

ZEOLITAS NaY INTERCAMBIADAS CON METALES DE TRANSICIÓN (Fe²⁺, Co²⁺, Mo²⁺ y Mn²⁺) COMO CATALIZADORES PARA LA OXIDACIÓN DE LIMONENO

*Nubia Quiroz Prada, Elena E. Stashenko, Edgar A. Páez y Jairo René Martínez**

Recibido: Septiembre 29/98 – Aprobado: Abril 19/99

Keywords. Limonene oxidation, zeolites, faujasites, carvone, limonene epoxides.

RESUMEN

Se obtuvieron zeolitas NaMY (M= Fe²⁺, Co²⁺, Mn²⁺, Mo²⁺) y NaCoMoY, las cuales fueron caracterizadas por espectrometría de absorción atómica, difracción de rayos X y análisis termogravimétrico. Estas zeolitas se ensayaron como catalizadores en la oxidación de R-(+)-limoneno por oxígeno molecular y yodosilbenceno. El análisis por cromatografía de gases de alta resolución reveló que los principales productos de oxidación fueron los 1,2-epóxilimonenos, en relación molar cis/trans = 2. Otros productos mayoritarios fueron la carvona y los isómeros geométricos del carveol, en relación cis/trans = 0.5. Como resultado del intercambio iónico, se obtuvieron concentraciones de alrededor de un ión de Fe²⁺, Mn²⁺, Co²⁺ o Mo²⁺ por celda unitaria en las zeolitas NaMY. Estas zeolitas exhibieron activi-

dad catalítica en la oxidación del limoneno. Los iones Co²⁺ y Fe²⁺ mostraron la mayor actividad. Las zeolitas NaCoMoY también fueron buenos catalizadores de esta oxidación, pero no se observaron efectos significativos de cooperación entre los dos metales.

ABSTRACT

Zeolites NaMY (M= Fe²⁺, Co²⁺, Mn²⁺, Mo²⁺) and NaCoMoY were obtained by ion exchange and were characterized by atomic absorption spectrometry, X-ray diffraction and thermogravimetric analysis. These zeolites were tested as catalysts in the oxidation of R-(+)-limonene by molecular oxygen and iodosobenzene. Chromatographic analysis revealed that the main oxidation products were the 1,2-limonene epoxides, with cis/trans molar ratio = 2. Other products were carvone and the geometric isomers of carveol, with cis/trans ratio = 0.5. As a result of the ion exchange, the NaMY zeolites contained about one Fe²⁺, Mn²⁺, Co²⁺ or

* Laboratorio de Fitoquímica y Cromatografía, Escuela de Química, Universidad Industrial de Santander, A.A. 678, Bucaramanga, Colombia.
E-mail: rene@tucan.uis.edu.co; Fax: 57 7 6456737.

Mo^{2+} ion per unit cell. These zeolites were active as catalysts in the oxidation of limonene. Co^{2+} and Fe^{2+} showed the largest activity. Zeolites NaCoMoY were good catalysts as well, but no significant cooperative effects were observed between the two metals.

INTRODUCCIÓN

El limoneno es el principal constituyente de los aceites esenciales de los frutos cítricos. Entre sus crecientes aplicaciones figura la de material de partida para la producción de terpenoides de mayor valor agregado, tales como la S-carvona y el α -terpineol (1,2). Un proceso industrial para convertir R-limoneno en S-carvona consiste en una oxidación en la que participan reactivos químicos tóxicos tales como el cloruro nitroso, la piridina y el diclorometano (3). Debido a la necesidad de reducir el impacto ambiental de la industria química, en las últimas décadas se ha intensificado la búsqueda de nuevos catalizadores de procesos oxidativos que permitan un menor uso de solventes y reactivos y reduzcan la cantidad de desechos generados (4,5). Las zeolitas han presentado buenos resultados como catalizadores de procesos de oxidación, debido a su gran actividad, selectividad de forma y tamaño y a las condiciones especiales que para el rompimiento y formación de enlaces ofrece el fuerte campo electrostático intrazeolítico (6). Si se realiza en ellas un intercambio iónico, se puede obtener una selectividad adicional por atracciones o repulsiones electrostáticas y por las propiedades de coordinación del catión metálico introducido en la zeolita (7). En este

trabajo se prepararon zeolitas Y intercambiadas con Fe^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , o Mo^{2+} , así como con Co^{2+} y Mo^{2+} simultáneamente. Estos materiales se ensayaron luego como catalizadores en la oxidación de R-limoneno por oxígeno molecular o por yodosilbenceno, a 50°C y temperatura ambiente, respectivamente. La composición de la mezcla de productos se analizó por cromatografía de gases de alta resolución con detección por ionización en llama (FID) y por espectrometría de masas.

PARTE EXPERIMENTAL

El material de partida para los catalizadores zeolíticos fue la zeolita NaY (Aldrich), con una relación Si/Al = 2.47 según nuestra caracterización por espectroscopía de absorción atómica (Perkin Elmer 372). Las reacciones de sustitución iónica siguieron procedimientos ya establecidos y validados para el intercambio catiónico en zeolitas (4, 8-10). Se realizaron a temperatura ambiente (25°C), con agitación permanente durante 48 horas, utilizando soluciones acuosas de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, o $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ como fuentes de metal. Luego del intercambio los sólidos (1 g) se lavaron con 10 porciones de 100 mL de agua desionizada y se secaron en una estufa a 100°C. El catalizador de molibdeno se preparó haciendo reaccionar zeolita NaY con una solución acuosa de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en un rotoevaporador durante 3 horas, a 36°C, secando después durante 12 horas a 200°C y, finalmente, calcinando por 5 horas a 550°C. El catalizador NaCoMoY se preparó disolviendo simultáneamente las sales de Mo y Co en una

suspensión de NaY en agua destilada, agitando la mezcla en rotoevaporador durante 3 horas; con calcinación posterior de la zeolita a 550°C. Se obtuvieron por este método los catalizadores denominados NaCoMoY(1) y NaCoMoY(2), los cuales difieren en su contenido de Co^{2+} y Mo^{2+} . En la caracterización de los catalizadores intercambiados se utilizó la técnica de difracción de rayos X (Rigaku DB-III), la cual mostró que las zeolitas intercambiadas mantuvieron su cristalinidad. El contenido de metal en cada zeolita intercambiada se determinó por espectroscopía de absorción atómica.

Los catalizadores se sometieron a un proceso de deshidratación térmica (150°C, 0.01 mmHg, 14 h) y posteriormente se evaluaron en la oxidación del R-limoneno en un proceso por cochadas, empleando O_2 o yodosilbenceno como donores de oxígeno. En las reacciones con O_2 , se burbujeó el gas (30 cm^3/min) a través de una suspensión de 100 mg de catalizador en 3 mL de limoneno y 0.2 mL de butanal, a 50°C por 6 horas.

El yodosilbenceno (PhIO) se sintetizó a partir del diacetato de yodobenceno (11) y se utilizó como donador de oxígeno (150 mg) en la oxidación del R-(+)-limoneno (0.4 mL) a temperatura ambiente en presencia de 50 mg de catalizador zeolítico.

Los productos de oxidación de R-(+)-limoneno fueron analizados en un cromatógrafo de gases Hewlett-Packard 5890 Serie II equipado con detector de ionización en llama, detector selectivo de masas (HP 5972) y automuestreador HP-7673/G1512A. En la cuantificación de los productos se siguió el método del estándar interno (n-tetradecano). Se usó una columna capilar HP-5MS de 30 m x

0.25 mm recubierta con 5% de fenilpolimetilsiloxano (0.25 μm de espesor de película). La temperatura del horno se programó desde 50°C (5 min) hasta 250°C a 5°C/min. Las temperaturas del inyector (split/splitless, 1:30) y del detector se mantuvieron en 250°C.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El análisis por espectroscopía de absorción atómica reveló una relación molar Si/Al de 2.47 para la zeolita NaY utilizada como material de partida en la preparación de los catalizadores. Por análisis termogravimétrico se halló un contenido de agua del 23% en la zeolita NaY de partida. Estos datos permiten calcular la fórmula condensada de la celda unitaria de esta zeolita como $\text{Na}_{55}\text{Si}_{137}\text{Al}_{55}\text{O}_{384}(\text{H}_2\text{O})_{213}$. La Tabla I contiene los resultados del análisis por espectroscopía de absorción atómica del contenido de metal en las zeolitas intercambiadas. Con base en estos niveles de contenido de metal, la fórmula condensada de la celda unitaria, y suponiendo que el intercambio de más de un catión divalente por supercarga de la zeolita Y es poco frecuente, se puede afirmar que alrededor del 85% de las supercargas contiene exclusivamente cationes Na^+ . Estudios cristalográficos (8, 12, 13), espectroscópicos (14, 15) y estadísticos sobre la distribución de cationes en zeolitas Y (16, 17) han mostrado que los cationes divalentes ocupan los sitios cristalográficos I, I' y II, en función del grado de intercambio, la temperatura y el nivel de deshidratación de la zeolita. Estos estudios, junto con investigaciones usando espectroscopía infrarroja y espectroscopía de absorción de rayos X de estructura fina (EXAFS) (18) tam-

bién han descartado que como resultado del intercambio iónico se obtengan grupos o cúmulos de cationes en el interior de la zeolita, ya que los cationes buscan los ambientes octaédrico o trigonal que proporcionan los oxígenos estructurales de la zeolita en sus diferentes sitios cristalográ-

ficos. Los difractogramas de rayos X de los materiales presentados en la Tabla 1 mostraron que no hubo cambios en la cristalinidad de la zeolita como resultado del procedimiento utilizado para efectuar el intercambio iónico. Por análisis termogravimétrico se halló nuevamente un contenido de agua del

23 % en las zeolitas intercambiadas.

Tabla 1. Contenido de metal en los catalizadores zeolíticos utilizados.

Catalizador	Porcentaje en peso de metal	Cationes de metal/celda unitaria
NaCoY	0.368	0.82
NaCo4Y	1.151	2.55
NaMoY	0.943	1.28
NaFeY	0.284	0.66
NaFe4Y	1.048	2.45
NaMnY	0.325	0.77
NaMn4Y	1.242	2.95
NaCoMoY(1)	Co:0.355 Mo:0.735	Co:0.79 Mo:1.00
NaCoMoY(2)	Co:1.801 Mo:0.142	Co:3.99 Mo:0.19

Los principales productos de la oxidación del limoneno por O₂ y por PhIO fueron la carvona y los isómeros geométricos del 1,2-epoxilimoneno y del carveol, tal como ha sido reportado en estudios de autooxidación (19, 20), fotooxidación (21), y oxidación catalizada

Tabla 2. Actividad catalítica de las zeolitas NaMY en la oxidación de limoneno por O₂ a 50 °C, por 6 horas.

ZEOLITA	Conversión de limoneno %	1,2-EPOXILIMONENO				CARVEOL				CARVONA	
		CIS		TRANS		CIS		TRANS		SEL	FE
		SEL ^a	FE ^b	SEL	FE	SEL	FE	SEL	FE		
NaCoY	26.28	24.30	98.91	10.43	42.26	1.73	1.54	2.23	2.61	22.95	7.58
NaFeY	27.20	28.85	86.68	14.03	21.95	1.40	1.15	2.08	2.43	25.58	8.98
NaMnY	23.15	19.58	37.79	9.80	18.91	0.78	0.94	1.35	1.07	21.13	5.91
NaMoY	23.00	2.70	19.65	2.40	9.56	0.05	0.33	0.20	0.92	2.20	1.65
NaCoMoY(2)	56.96	32.63	100.9	20.20	52.44	2.33	1.72	2.65	3.54	15.13	2.38
NaMnY ^c	2.36	1.73	0.97	0.18	0.15	0.03	0.01	0.03	0.01	3.28	0.27
NaY	17.59	2.58	21.64	2.48	10.65	0.10	0.58	0.23	1.01	5.03	1.23
- ^d	1.78	0.01	0.07	0.00	0.01	-	-	-	-	0.08	0.25

a. SEL= Selectividad. 100*Moles de producto/moles de limoneno convertidas en productos

b. FE= Factor de eficiencia. 100*Moles de producto*mol de metal⁻¹*hora⁻¹

c. Experimento de control sin deshidratar previamente la zeolita

d. Experimento de control sin catalizador

por complejos organometálicos (22). La Tabla 2 presenta los valores de conversión ([moles limoneno finales-moles limoneno iniciales]/moles limoneno iniciales), selectividad (moles producto/[moles limoneno finales-iniciales]) y factor de eficiencia (moles producto* mol metal^{-1} *hora $^{-1}$) para los diferentes catalizadores estudiados, al ser ensayados en la oxidación de R-limoneno (3 mL) con O_2 (20 mL/min) en presencia de butanal (0.2 mL) y catalizador zeolítico (100 mg) a 50°C durante 6 horas. Experimentos de control en donde se utilizaban las mismas condiciones pero no se incluía la zeolita, mostraron que en ausencia del catalizador la oxidación del limoneno es por lo menos 20 veces más lenta. No se efectuaron reacciones de control en presencia de los iones metálicos en fase homogénea porque se puede descartar la migración de cationes desde el interior de la zeolita hacia el medio de reacción utilizado, ya que el limoneno, el butanal y el yodosilbenceno constituyen una fase homogénea aprótica, poco polar, con muy bajo contenido de agua, que hace poco probable esta migración.

Bajo los diferentes catalizadores secos utilizados, la proporción entre los isómeros cis y trans se mantuvo alrededor de 2 para el 1,2-epoxilimoneno, mientras que varió entre 0.35 y 0.8 para el carveol. Se obtuvieron valores de -22.08 y -19.62 y de -40.6 y -42.3 kJ/mol para los calores de formación del cis- y el trans-epoxilimoneno y el cis y el trans-carveol, respectivamente. Estos valores fueron calculados por métodos semiempíricos utilizando el programa MOPAC (23) con el método PM3 (24). El cociente de los factores de Boltzmann calculados con estos calores de formación predice propor-

ciones cis/trans de 311 y 0.05 para los isómeros del 1,2-epoxilimoneno y del carveol, respectivamente. Esto indica que los productos de reacción obtenidos bajo las condiciones utilizadas en este trabajo no se hallan en su proporción termodinámica y que por lo tanto obedecen a un control cinético de la reacción. El ensayo con la zeolita NaMnY no deshidratada mostró que el agua presente en la zeolita (23%) obstaculiza la difusión del sustrato, reduciendo con esto la conversión. También afecta las relaciones cis/trans para los 1,2-epoxilimonenos (6.4) y los carveoles (1.0), las cuales fueron diferentes tanto de las observadas cuando se utilizó zeolita previamente seca, como de las proporciones esperadas a partir de sus calores de formación.

La zeolitas NaCoY y NaFeY mostraron los mayores factores de eficiencia en la epoxidación del limoneno. Esto concuerda con informes sobre la exitosa utilización de complejos de Co y Fe encapsulados en faujasitas en reacciones de epoxidación (25). Si bien se observaron diferentes rendimientos y selectividades en las diferentes zeolitas ensayadas en este trabajo, la distribución de productos no mostró diferencias significativas al cambiar de catión metálico o al usar zeolitas intercambiadas simultáneamente con Co^{2+} y Mo^{2+} . Debido a que industrialmente se emplean catalizadores que contienen Mo para reacciones tales como la epoxidación y la hidrosulfuración, existe interés en la obtención de zeolitas conteniendo este metal. La actividad catalítica de las zeolitas NaMoY en la oxidación del limoneno fue relativamente pobre. Las zeolitas NaCoMoY(1) y NaCoMoY(2), que se diferenciaban en sus contenidos de Co y Mo (Tabla 1), mos-

traron una actividad catalítica que puede explicarse como la suma de las contribuciones de los centros activos de cobalto y molibdeno actuando de manera independiente. Delmon y colaboradores han reportado efectos cooperativos en catalizadores formados por mezclas de óxidos metálicos, en donde un proceso denominado de derramamiento o *spillover* permite controlar la selectividad (26,27). En nuestros resultados con las zeolitas NaCoMoY no se observó ningún efecto sinérgico entre el Co^{2+} y el Mo^{2+} , muy probablemente debido a que el intercambio iónico no condujo a niveles de metal que permitieran a una molécula de sustrato interactuar con un Co^{2+} y luego con un Mo^{2+} dentro de la misma supercelda, de forma que se evitaran las limitaciones impuestas por la difusión de una supercelda a otra. Los

efectos cooperativos entre el Co^{2+} y el Mo^{2+} han sido observados solamente a concentraciones altas de molibdeno (28).

La Figura 1 ilustra la variación del factor de eficiencia del catalizador NaCoMoY(2) en función del tiempo para los principales productos de la oxidación de limoneno por O_2 . Los productos mayoritarios fueron los isómeros *cis* y *trans* del 1,2-epoxilimoneno. La progresiva disminución de la actividad catalítica que se evidencia en la Figura 1 puede deberse a que los productos de reacción y en particular los epóxidos, son mucho más polares que el limoneno y se adsorben en el interior de la zeolita, obstaculizando la difusión intrazeolítica del limoneno hacia los centros activos. Con el fin de confirmar el tipo de mecanismo de oxidación, se realizaron ensayos en donde se varió la

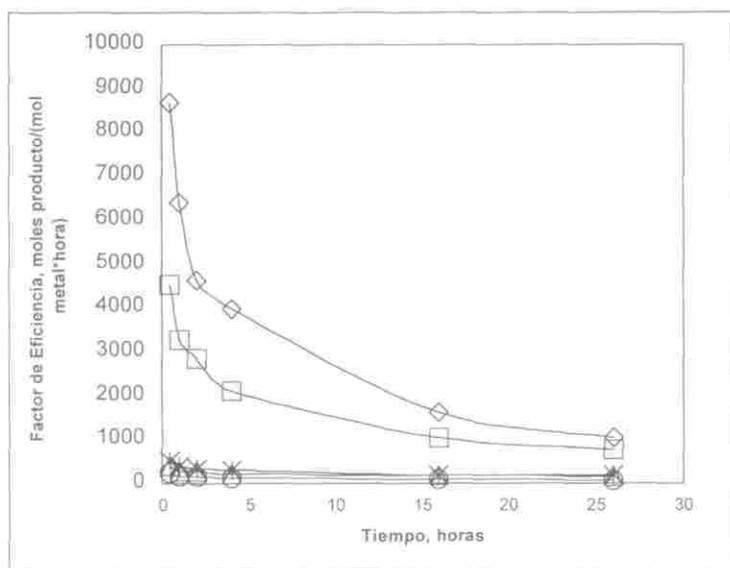


Figura 1. Variación del factor de eficiencia en función del tiempo, para la oxidación de 5.5 mL de limoneno por O_2 (40 mL/min), en presencia de butanal (3 mL) y NaCoMoY(2) (130 mg). Productos: ◇ *cis*-1,2-epoxilimoneno, □ *trans*-1,2-epoxilimoneno, ○ *cis*-carveol, Δ *trans*-carveol, * carvona.

concentración de butanal. Se encontró que la conversión del limoneno (4 mL) después de 6 horas de oxidación por O₂ (20 mL/min) en presencia de NaCoMoY(2) (100 mg) fue de 52, 65 y 80% cuando la relación molar limoneno: butanal fue de 1:0.1, 1:0.5 y 1:1 respectivamente. Estas observaciones son consistentes con un mecanismo de reacción en el que una especie M=O forma un aducto con la olefina para producir por disociación el epóxido. El agente reductor (butanal) participa en la regeneración del estado de oxidación del metal.

Al emplear yodosilbenceno como donador de oxígeno se observaron cambios cuantitativos en la distribución de productos de oxidación de limoneno, en relación con los ensayos realizados con O₂. En estos experimentos también se observaron los mayores rendimientos para las zeolitas NaCoY y NaFeY. Las selectividades hacia la carvona fueron relativamente mayores que en las oxidaciones con oxígeno molecular, aunque la formación de epóxidos se mantuvo como el proceso predominante. Debido a que ensayos de control en donde se sometieron a oxidación los 1,2-epoxilimonenos bajo las mismas condiciones utilizadas para el limoneno no produjeron carvona ni carveoles, se puede concluir que estos productos resultan de un mecanismo de reacción independiente, tal como la oxidación alílica. En realidad, en los experimentos de control para la oxidación del limoneno con yodosilbenceno en ausencia de catalizador zeolítico, se observó que el yodosilbenceno es un donador de oxígeno suficientemente activo para producir directamente carvona y epóxidos de limoneno, si bien la velocidad de reacción es menor que en presencia de zeolitas. Se

requirieron proporciones molares de limoneno:metal de transición mayores que 100:1 para lograr conversiones superiores a las observadas en los experimentos de control en los que no se usó catalizador.

CONCLUSIONES

Las zeolitas NaY intercambiadas con iones de los metales de transición Fe²⁺, Mn²⁺, Co²⁺ y Mo²⁺ exhibieron actividad catalítica en la oxidación del limoneno por oxígeno molecular o por yodosilbenceno. Los iones Co²⁺ y Fe²⁺ mostraron la mayor actividad. Las zeolitas NaCoMoY también fueron buenos catalizadores de esta oxidación, pero no se observaron efectos significativos de cooperación entre los dos metales. Los principales productos de oxidación fueron los 1,2-epoxilimonenos, en relación molar cis/trans = 2. Otros productos mayoritarios fueron la carvona y los isómeros geométricos del carveol, en relación cis/trans = 0.5.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el soporte financiero brindado por COLCIENCIAS a través del proyecto 1102-05-115-95.

BIBLIOGRAFÍA

1. Blanco, C.; Stashenko, E. E.; Combariza M. Y.; Martínez, J. R. Comparative Study of Colombian Citrus Oils by High Resolution Gas Chromatography and Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *J. Chromatogr. A*, **1995**, 697, 501.
2. Combariza, M. Y.; Blanco, C.; Stashenko, E. E.; Shibamoto, T. Li-

- monene Concentration in Lemon (*Citrus volkameriana*) Peel Oil as a Function of Ripeness. *J. of High Resolut. Chromatogr.* **1994**, 17, 643.
- Derfer, J. M.; Kane, B. J.; Young, D. G. Preparation of carvone. U. S. Patent 3,293,301, **1966**.
 - Bekkum H. V.; Flanigen E. M.; Jansen, J. C., Introduction to zeolite science and practice. Elsevier Science Publishers, **1991**.
 - Adams, J. M.; Clapp, T. V.; Clement, D. E.; Reid, P. I. Reactions of alk-1-enes over ion-exchanged montmorillonites. *J. Mol. Catal.* **1984**, 27, 179.
 - Corma, A.; García, H.; Sastre, G.; Viruela P. Activation of molecules in confined spaces: An approach to zeolite-guest supramolecular systems. *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 4575.
 - Haw, J. F.; Nicholas, J. B.; Xu, T.; Beck, L. W.; Ferguson, D. B. Physical organic chemistry of solid acids: lessons from in situ NMR and theoretical chemistry. *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 259.
 - Pearce, J. R.; Mortier, W.; Uytterhoeven, J.; Lunsford, J. H., Effects of dehydration and X-ray irradiation on the structure of MnNaY zeolite. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **1979**, 75, 898.
 - Zhang, Z.; Sachtler, W. Location, liganacy and reducibility of metal ions in zeolite cages: Co and Pd in NaY. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1990**, 86, 2313.
 - Breck, D. *Zeolite Molecular Sieves*, Robert Krieger Publishing; Malabar, Florida, **1974**.
 - Lucas, H. J.; Kennedy, E. R.; Formo, M. Iodosobenzene. *W. Org. Synth. Coll.*, **1963**, 3, 483.
 - Pearce, J.; Mortier, W.; Uytterhoeven, J.; Lunsford, J. Crystallographic study of the distribution of cations in Y-type zeolites containing FeII and FeIII. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **1981**, 77, 937.
 - Jang, S. B.; Jeong, M. S.; Kim, Y.; Seff, K. Crystal structures of dehydrated fully Mn²⁺-exchanged zeolite X and of its ethylene sorption complex. *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 9041.
 - Norby, P.; Poshni, F.; Gualtieri, A.; Hanson, J.; Grey, C. Cation migration in zeolites: An in situ powder diffraction and MAS NMR study of the structure of zeolite Cs(Na)-Y during dehydration. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 839.
 - Verberckmoes, A.; Weckhuysen, B.; Pelgrims, J.; Schoonheydt, R. Diffuse reflectance spectroscopy of dehydrated cobalt-exchanged faujasite-type zeolites: a new method for Co²⁺ siting. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 15222.
 - Dun, J. V.; Mortier, W. Temperature-dependent cation distribution in zeolites. 1. A statistical thermodynamical model. *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 6740-6746;
 - Dun, J. V.; Dhaeze, K.; Mortier, W. Temperature-dependent cation distribution in zeolites. 2. Dehydrated

- NaxHY ($x=13, 23, 42, 54$), Ca15HY, and Sr27Y. *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 6747.
18. Shen, G.-C.; Shido, T.; Ichikawa, M. Cobalt clusters in NaY zeolite cages: synthesis and characterization. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 16947.
19. Schieberle, P.; Maier, W.; Firl, J.; Grosch, W. HRGC separation of hydrocarbons formed during the photosensitized oxidation of R-(+)-limonene. *J. High Resolut. Chromatogr.* **1987**, 10, 588.
20. Schenck, von G. O.; Neumuller, O.-A.; Ohloff, G.; Schroeter, S. Zur autoxydation des (+)-limonens. *Justus Liebig's Ann. der Chemie* **1965**, 687, 26.
21. Foote, C. S.; Wexler, S.; Ando, W. Chemistry of singlet oxygen. Product selectivity. *Tet. Lett.* **1965**, 46, 4111.
22. Teixeira, M. de F.; Antunes, O. A. C. Autoxidation of limonene, α -pinene and β -pinene by dioxygen catalyzed by Co(OAc)₂/bromide. *J. Mol. Catal.* **1996**, 121, 145.
23. Stewart, J. J. MOPAC, A program for semiempirical quantum mechanical calculations. *J. Comp.-Aided Mol. Des.* **1990**, 4, 1.
24. Stewart, J. J. Optimization of parameters for semi-empirical methods. I. *Method. J. Comput. Chem.* **1989**, 10, 209.
25. Gaigneaux, E. M.; Maggi, R.; Ruiz, P.; Delmon, B. Epoxidation of cyclohexene by iron and cobalt phthalocyanines. Study of the side reactions. *J. Mol. Catal.* **1996**, 109, 67.
26. Delmon, B. The control of reaction selectivity and stability of catalysts by spillover processes. *Het. Chem. Rev.* **1993**, 1, 219.
27. Lu-Tao, W.; Delmon, B. Phase cooperation and remote control effects in selective oxidation catalysts. *Applied Catal.* **1992**, 81, 141.
28. Pei-Shing, E. D.; Lunsford, J. H. Catalytic properties of molybdenum-containing zeolites in epoxidation reactions. *J. of Catal.* **1980**, 64, 173.