETABLE OILS USING HETEROGENEOUS ACIDIC CATALYSTS

Ricardo SUÁREZ M.^{1*}, Luis A. RIOS¹, Gloria Restrepo V.¹.

Recibido: Septiembre 3 de 2007 Aceptado: Octubre 22 de 2007

RESUMEN

Las estructuras únicas y las características físicas de las grasas proporcionan una amplia gama de aplicaciones; las insaturaciones reactivas de ciertos ácidos grasos se explotan para generar compuestos con mayor diversidad de aplicación (industria farmacéutica, cosmética, alimenticia, etc.). En este trabajo se reportan los resultados obtenidos en la hidroxilación de oleato de metilo (9-Octadecenoic acid, methyl ester) mediante un proceso que consiste en producir un epóxido usando el método de Prileschajew, y apertura de dicho epóxido con agua. Para ambas etapas se investigó el uso de catalizadores ácidos heterogéneos meso- y macro-porosos de tipo resinas de poliestireno sulfonadas (Amberlite IR120, Amberlyst 15, Dowex50X2). Los resultados indican que para la hidroxilación selectiva de aceites vegetales con ácidos percarboxílicos y catálisis ácida heterogénea, es decisivo maximizar el contacto del compuesto intermedio (epóxido) con los sitios ácidos, lo cual puede ser logrado con resinas ácidas con bajo nivel de entrecruzamiento (bajo porcentaje de DVB) o con alta área superficial; además, la producción de glicoles se ve favorecida selectivamente con solventes apróticos con alta constante dieléctrica.

Palabras clave: glicoles, aceites vegetales, catálisis heterogénea, efecto de solvente.

ABSTRACT

Unique structures of fats and oils, together with their physical characteristics provide them a large range of applications; the reactive unsaturated fatty acids are commonly used to generate compounds with greater diversity of application (pharmaceutical, cosmetics and food industries). Results obtained in the hydroxylation of methyl oleate (9-Octadecenoic acid, methyl ester) by producing the epoxide, using Prileschajew reaction, and the following epoxide opening with water are presented. For both stages the use of heterogenous meso- and macroporous acidic catalysts based on resins of sulfonated polystyrene (Amberlite IR120, Amberlyst 15, Dowex50X2) was investigated. To provide a selective hydroxylation of vegetal oils with percarboxylic acids and heterogenous acidic catalysts, the crucial issue is to maximize the contact of the intermediate compound (epoxide) with the acidic sites. This can be achieved with acid resins with low cross-linking level (low DVB content) or with high superficial area. In addition, glycols production is selectively favored with the use of aprotic solvents with high dielectric constant.

Keywords: glycols, vegetable oils, heterogenous catalysis, solvent effect.

1 Grupo Procesos Físicoquímicos Aplicados, Universidad de Antioquia, calle 67 No. 53-108 of. 18-411, Medellín - Colombia, Teléfono: 210 55 39 A.A. 1226.

* Autor a quien debe dirigirse la correspondencia: erism279@udea.edu.co

INTRODUCCIÓN

Los aceites y las grasas son producidos a partir de materias primas de origen animal y vegetal; la gran mayoría de las grasas están compuestas de moléculas de ácidos grasos con más de 16 átomos de carbono; la parte correspondiente al ácido graso constituye la porción más grande del triglicérido (aprox. 90% son ácidos grasos y 10% glicerol). De toda la producción mundial de grasas y aceites, la mayor cantidad se usa en alimentos (humanos y animales), el resto se usa en la elaboración de productos químicos con fines no alimenticios, es decir, oleoquímicos. (1-10)

Las estructuras únicas y las características físicas de las grasas proporcionan una amplia gama de aplicaciones; tales propiedades, físicas y químicas, resultan de los efectos de los distintos ácidos grasos esterificados con glicerol. Las insaturaciones reactivas de ciertos ácidos grasos se explotan (carboxilación, oxidación, hidroxilación, etc.) para generar compuestos con mayor diversidad de aplicación (1-3, 5, 7-8). Actualmente es de gran interés la obtención de derivados de aceites vegetales con aplicaciones en la industria farmacéutica, tanto aditivos como recubrimientos para minimizar el uso de solventes volátiles, además, la tendencia mundial hacia la utilización de compuestos orgánicos naturales (procesados o no) para uso industrial (farmacéutico, cosmético, químico, etc.) va en aumento (11,12).

La mayoría de métodos para hidroxilar las insaturaciones se basan en reacciones de oxidación fuerte con permanganato de potasio (KMnO_4), y con peróxido de hidrógeno, el cual requiere el uso de catalizadores como tetróxido de osmio (OsO_4) o Metil-trioxo-renio (Me-ReO_3). Sin embargo, estos métodos presentan inconvenientes, como altos costos del catalizador, separación de la mezcla de productos, toxicidad, entre otros. (13-21). Otra alternativa para hidroxilar las insaturaciones consiste en adicionar agua al epóxido obtenido previamente. El epóxido, normalmente, es obtenido por un método conocido como reacción de Prileschajew, en el cual se usan ácidos percarboxílicos producidos *in situ* a través de una reacción catalizada por ácidos minerales fuertes. El uso de estos ácidos conduce a problemas de corrosión; para solucionar estos problemas se puede utilizar un catalizador ácido heterogéneo.

La apertura del epóxido para la hidroxilación de alquenos puede ser catalizada por un ácido; la reacción es de tipo sustitución nucleofílica

bimolecular ($\text{S}_{\text{N}}2$). La catálisis ácida es especialmente importante si el nucleófilo es débil, tal como agua o un alcohol. En ausencia de un catalizador ácido, el grupo saliente debe ser un ión alcóxido (fuertemente básico), pero esta clase de reacciones no son muy benéficas para el medio ambiente. (1-2, 5, 22-30). El grupo saliente en esta sustitución nucleofílica es el oxígeno del epóxido con el par de electrones asociados al enlace, y el grupo entrante es el grupo hidroxilo (nucleófilo) proveniente de la molécula de agua. El mecanismo de esta reacción es similar al descrito por Rios *et al.* (31) para la adición de alcoholes a epóxidos.

Metiloleato (9-Octadecenoic acid, methyl ester), fue seleccionado como molécula modelo para la reacción de hidroxilación. Esta molécula (véase figura 1) es el principal componente de varios aceites vegetales (aceite de colza, palma, soya). En la figura 1 se visualiza la disposición de la cadena carbonada en el metiloleato; métodos computacionales determinan que el tamaño promedio de la molécula es de 10\AA , lo cual pone de manifiesto que para hidroxilar este compuesto se requieren catalizadores que brinden muy buena accesibilidad a esta molécula voluminosa.

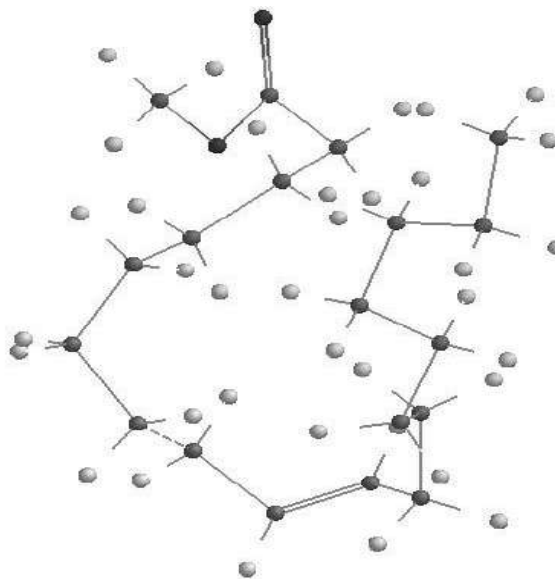


Figura 1. Simulación molecular metiléster de ácido oleico.

En este trabajo se reportan los resultados obtenidos en la hidroxilación de metiloleato (M.O.) mediante un proceso que tiene dos etapas: a) Producción del epóxido usando el método de Prileschajew, y b) Apertura del epóxido con agua. Para

ambas etapas se investigó el efecto del solvente y el uso de catalizadores ácidos heterogéneos meso- y macro-porosos de tipo resinas de poliestireno sulfonadas

EXPERIMENTAL

Las reacciones de hidroxilación se llevaron a cabo en balones de fondo redondo sumergido, en baños de aceite con control de temperatura agitando con barras de teflón magnéticas en forma de cruz. La mezcla de reacción se muestra en la tabla 1. Se procede a precalentar la resina y el solvente a la temperatura de reacción para mejorar el ensanchamiento de la resina. La reacción (temperatura 55°C, tiempo 24 horas) se llevó a cabo mezclando: metiloleato, ácido acético, solvente, resina y dosificando el peróxido de hidrógeno por goteo durante los primeros 10 minutos de reacción.

Tabla 1. Composición de la mezcla de reacción

	Cantidad
M.O. (gr)	4.5
Ácido acético (gr)	0.15
Resina (gr)	0.5
H ₂ O ₂ (mL) (0.5mL / 10min)	4
Metiloleato / solvente (g/g)	3.5

Temperatura: 55°C, (acetona = 50°C)
Tiempo de reacción: 24h

La preparación de una cantidad suficiente del glicol puro se realiza por reacción de metiloleato con la resina Dowex50X2 y tolueno como solvente; la muestra se rotoevapora para la eliminación de residuos de solvente, ácido acético, peróxido de hidrógeno y agua. La mezcla final de rotoevaporación es sometida a solubilización con ciclohexano y posterior enfriamiento; el compuesto de interés (glicol) presenta insolubilidad por la falta de polaridad del ciclohexano (no posee electrones π , tampoco grupos nucleofílicos), la mezcla insoluble, conformada posiblemente por los compuestos oxigenados (cetona, epóxido, glicol), se separa entonces por decantación, luego es lavada nuevamente con ciclohexano frío (sistema de embudo y papel de filtro) y posterior eliminación de ciclohexano por calentamiento (30°C) para luego ser llevada a análisis cromatográfico, espectroscopía infrarroja, y determinación de número de yodo y número de hidroxilo.

Las mezclas reaccionantes se analizan por cromatografía gaseosa en un equipo Agilent 6890N, usando la columna DB-WAX (60 m). Los productos puros se caracterizan mediante GC-Mass Spectrometry (Q-Mass 910), FT-IR (IR-Prestige, celdas de KBr).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Evaluación del solvente

Los solventes con constantes dieléctricas bajas (por ejemplo los no polares apróticos como el tolueno), no son formadores de enlaces de hidrógeno, por lo tanto no hay riesgo de reacciones alternas, peligro que se corre con solventes como la acetona, la cual es muy reactiva y en la fase de apertura del epóxido puede intervenir formando una nueva ramificación. Solventes con constantes dieléctricas altas disminuyen la energía de activación y dan estabilidad al complejo activado, se provocan fuerzas intermoleculares que estabilizan las cargas en dicho complejo orientando la reacción hacia un solo compuesto (19, 29-31). Las propiedades de los diferentes solventes se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Identificación de los solventes según sus propiedades

Solvente	Polaridad y Proticidad	Miscibilidad en agua	Constante dieléctrica
n-Hexano	No polar aprótico	Inmiscible	2.0
Tolueno	No polar aprótico	Parcialmente Miscible	33.9
Isopropanol	Polar prótico	Miscible	18.0
Acetona	Polar aprótico	Miscible	23.0
Acetonitrilo	Polar aprótico	Miscible	46.0

El metiloleato y el agua son inmiscibles; por lo tanto se toman tres fases en esta reacción de catálisis heterogénea (resina, fase acuosa y fase orgánica); la utilización de un solvente orgánico que permita el suministro de agua a la fase contenedora de la resina favorece la conversión, ya que en esta fase se encuentran el ácido acético (necesario para la producción *in situ* del ácido percarboxílico) y la resina encargada de la apertura del epóxido.

Al final de la reacción con cada uno de los solventes, se realiza por duplicado un análisis químico de número de yodo, indicador del número de dobles enlaces en cadenas olefínicas (véase tabla 3).

Tabla 3. Análisis químico de insaturación de mezclas de reacción

Catalizador Solvente	Número de Yodo*		
	Amberlyst15	Amberlite IR120	Dowex50X2
Acetona	10,98	12,81	9,45
Acetonitrilo	8,74	9,16	7,02
n-Hexano	17,01	21,09	10,44
Tolueno	11,25	14,42	17,40
Isopropanol	9,91	15,83	10,37
Metiloleato	79,80		

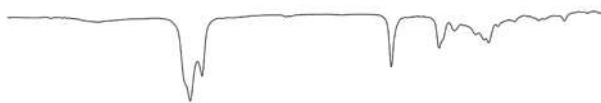
Pruebas por duplicado, coeficiente de variación <2%

La diferencia en la conversión se basa en la miscibilidad de los solventes y su constante dieléctrica así: los solventes con mayor constante dieléctrica (tolueno y acetonitrilo) deberían proporcionar reducciones similares en el número de yodo; sin embargo, la miscibilidad del acetonitrilo hace más efectiva la reacción de apertura del epóxido con agua.

Los solventes no polares apróticos presentan una menor conversión del doble enlace, lo que era de esperarse por la dificultad de retener agua para la reacción consecuente, o sea, la apertura del epóxido. La presencia de los grupos funcionales del compuesto de interés (9-Octadecenoic acid, methyl ester) se observan claramente en los análisis infrarrojos del producto puro, lavado con ciclohexano (Figura 2).

Se observan las bandas correspondientes a los grupos funcionales esperados, amplia banda del -OH (~3500 cm⁻¹) debido a los dos grupos funcionales adicionados. Se observa muy claramente que la banda característica del doble enlace C=C (~1650 cm⁻¹) desaparece.

La presencia de las bandas del grupo carbonilo (cetona) se verifica con el análisis de cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas.

**Figura 2:** Espectro infrarrojo del producto puro lavado con ciclohexano.

Los análisis de espectroscopía de masas muestran siempre tres productos comunes en las muestras lavadas con ciclohexano, glicol, epóxido y cetona (figura 3). La producción de glicol, cetona y epóxido se presentan en la evaluación del catalizador.

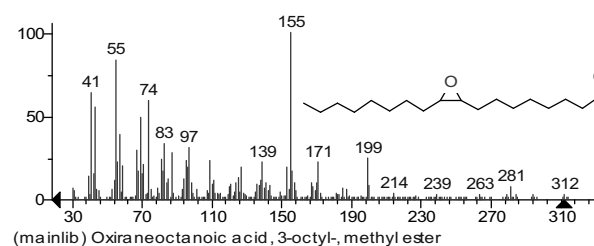
El programa de calentamiento establecido para la caracterización cromatográfica acoplada a espectroscopía de masas de muestras, es como sigue: temperatura inicial 110°C, por dos minutos, incremento de 8°C/min hasta 260°C y se mantiene durante 16 minutos más.

Todas las muestras analizadas por espectrometría de masas presentan glicol, cetona, epóxido e insaturaciones en diferentes proporciones (algunas con diferentes tiempos de retención, posiblemente justificado por su similitud en los grupos funcionales); sin embargo, las que presentan mayor cantidad de cetona son las muestras con solventes n-Hexano y Acetonitrilo.

(18.090 min):

Name: Oxiraneoctanoic acid, 3-octyl-, methyl ester

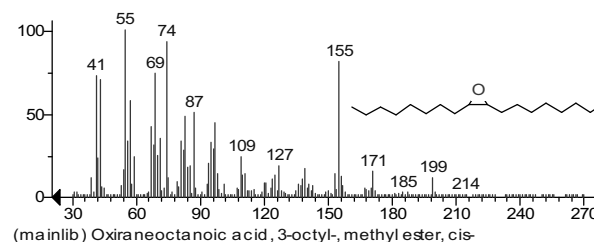
Formula: C19H36O3



(23.691 min):

Name: Oxiraneoctanoic acid, 3-octyl-, methyl ester, cis-

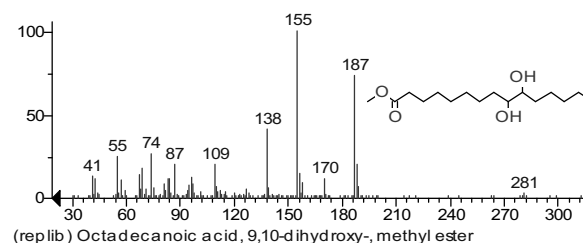
Formula: C19H36O3



(28.142 min):

Name: Octadecanoic acid, 9,10-dihydroxy-, methyl ester

Formula: C19H38O4



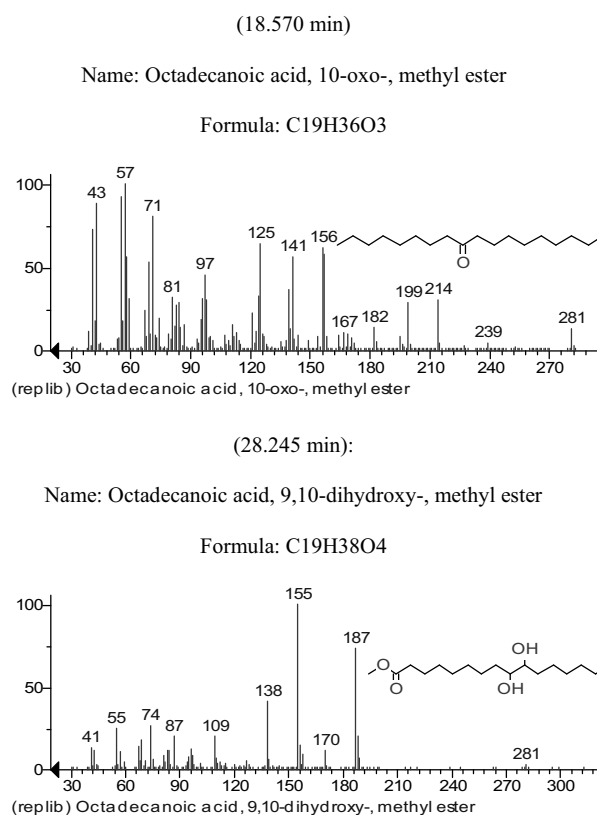


Figura 3. Productos de caracterización gc/ms

Evaluación del catalizador

Las propiedades fisicoquímicas de las resinas utilizadas se presentan en la tabla 4; la acidez de las resinas se determinó según procedimientos descritos para este tipo de análisis químico (32).

Los resultados de la hidroxilación con resinas muestran que la fortaleza ácida tiene un marcado efecto de en la reacción. Por ejemplo, al usar SAC13, que es un copolímero de tetrafluoroeteno + perfluoro-2-fluorosulfoniletoxy propilvinil éter sobre sílice, resulta evidente cuando se compara su valor TOF (Turn Over Frequency) con el de la

resina Amberlyst 15, que los catalizadores de mayor fortaleza ácida son más activos.

Específicamente, a las 24 horas de reacción la relación $(TOF)_{SAC13}/(TOF)_{Amb15}$ fue de 12,6; este valor es calculado a partir de la conversión obtenida bajo los mismos parámetros de reacción. Esta relación muestra que la resina SAC13 (mayor acidez Brönsted), es aproximadamente 13 veces más activa que la Amberlyst15 para la reacción de hidroxilación. La mayor fortaleza ácida del SAC13 se debe a la presencia de un átomo de flúor cerca al protón ácido del catalizador.

A pesar de que SAC13 mostró mayor actividad, se decidió continuar la investigación sólo con las resinas de poliestireno sulfonadas, pues mostraron buena actividad y son mucho más baratas que SAC13.

El nivel de entrecruzamiento de las resinas Dowex50X2, Amberlite IR120 y Amberlyst15, y sus diferentes propiedades físicas (área superficial y diámetro de poro), viene regido por la cantidad de DVB, tal como muestra la tabla 4. En presencia de medios polares, el ensanchamiento de la resina puede proporcionar una accesibilidad mayor a los sitios activos. A medida que aumenta el nivel de entrecruzamiento de la resina, o sea la cantidad de DVB, el ensanchamiento decrece.

Los resultados de la distribución de productos son relevantes, (a) la selectividad hacia el hidroxilo aumenta con la disminución del entrecruzamiento en las resinas, el glicol es producido por la adición de H₂O proveniente del peróxido de hidrógeno; teniendo en cuenta que las condiciones de reacción se determinaron para definir la ruta de oxidación alternativa mostrada en la figura 4, la oxidación total del metiloleato proporciona un producto no deseado, cetona, el cual es posible determinar por cromatografía. (b) la resina con 20% de DVB, aunque tiene el más alto nivel de entrecruzamiento,

Tabla 4. Características del catalizador.

Catalizador	Descripción	Composición química	Tipo de acidez	Acidez (meq H ⁺ /g)	Área superf. BET (m ² /g)	Porosidad	Diámetro de poro promedio meso-macro (Å)
Amberlyst15	Resina macroreticular	Copolímero estireno + 20% DVB	Brönsted	4,72	51	meso + macroporosa	400-800
Amberlite IR-120	Resina microreticular	Copolímero estireno + 8% DVB	Brönsted	4,50	Gel swells	meso + macroporosa	No aplica
DowexW50X2	Resina microreticular	Copolímero estireno + 2% DVB	Brönsted	4,30	Gel swells	meso + macroporosa	No aplica

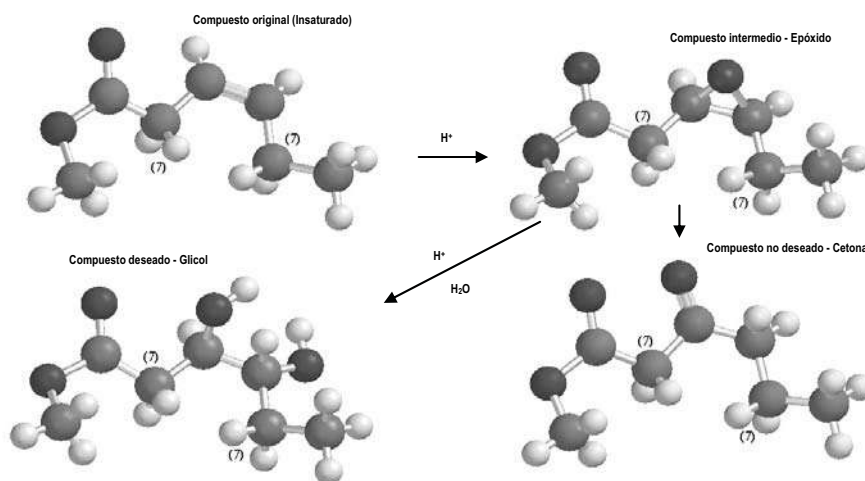
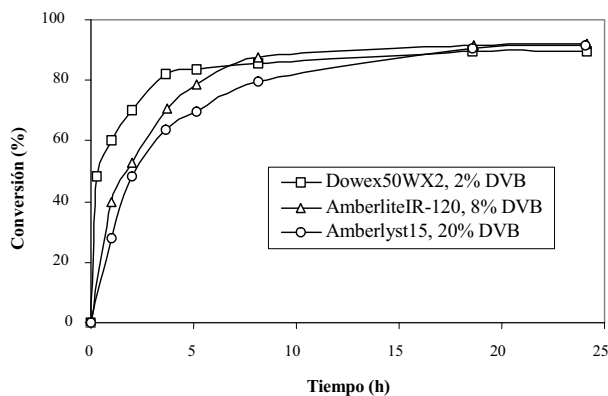


Figura 4. Esquema de productos para hidroxilación de metiloleato mediante catálisis ácida. Los números entre paréntesis indican átomos de carbono con la misma cantidad de sustituciones.

presenta muy alta selectividad hacia el glicol. Este resultado se atribuye a la forma macro-reticular de esta resina, la cual exhibe una extrema área superficial comparada con las resinas en forma de gel.

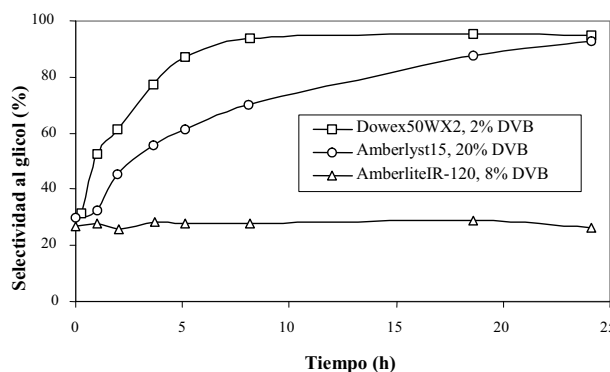
Los resultados de la hidroxilación del metiloleato se muestran en las figuras 5 y 6; tal como se esperaba, la disminución del nivel de entrecruzamiento en las resinas proporciona una mayor conversión, por que el ensanchamiento de la resina incrementa la accesibilidad a más sitios ácidos.

La cetona se produce por el arreglo del epóxido y es considerada un subproducto de reacción, casi siempre en menor cantidad que el glicol; por otro lado, el epóxido es considerado un producto intermedio. La selectividad hacia estos dos productos de reacción se muestra en las figuras 7 y 8.



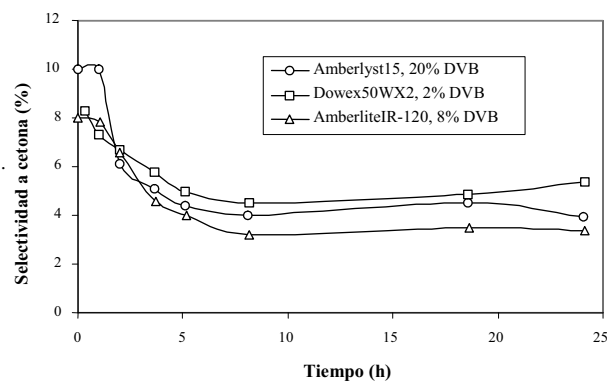
Condiciones de reacción: M.O./tolueno = 3,8 g/g, M.O./resina = 10 g/g, M.O./Ac. Acético = 2,4 mol/mol, H₂O₂/M.O. = 1,38 mol/mol, temperatura: 55°C, tiempo: 24 horas

Figura 5. Efecto del entrecruzamiento de la resina en la hidroxilación de metiloleato. (Conversión).



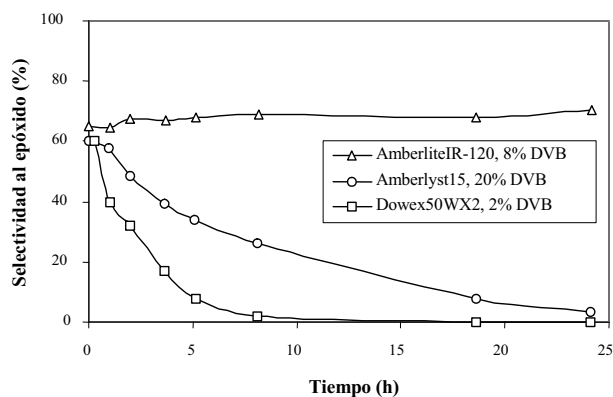
Condiciones de reacción: iguales a la figura 5.

Figura 6. Efecto del entrecruzamiento de la resina en la hidroxilación de metiloleato. (Selectividad hacia el Glicol).



Condiciones de reacción: iguales a la figura 5.

Figura 7. Efecto del entrecruzamiento de la resina en la hidroxilación de metiloleato. (Selectividad hacia la Cetona).



Condiciones de reacción: iguales a la figura 5.

Figura 8. Efecto del entrecruzamiento de la resina en la hidroxilación de metiloleato. (Selectividad al Epóxido).

CONCLUSIONES

Solventes apróticos con alta constante dieléctrica favorecen la hidroxilación (bandas amplias de $-OH$ en infrarrojo). Solventes con baja constante dieléctrica apróticos o apróticos favorecen la reactividad del doble enlace; sin embargo, presentan baja selectividad hacia los hidroxilos. La disminución en el número de dobles enlaces se favorece con el aumento de la constante dieléctrica en el solvente.

La formación de cetona es un interesante resultado, porque su formación a partir del epóxido, según muestra la figura 4, no ha sido reportada en investigaciones previas, quizás porque normalmente se asume que los subproductos de esta reacción son aquellos que resultan de la hidrólisis del anillo oxirano.

Los resultados indican que para la hidroxilación selectiva de aceites vegetales con ácidos percarboxílicos y catálisis ácida heterogénea, es decisivo maximizar el contacto del compuesto intermedio (epóxido) con los sitios ácidos, lo cual puede ser logrado con resinas ácidas con bajo nivel de entrecruzamiento (bajo porcentaje de DVB) o con alta área superficial.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo de la Universidad de Antioquia para la realización de esta investigación.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Wallace JG. Encyclopedia of chemical technology, 3ª ed. Nueva York: John Wiley & Sons (Eds) 9: 795-830
- Smith Jr. CR. Topics in lipid chemistry. 3ª ed. Nueva York, John Wiley & Sons (Eds): 89-124.
- Litchfield C. (1972) Analysis of triglycerides. New York: Academic Press (Ed) pp 355.
- USDA Foreign Agriculture Circular fop (1977) Washington D.C. pp 25-77
- Stirton AJ. a-Sulfo fatty acids and derivatives. Synthesis, properties, and use. J Am Oil Chem. Soc. 39. pp 490.
- Hill K. (2001) Fats and oils as oleochemical raw materials. J. Oleo Sci. 50 (5). pp 433-444.
- Hirsinger F. Bunzel F. (1996) Perspektiven nachwachsender Rohstoffe in der Chemie, VCH (Ed) Weinheim. pp 228-231.
- Bagby MO. Calson KD. (1989) Fats for the future: Chemical and biological conversion of soybean oils for industrial products. Chichester: Ellis Horwood Limited Press (Ed) pp 3101-3107.
- Naughton FC. Production, chemistry, and commercial applications of various chemicals from Castor oil. J Am Chem Soc. 51. pp 65-71.
- Palma de aceite. [Sitio en Internet]. Disponible en: <http://www.fedpalma.org/>. Consultado: oct. 24 de 2006.
- Burke SD. Danheiser RL. Handbook of reagents for organic synthesis: Oxidizing and reducing agents. Chichester: Wiley (Ed);1999 pp 402-410.
- Edwards. LD. (1940) The role of fats and fat materials in pharmaceutical and cosmetic preparations, J Amer Oil Chemists Soc. 17 (4). pp 19-29.
- Bagaria. SC, Lordi, NG. (1991) US Patent 5023108.
- Maerker G, Haerberer ET. Ault, WC. (1964) Acid-catalyzed conversion of epoxyesters to hydroxyesters. J Am Chem Soc. 41. pp 585-588.
- Bilyk A, Monroe HA, Saggese EJ Wrigley AN. Urethane foams from animal fats: VIII. Properties of foams from epoxidized tallow trimethylolpropane polyols J Am Chem Soc. 51 (4). pp 119-122.
- Luong TM, Schriftman H Swern D. (1967) Direct hydroxylation of fats and derivatives with a hydrogen peroxide tungstic acid system. J Amer Oil Chemists Soc. 44 (5). pp 316-320
- Herrmann WA, Fritz-Meyer-Weg DM, Kuchler JG, Weichselbaumer G, Fischer R. (1992) US Patent 5155247.
- Hignett RC, Thornton BR, Aneesuddin M. (1994) UK Patent Application GB 2278350A.
- Dahlhe B, Hellbardt S., Paetow M, Zech WH. (1995) Polyhydroxy fatty acids and their derivatives from plant oils. J Am Chem Soc. 72: 349-353.
- Machaca LF, Ramírez B. Epoxidación catalítica in situ de aceite vegetal. Boletín de la Sociedad Química del Perú. LXVI: 1-8
- Rios LA, Weckes P, Schuster H, Hoelderich WF. (2005) Mesoporous and amorphous Ti-silicas on the epoxidation of vegetable oils. J Cat. 232: 19-26.
- Camblor MA, Corma A, Esteve P, Martínez A, Valencia S. (1997) Epoxidation of unsaturated fatty esters over large-pore Ti-containing molecular sieves as catalysts: important role of the hydrophobic-hydrophilic properties of the molecular sieve. Chem. Commun. 795-796.
- Falbe J. (1975) Methodicum Chemicum, 5ª ed. Stuttgart: Thieme Verlag (Ed): 131-201
- Höllriegelskreuth (1981) Peroxygen compounds in organic synthesis: Epoxidation, Chapter 6, 11-17.
- Sharpless KB, Woodard SS, Finn M.G. (1983) On the mechanism of titanium-tartrate catalyzed asymmetric epoxidation. Pure Appl Chem. 55. pp 1823-1836.
- Bartok M, Lang KL, Patai S. (1980) The chemistry of ethers, crown ethers, hydroxyl groups and their sulfur analogues: Oxi-

- ranes. part 2, chapter 14, Nueva York: John Wiley & sons (Ed): pp 609-879
27. Plesnicar B, Trahanovsky NS. (1978) Oxidation with peroxy acids and other peroxides oxidation in organic chemistry, 5th part c, chapter 3. Nueva York: Academic Press: 211-294
 28. Lane S. and Burgess K. (2003) Metal-catalyzed epoxidations of alkenes with hydrogen peroxide. *Chem Rev.* 103 (7): pp 2457-2474
 29. Norman ROC., Coxon JM. (1993) Principles of organic synthesis, 3rd ed. London: Blackie, Chapman and Hall.
 30. Coxon JM, McDonald DQ. (1988) Diastereotopic selection of C2 hydrogens in the rearrangement of C1-substituted epoxides: An examination of styrene oxide. *Tetrahedron Lett.* 29(21): 2575-2576.
 31. Rios LA, Weckes P, Schuster H, Haussman H, Hoelderich WF. (2003) Modification and characterization of aluminosilicates used for nucleophilic addition of alcohols to epoxidized oils. *App Cat A: Gen.* 253: 487-497.
 32. Tanabe K. (1970) **Solid acids and bases.** Nueva York: Academic Press (Ed) Kodansha. 23.