

Uso de un Líquido Iónico como Catalizador para la Oxidación de Alcoholes Hidrofóbicos de Alto Peso Molecular

Nadia Guajardo, Jorge Santana y Carlos Carlesi

Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Escuela de Ingeniería Química, Avda. Brasil 2147, Valparaíso, Chile (e-mail: carlos.carlesi@ucv.cl)

Recibido May. 04, 2009; Aceptado May. 27, 2009; Versión Final recibida Jul. 23, 2009

Resumen

Se realizaron pruebas de oxidación del docosanol hacia su respectivo ácido en un reactor discontinuo, usando un líquido iónico como catalizador compuesto por el catión Aliquat[®]336 y el anión poliperoxometalato $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$. Los resultados obtenidos permiten inferir que solo el agua oxigenada puede ser utilizado efectivamente como agente oxidante y confirmando la efectiva transferencia del oxígeno activo entre las fases acuosa y orgánica, además se constató que el paso limitante de la reacción global corresponde a la conversión del docosanol hacia el intermedio reacción (aldehído) para la cual se estimó una constante cinética de $0,26 \text{ L mole}^{-1} \text{ h}^{-1}$ mientras que la cinética de la posterior oxidación hacia el ácido fue estimada en $1,3 \text{ L mole}^{-1} \text{ h}^{-1}$ (ambas a 90°C). Luego de 6 horas de reacción a 90°C fueron obtenidas conversiones máximas de 81% y selectividades de 55%, operando con una relación molar $H_2O_2/\text{alcohol}$ igual a 3 y relación másica alcohol/catalizador igual a 100.

Palabras clave: catálisis, docosanol, ácido docosanoico, líquido iónico, reacción bifásica

The Use of an Ionic Liquid Catalyst for the Oxidation of Hydrophobic High Molecular Weight Alcohols

Abstract

Catalytic batch oxidation runs of an hydrophobic high molecular weight alcohol (docosanol) to the acid were performed using a functionalized ionic liquid composed by an Aliquat[®]336 cation and a polyperoxometalate $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$ anion as a catalyst. The active oxygen is efficiently transferred by the catalyst from the aqueous to the alcoholic phase in accordance with an experimentally validated reaction scheme. Only the hydrogen peroxide was used effectively as an oxidant, giving an 81 % conversion and a 55% yield after 6 hours at 90°C , with a $H_2O_2/\text{alcohol}$ molar ratio that equal 3 and an alcohol/catalyst mass ratio that equal 100. The calculated kinetic constants, at 90°C , for the docosanol oxidation to the aldehyde intermediate and the further oxidation towards docosanoic acid were 0,26 and $1,3 \text{ L mole}^{-1} \text{ h}^{-1}$, respectively.

Keywords: catalysis; docosanol; docosanoic acid; Aliquat ionic liquid; biphasic reaction

INTRODUCCIÓN

El ácido docosanoico (DA) ($C_{22}H_{43}O_2H$) es un compuesto de apariencia cristalina y color blanco que por su gran capacidad humectante se usa en cosméticos, acondicionadores para el cabello y cremas (Coupland y Smith, 1989). Actualmente, este ácido se obtiene mediante extracción por solvente, desde la harina de la semilla de raps y de la piel del maní (Lee, 2008), donde un interesante potencial proceso productivo es la oxidación catalítica del docosanol (DOH) ($C_{22}H_{45}OH$). Este alcohol tiene origen tanto natural como sintético (Sasol página Web en línea, 2008) y viene usado actualmente como componente activo de cremas antivirales (herpes simple) (Pope et al., 1998) aprobadas por la Food and Drug Administration (FDA).

Las oxidaciones de alcoholes primarios son bastante comunes, y dependiendo del tipo de alcohol y agente oxidante a emplear, estos se pueden transformar en aldehídos o ácidos carboxílicos, por medio de reacciones de eliminación (de hidrogeno α) (Morrison y Boyd, 1998). En este campo, la investigación sobre la oxidación de alcoholes primarios de cadena larga ($>C16$) a ácidos carboxílicos es bastante menor respecto a la realizada para los de cadenas cortas (Venturello y Gambaro, 1991; Bortolini et al., 1986), específicamente, no existen estudios en lo que autores han podido constatar, sobre la oxidación de docosanol a ácido docosanoico. Solo fue posible evidenciar algunas investigaciones, acerca de los compuestos octadecanol (C18) y eicosanol (C20) (Bi et al., 2001; Kan et al., 2001; Hong et al., 2004), las cuales revelan que la reacción es posible realizarla catalíticamente en presencia de un reactivo oxidante y un agente de transferencia de fase en un medio bifásico (acuoso/orgánico).

El presente estudio tiene como objetivo analizar el comportamiento de la reacción de oxidación en un reactor discontinuo, evaluando conversión y selectividad, determinando la influencia de las condiciones operativas y sugiriendo además un esquema de reacción. Este estudio considera el uso de un líquido iónico funcionalizado, preparado a partir de un líquido iónico disponible en el comercio: Aliquat[®] 336 (Varislia et al., 2007; El-Nadi et al., 2009) como fuente del catión hidrofóbico el cual fue asociado a un anión metálico que actúa como catalizador (Giridhar et al., 2006; Mikkola et al., 2006). En este caso el anión metálico ($\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$) el cual reemplaza al cloro en la molécula original del Aliquat[®] 336, es un heteropoliácido (HPA), el cual es un compuesto altamente ácido utilizado principalmente en reacciones de oxidación y epoxidación de olefinas (Gokavi et al., 2004; Grzona et al., 2005; Misono, 2009).

Los HPA más comunes son los que poseen la forma Keggin $[XM_{12}O_{40}]^{4-}$, Lacunary $[XM_{11}O_{39}]^{8-}$ o Dawson $[XM_{18}O_{62}]^{6-}$ (Zuwei et al., 2001; Choi et al., 2002; Misono et al., 2000; Venturello y D'Aloisio 1988). El HPA considerado en este estudio pertenece al grupo de los polyoxometalates en donde el heteropolyanion tiene la formula general: $[X_nM_xO_m]^{n-}$. Su unidad básica es formada por un grupo M-O ($M = Mo^{+6}, W^{+6}, V^{+5}$) formando una estructura octaédrica enlazada a un átomo central X (Si^{+4}, P^{+4} entre otros cationes alto valentes).

EXPERIMENTAL

Materiales y métodos

Se usaron los reactivos en la forma como fueron recibidos desde los fabricantes, estos fueron: sulfato de sodio de Scharlau (código SO0665); ácido fosfórico, diclorometano y peróxido de hidrogeno de Merck (códigos 815058, 106051 y 386790 respectivamente); docosanol (95%) de Sasol, tungstato bihidratado de sodio ($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$), cloruro de metiltricaprilamonio ($\{C_8H_{17}\}_3CH_3N^+ Cl^-$) (Aliquat 336), ácido fosfotungstico (PTA) ($H_3PW_{12}O_{40}$), ácido tungstosilícico ($H_4SiW_{12}O_{40}$) de Sigma, y tetrabutilamonio hexafluorofosfato (TBA), ácido docosanoico (98%) de Aldrich. Las pruebas de oxidación fueron realizadas usando un reactor termostático (Ika Eurostar, de volumen máximo 2 litros) con agitación mecánica modulada y reflujo de los vapores. El reactor se cargo primero con el sustrato (docosanol), luego con la solución acuosa que contiene el catalizador y por último se agregó el oxidante al sistema bifásico formado. El volumen efectivo fue de 500 ml. Se extrajeron muestras regularmente para análisis realizado mediante cromatografía gaseosa (GC HP 6890) con el fin de identificar los productos de oxidación.

La conversión molar (C) y el selectividad (Y) fueron calculados usando las expresiones 1 y 2 respectivamente (en porcentajes).

$$C = 100 * \frac{n_{DOH(i)} - n_{DOH(t)}}{n_{DOH(i)}} \quad (1)$$

$$Y = 100 * \frac{n_{DA(t)}}{n_{DOH(i)}} \quad (2)$$

Donde $n_{DOH(t)}$, $n_{DOH(i)}$ y $n_{DA(t)}$ representan respectivamente los moles de docosanol medidos durante la reacción a tiempo t , los moles iniciales de docosanol y los moles de ácido docosanoico determinados a tiempo t .

Al final de cada prueba el catalizador es recuperado por destilación (por fondo) gracias a la gran diferencia de presión de vapor del líquido iónico respecto a tanto reactivos como productos de la reacción.

Selección del agente oxidante

Pruebas exploratorias realizadas consideraron el uso de diferentes oxidantes compuestos por metales alcalinos usados en presencia de Aliquat® 336, en un rango de temperatura entre 60 a 120°C. Se obtuvieron conversiones pobres usando $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ y NaIO_4 (< 10%); mientras que usando KMnO_4 se obtuvieron conversiones superiores al 97% pero con baja selectividad (~10%), en este último caso el producto de oxidación fue compuesto por una mezcla de ácido, ésteres y aldehídos.

Paralelamente se realizó un estudio electroquímico, mediante voltametría cíclica (usando platino como electrodo de trabajo), respecto al potencial de oxidación del docosanol, estudio que reveló que la oxidación contempla la formación de un intermedio de reacción (docosanal) en un potencial cercano a 1,7 Volt (V_s NHE). Este alto potencial necesario para la reacción explica, en parte, los pobres resultados obtenidos con los oxidantes antes mencionados, y lleva a la selección del par peróxido de hidrogeno/agua (1,77V). Por otra parte, el carácter no ionizable del peróxido de hidrogeno justifica el uso del anión polyperoxometalato, específicamente el peroxotungstofosfato $\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$, el cual actúa como un agente de transferencia del oxígeno activo en la oxigenación del compuesto orgánico (Alizadeh y Tayebbe, 2005). Este anión catalizador es combinado con el reactivo Aliquat® 336 con el fin de formar un nuevo líquido iónico: peroxotungstenofosfato de amonio cuaternario ($Q_3^+PW^{-3}$) = $\{(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{CH}_3\text{N}\}_3^+ \{\text{PO}_4 [\text{W}(\text{O})(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$.

Preparación del catalizador

El líquido iónico $Q_3^+PW^{-3}$ fue preparado reemplazando el anión cloruro por el peroxotungstofosfato, de acuerdo al procedimiento descrito por Venturello y D'Aloisio (1998): Se diluyó 90 g de precursor de tungsteno ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en 252 ml de solución de peróxido de hidrogeno (8%) formando una suspensión. Esta suspensión fue calentada hasta 60°C y agitada hasta observar la transición en el color desde un pálido amarillo a blanco, transición relacionada a la reacción de oxidación. La solución fue enfriada y filtrada y luego al sólido obtenidos se le agregaron 22.23 ml de una solución de H_3PO_4 (40%), completando un volumen de 1080 ml con agua destilada. A esta solución se agregó lentamente una solución compuesta por 75.3 g de Aliquat 336 disueltos en 440 ml de diclorometano, agitando vigorosamente durante 15 minutos. Luego se dejó reposar hasta obtener la separación de fases. La fase orgánica, que contiene el $Q_3^+PW^{-3}$, fue secada sobre sulfato de sodio y el solvente (diclorometano) fue retirado mediante destilación molecular a 55°C (KDL5 UIC distillation unit). El sólido resultante fue caracterizado mediante espectroscopia FT-IR (Perkin Elmer - Spectrum One).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización del catalizador

El espectro FT-IR es mostrado en Figura 1. En esta figura se pueden distinguir las energías de vibración esperadas para el catalizador $Q_3^+PW^{-3}$. Los principales picos de absorción son correspondientes a: 889,67 cm^{-1} a la vibración de los enlaces (W-O-W); la curva que forman los valores de 1074,84 y 1040,77 cm^{-1} a los enlaces (P-O); 852,46 cm^{-1} que pertenece al enlace (O-O) y 940 cm^{-1} que corresponde a la vibración del enlace (W-O) (Alizadeh y Tayebbe, 2005; Aubry et al., 1991; Wang et al., 2004).

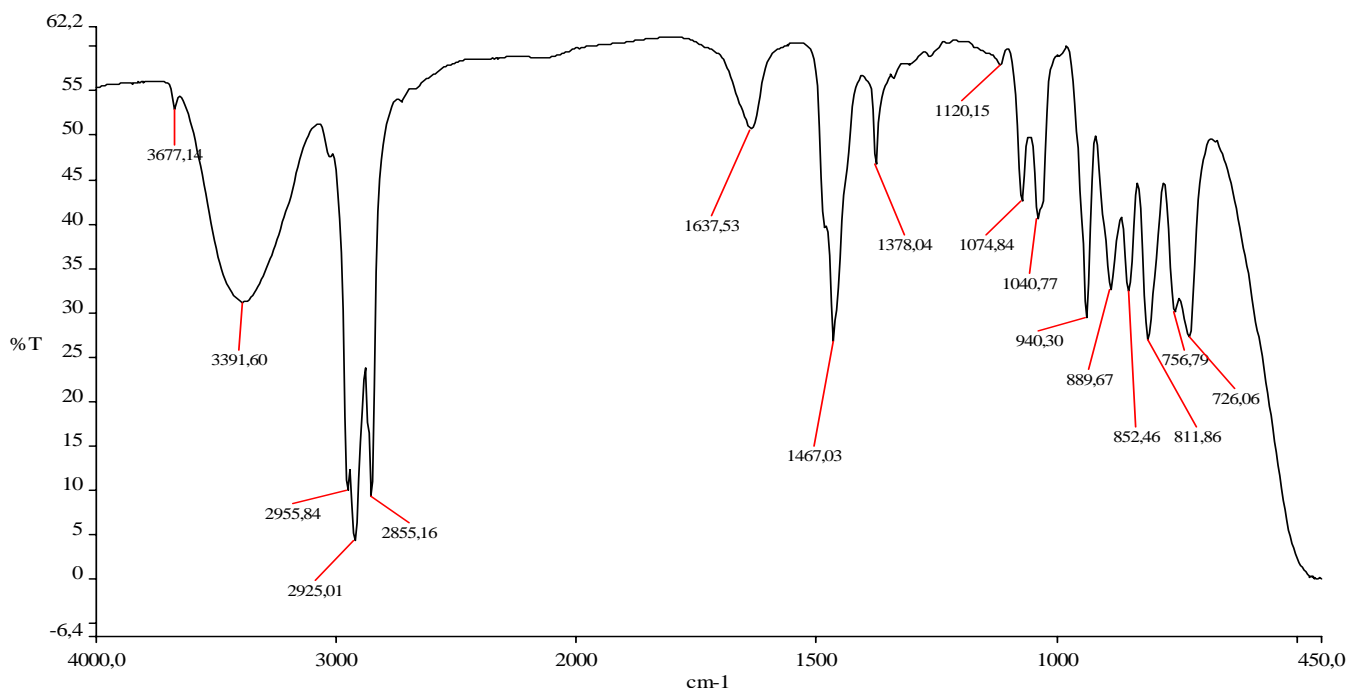


Fig. 1: espectro FT-IR del catalizador preparado (peroxotungstenofosfato de amonio cuaternario). Máximos identificados, de izquierda a derecha (en longitud de onda cm^{-1}):

Pruebas en reactor discontinuo

Las variables controladas en las pruebas fueron: la temperatura de reacción, la relación másica alcohol/ catalizador $Q_3^+PW^{-3}$ y la relación molar H_2O_2 /alcohol. En figura 2 son mostradas la conversión y la selectividad para las pruebas realizadas a 120°C.

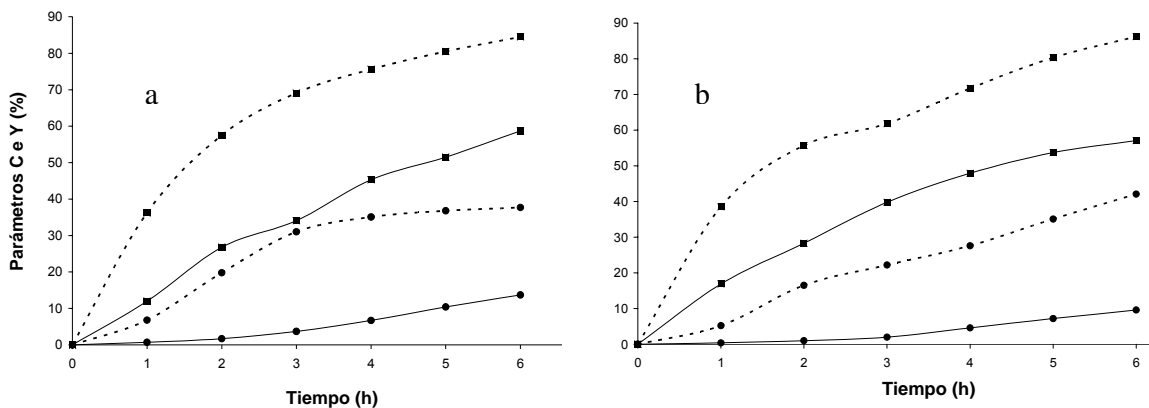


Fig. 2: Resultados para la oxidación del docosanol a 120°C. (■) conversión (%); (●) selectividad (%); relación en masa alcohol/ catalizador = (a): 100 y (b): 21; relación molar H_2O_2 /alcohol = 1 (curva continua) y 3 (curva punteada).

Estos resultados muestran que la relación entre la cantidad de catalizador y el sustrato alcohólico no tiene un efecto proporcional en el avance de la reacción. Esto último debido probablemente a la rápida regeneración del catalizador, por otra parte el contenido relativo del oxidante (H₂O₂) presenta un marcado efecto en el avance de la reacción.

Las pruebas realizadas a 90°C (Figura 3a, 3b y 3c) muestran que la conversión decrece respecto al caso anterior, sin embargo, se observa un importante aumento en la selectividad.

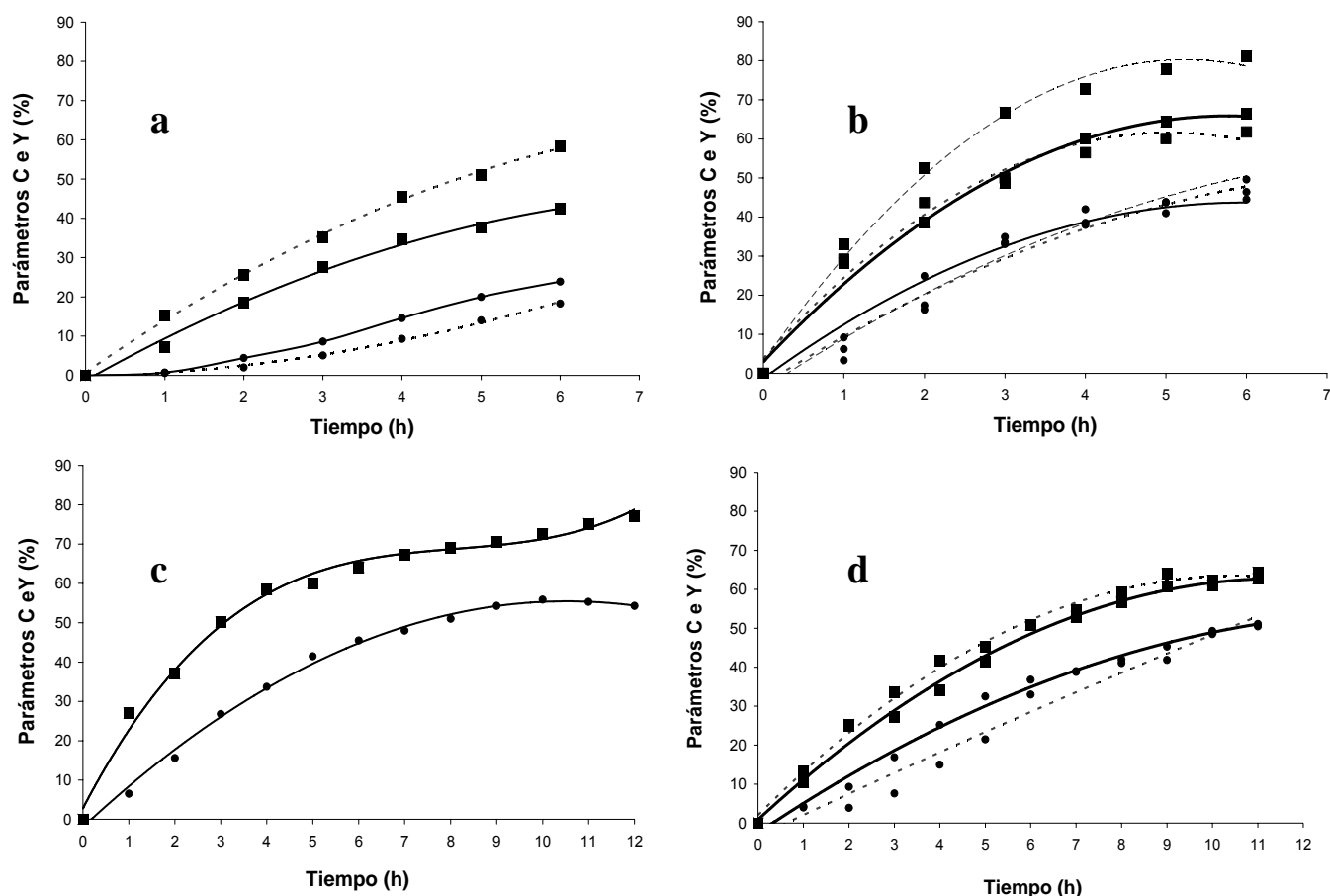


Fig. 3: Resultados para la oxidación del docosanol: (■) conversión (%); (●) selectividad (%), a 90°C (a, b y c) donde la relación molar H₂O₂/alcohol = (a):1, (b):3 y (c):6; relación en masa alcohol/ catalizador = 21 (curva punteada), 100 (curva continua); 300 (curva a trazos). Las curvas en 3.d corresponden a 75°C; relación en masa alcohol/ catalizador = 100 y relación molar H₂O₂/alcohol = 3 (curva continua) y 6 (curva punteada).

En este caso (a 90°C) la relación másica óptima alcohol/ $Q_3^+PW^{-3}$ fue de 100, esto comparando, en términos de selectividad, diferentes resultados obtenidos con diferentes relaciones iniciales alcohol/ $Q_3^+PW^{-3}$. Por su parte, la relación molar óptima H₂O₂/alcohol determinada fue cercana a 3. Se pudo observar además que una adición lenta del peróxido provoca un mejoramiento en la selectividad con respecto a cargar el reactor con la relación másica deseada desde el inicio, esto manteniendo todas las otras variables inalteradas. La selectividad es mantenida a menores temperaturas pero con una disminución considerable de la conversión como mostrado en Figura 3d para 75°C.

Mecanismo de reacción

En figura 4 se presenta un esquema de reacción química propuesto, compuesto por una serie de reacciones elementales bi-moleculares, en donde las constantes cinéticas para cada paso son representadas por el término (k^i).

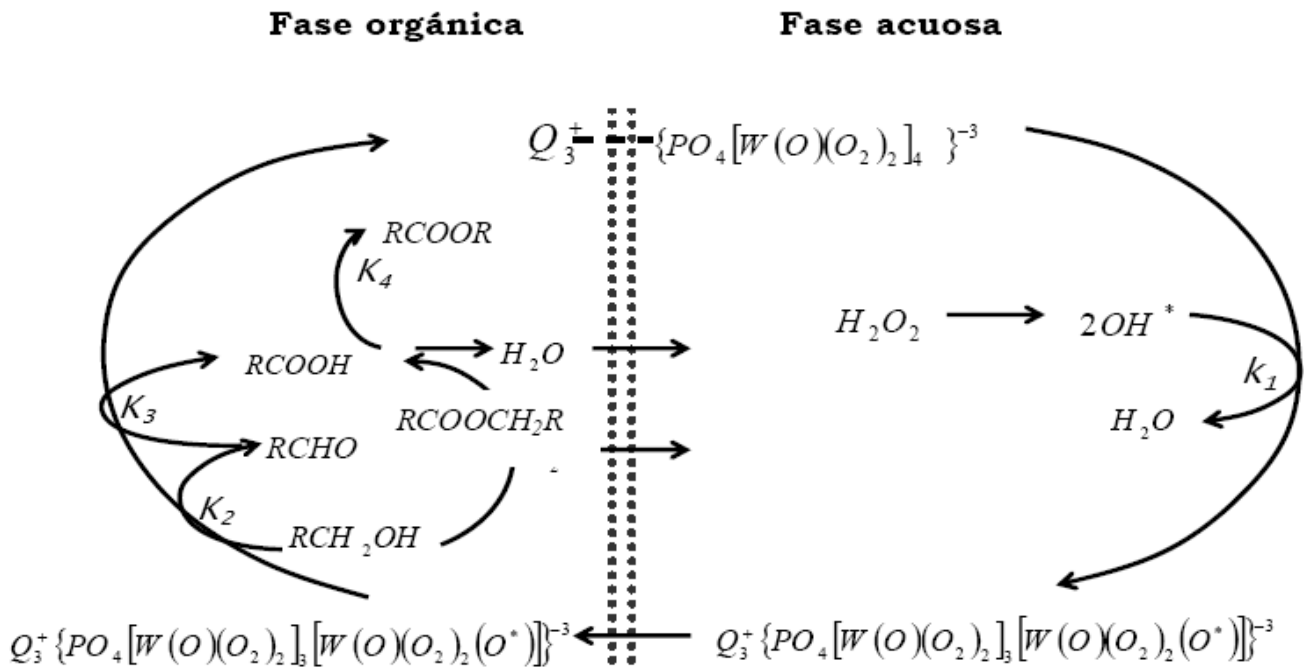


Fig. 4: mecanismo de reacción propuesto para la reacción de oxidación del docosanol catalizada por líquido iónico.

La velocidad de reacción para cada componente (r_i) es representado en forma general por la ecuación 3.

$$r_i = \frac{dC_i}{dt} = \sum_{j=1}^n \vartheta_i^j r^j \tag{3}$$

Donde ϑ_i^j representa el coeficiente estequiométrico del componente i en la reacción j . Los valores asignados (i) para cada una de las moléculas consideradas en las diferentes reacciones (j) consideradas son: 1 para el catalizador ($Q_3^+PW^{-3}$), 2 para el radical hidroxilo (OH^*), 3 para el catalizador en su forma oxidada ($Q_3^+PW_2^-PW^-O^*$), 4 para el alcohol, 5 para el aldehído, 6 para el ácido y 7 para el éster.

Considerando las reacciones no reversibles y que las velocidades de los eventuales intermedios de reacción son elevadas (pseudo-equilibrio), la cinética resultante es compuesta por los términos descritos en la ecuaciones 4 a 8 (todo a 90°C).

$$r_1 = -k_1 C_2 C_1 \tag{4}$$

$$r_4 = -k_2 C_3 C_4 - k_3 C_4 C_6 \tag{5}$$

$$r_5 = k_2 C_3 C_4 - k_3 C_3 C_5 \tag{6}$$

$$r_6 = k_3 C_3 C_5 - k_4 C_6 C_4 \tag{7}$$

$$r_7 = k_4 C_6 C_4 \tag{8}$$

Asumiendo que la disociación del peróxido de hidrógeno (k_1) es una reacción muy rápida (por ende la concentraciones C_1 y C_2 no son parte de la cinética global), el sistema de ecuación se resolvió usando

el sistema para ecuaciones diferenciales ordinarias del software MathCad Professional 7, los resultados obtenidos fueron ajustados a los datos experimentales como mostrado en la Figura 5, desde la cual es posible observar que el modelo es validado.

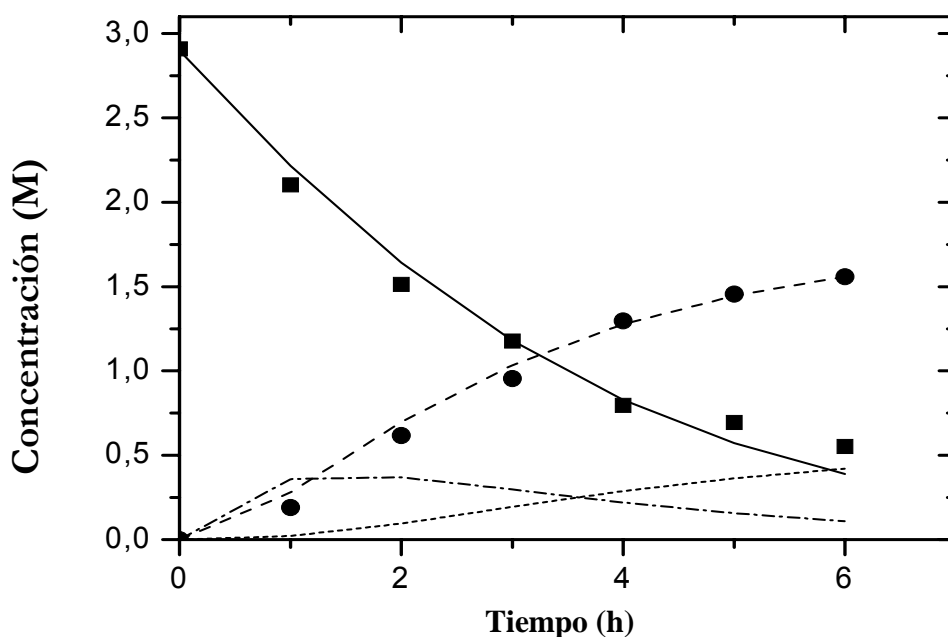


Fig. 5: Ajuste de los resultados experimentales al modelo cinético. Datos de pruebas a 90°C, relación en masa entre alcohol/ catalizador = 100 al inicio; relación molar H₂O₂/alcohol = 3. La solución de H₂O₂ (50% en peso) fue agregada con un flujo de 27 cm³ h⁻¹. Datos experimentales: (■) docosanol, (●) ácido docosanoico; modelo: docosanol (curva continua), ácido docosanoico (curva a trazos); aldehído (curva a trazos y puntos); éster (curva de puntos)

Las constantes cinéticas determinadas fueron (en L mole⁻¹ h⁻¹): $k_2 = 0.26$; $k_3 = 1.3$ y $k_4 = 0,081$ a 90°C. De estos valores es posible observar que el paso oxidativo de aldehído a ácido docosanoico es relativamente rápido, mientras que el paso de alcohol hacia aldehído sería el paso limitante de la cinética global. Si bien la determinación de tres parámetros a partir de un número reducido de puntos mediante un ajuste no-lineal no otorga un alto grado de confianza, los obtenidos validan el modelo propuesto e indican comparativamente cual es la etapa limitante dentro del mecanismo de reacción.

CONCLUSIONES

Se estudio la reacción de oxidación del docosanol hacia ácido docosanoico en un reactor *discontinuo*, identificando un apropiado agente oxidante y el catalizador para esta reacción bifásica.

El alto potencial de oxidación necesario, determinado mediante voltametría cíclica, condujo a la selección del peróxido de hidrógeno como oxidante necesitando además el anión polyperoxometalato $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$ como agente de transferencia de oxígeno desde la fase acuosa a la orgánica. Este catalizador fue incorporado al medio de reacción en forma asociada con el catión tricaprilmetilamonio (catión Aliquat[®] 336) formando un líquido iónico funcionalizado.

La buena estabilidad del líquido iónico frente al ambiente altamente oxidante permite el eficiente transcurso de la reacción sin pérdida significativa de la actividad catalítica. Se obtuvo una conversión máxima a 90°C, de un 81 % con selectividades máximas de un 55% luego de 6 horas, operando con una relación molar H₂O₂/alcohol igual a 3 y relación másica [alcohol/ catalizador $Q_3^+PW^{-3}$] igual a 100 agregando el catalizador lentamente durante el transcurso de la reacción.

Ajustando los valores experimentales al esquema de reacción propuesto se evidencia que la etapa intermedia de oxidación del alcohol a aldehído es el paso controlante de la velocidad global de reacción.

AGRADECIMIENTOS

A los fondos otorgados al proyecto grupal de la Escuela de Ingeniería Química por parte de la dirección de investigación (dii) de la Pontificia Universidad Católica de Valparaíso (Chile) igualmente N. Guajardo agradece a la dii por la beca para la realización de su magíster.

REFERENCIAS

Alizadeh M. H. y R. Tayebee, *Catalytic Oxidation of Aniline by Aqueous Hydrogen Peroxide in the Presence of Some Heteropolyoxometalates*, J. Braz. Chem. Soc.: 16(1), 108-111(2005).

Aubry C. y otros siete autores; *Reinvestigation of epoxidation using tungsten-based precursors and hydrogen-peroxide in a biphasic medium*, Inorg. Chem.: 30(23) 4409-4415(1991).

Bi Y.L., M.J. Zhou y K.J. Zhen; *Oxidation of Long Chain Primary Alcohols to Acids over the Quaternary Ammonium Peroxotungstosulfate Catalyst System*, React. Kinet. Catal. Lett.: 72(1), 73-82 (2001).

Bortolini O., V. Conte, F. Di Furia y G. Modena; *Metal catalysis in oxidation by peroxides. Part 25. Molybdenum- and tungsten-catalyzed oxidations of alcohols by diluted hydrogen peroxide under phase-transfer conditions*, J. Org. Chem.: 51(14), 2661-2663 (1986).

Choi S., H. Lee, H. Kim y W. Nam; *Epoxidation of olefins by cobalt-containing polyoxotungstate and potassium monopersulfate in aqueous solution*, Bull. Korean Chem. Soc. 23(7), 1039-1041 (2002).

Coupland K. y P.J. Smith; European Patent EP0327379 (1989).

El-Nadi Y.A., N.S. Awwad y A.A. Nayl; *A comparative study of vanadium extraction by Aliquat-336 from acidic and alkaline media with application to spent catalyst*, Int. J. Miner. Process: 90,115-120 (2009).

Giridhar P., K.A. Venkatesan, T.G. Srinivasan y P.R. Vasudeva Rao; *Extraction of fission palladium by Aliquat 336 and electrochemical studies on direct recovery from ionic liquid phase*, Hydrometallurgy: 81(1), 30-39 (2006).

Gokavi G.S., S.B. Halligudi y S.P. Maradur; *Oxidation of Aliphatic and Benzylic Alcohols by Oxone[®], Catalysed by 12-Tungstocobaltate (II)*, Catal. Lett.: 96(3-4), 165-167(2004).

Grzona L., y otros cuatro autores, *Deactivation of H3PW12O40/TiO2 catalyst used in the production of camphene*, React. Kinet. Catal. Lett.: 84(1), 199-204 (2005).

Hong Z., y otros cuatro autores; *Selective oxidation of octadecan-1-ol to octadecanoic acid over Co₃O₄/SiO₂ catalysts*, React. Kinet. Catal. Lett.: 81(1), 13-20 (2004).

Kan Q.B., y otros cuatro autores; *Catalytic oxidation of α -eicosanol into eicosanoic acid in the presence of Ti-MCM-41 or active component supported Ti-MCM-41 catalysts*, Microporous and Mesoporous Materials: 44-45, 609-617 (2001).

Lee J.; [en línea] <http://www.hbci.com/~wenonah/new/pnutskin.htm> (2008). Acceso: 30 July 2008.

Sasol web page [en línea] http://www.sasolos.com/products/pdf/raw_materialscosmetics.pdf. Acceso: 28 July 2008.

- Mikkola J., P. Virtanen y R. Sjöholm; *Aliquat 336[®]—a versatile and affordable cation source for an entirely new family of hydrophobic ionic liquids*, *Green chem.*: 8, 250-255 (2006).
- Misono M.; *Recent progress in the practical applications of heteropolyacid and perovskite catalysts: Catalytic technology for the sustainable society*, *Catalysis Today*: 144, 285-291 (2009).
- Misono M., I. Ono, G. Koyano y A. Aoshima; *Heteropolyacids. Versatile green catalysts usable in a variety of reaction media*, *Pure Appl.Chem.*: 72(7), 1305-1311 (2000).
- Morrison R.T. y R.N. Boyd; *Organic Chemistry*, 621-623, Pearson education, Massachussets, USA (1998).
- Pope L. y otros seis autores; *The anti-herpes simplex virus activity of n-docosanol includes inhibition of the viral entry process*, *Antiviral Research*: 40(1), 85-94 (1998).
- Varisla D., T. Dogua y G. Dogub; *Ethylene and diethyl-ether production by dehydration reaction of ethanol over different heteropolyacid catalysts*, *Chem. Eng. Sci.*: 62, 5349-5352 (2007).
- Venturello C. y R. D'Aloisio; *Quaternary Ammonium Tetrakis (diperoxotungsto)phosphates(3-) as a New Class of Catalysts for Efficient Alkene Epoxidation with Hydrogen Peroxide*, *J. Org. Chem.*: 53 1553-1557 (1998).
- Venturello C. y M. Gambaro; *Selective oxidation of alcohols and aldehydes with hydrogen peroxide catalyzed by methyltrioctylammonium tetrakis (oxodiperoxotungsto) phosphate(3-) under two-phase conditions*, *J. Org. Chem.*: 56(20) 5924-5931 (1991).
- Wang M.L., T.H. Huang y W.T. Wu; *Kinetic study of the phase transfer catalytic epoxidation of dicyclopentadiene in a two-phase medium*, *Chem. Eng. Comm.*: 191(1), 27-46, (2004).
- Zuwei X., Z. Ning, S. Yu y L. Kunlan; *Reaction-Controlled Phase-Transfer Catalysis for Propylene Epoxidation to Propylene Oxide*, *Science*: 292(5519), 1139-1141 (2001).