



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① Número de publicación: **2 363 399**

② Número de solicitud: 201030069

⑤ Int. Cl.:  
**C07F 19/00** (2006.01)  
**B01J 23/10** (2006.01)  
**B01J 23/16** (2006.01)  
**B01J 23/70** (2006.01)  
**B01J 31/04** (2006.01)  
**C07B 33/00** (2006.01)  
**C07C 27/10** (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

② Fecha de presentación: **20.01.2010**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **02.08.2011**

④ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:  
**02.08.2011**

⑦ Solicitante/s:  
**Universidad Politécnica de Valencia** (Titular al 83%)  
**CTT-Edf. 6G - Camino de Vera, s/n**  
**46022 Valencia, ES**  
**Consejo Superior de Investigaciones Científicas**  
**(CSIC)** (Titular al 17%)

⑦ Inventor/es: **Álvaro Rodríguez, María Mercedes;**  
**Amarajothi, Dhakshinamoorthy y**  
**García Gómez, Hermenegildo**

⑦ Agente: **Pons Ariño, Ángel**

⑤ Título: **Catalizador para la oxidación selectiva de hidrocarburos.**

⑤ Resumen:

Catalizador para la oxidación selectiva de hidrocarburos. La presente invención se refiere a un catalizador sólido que comprende una matriz reticular metal-orgánica y un agente promotor de la generación de radicales, a un procedimiento de obtención de dicho catalizador y a su uso como catalizador en la reacción de oxidación aeróbica selectiva de hidrocarburos.

ES 2 363 399 A1

## DESCRIPCIÓN

Catalizador para la oxidación selectiva de hidrocarburos.

5 La presente invención se refiere a un catalizador sólido que comprende una matriz reticular metal-orgánica y un agente promotor de la generación de radicales, se refiere también a su procedimiento de obtención y a su uso como catalizador de la oxidación aeróbica selectiva de hidrocarburos.

## 10 Estado de la técnica anterior

La oxidación aerobia de alcanos y cicloalcanos son procesos de gran relevancia industrial entre los que destaca la oxidación del ciclohexano y ciclododecano a mezclas de los correspondientes cicloalcanoles y cicloalcanonas. Estas oxidaciones se llevan a cabo a conversiones bajas en torno al 5% y con selectividad elevada hacia la formación de una mezcla de cicloalcanol y cicloalcanona. Este proceso transcurre vía radicales centrados en el carbono y a medida que aumenta la conversión del sustrato se produce una merma de la selectividad. Esta disminución de la selectividad es debida a la oxidación de los productos primarios con formación de productos de oxidación secundarios indeseados.

20 Otras oxidaciones análogas industrialmente relevantes son la oxidación del isobutano a ácido metacrílico, de butano y alcanos lineales a ácido acético.

El uso de oxígeno molecular como oxidante primario en procesos de oxidación selectiva de alcanos, requiere de la activación de uno de los reactivos. La posibilidad de superar la barrera de energía por ajuste de spin, incluye la activación térmica catalizada por metales, fotocatalítica, electroquímica ó enzimática. Debido al estado triplete del oxígeno molecular, su incorporación a moléculas químicas, frecuentemente se realiza por adición radicalaria incluso en sistemas bioquímicos donde ocurre la funcionalización de enlaces estables C-H en alcanos.

Las metaloporfirinas Me(TMPyP)(Me=Mn, Fe, Co) soportadas sobre aluminosilicatos mesoporosos han sido utilizadas como catalizadores en la oxidación de ciclooctano con el oxígeno del aire sin necesidad de agente co reductor.

30 También los complejos metálicos salen inmovilizados en zeolita NaX han sido utilizados como catalizadores en la oxidación aeróbica de ciclooctano con oxígeno en ausencia de agente reductor (J. Poltowicz, K. Pamin, E. Tabor, J. Haber, A. Adamski, Z. Sojka, *Appl. Catal. A: Gen.*, **2006**, 299, 235).

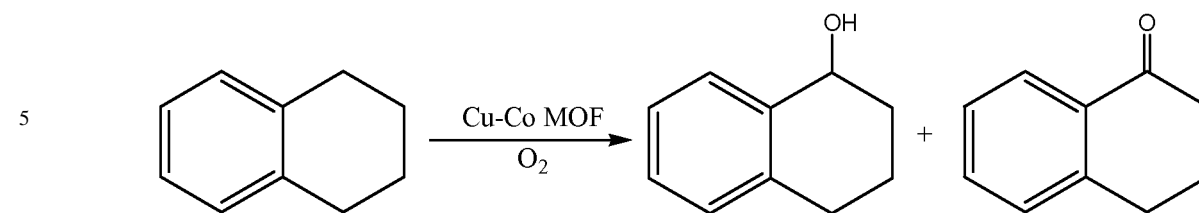
35 Complejos de bis(maltolato)oxovanadium(IV ó V) soportados sobre gel de sílice carbamoilada, han sido utilizados como catalizadores para la oxidación de ciclopentano y ciclooctano por oxígeno molecular a presiones de 10 a 14 atm, y temperaturas de 150 a 160°C a escala de laboratorio.

De otra parte, los materiales reticulares metal-orgánico (en inglés Metal organic frameworks o MOFs) son sólidos 40 cristalinos cuya estructura está constituida por la coordinación de iones metálicos o agregados discretos de dos o unos pocos iones metálicos con ligandos orgánicos bi-ó multidentados. La organización espacial de estas unidades define estructuras cristalinas porosas donde los espacios interiores del cristal son accesibles desde el exterior a través de las aperturas de los poros. Este tipo de estructuras porosas son similares a las de las zeolitas, pero los materiales reticulares metal-orgánico superan a las zeolitas en superficie específica, volumen de poro y una menor densidad de la celda unidad. Los materiales reticulares metal orgánico se sintetizan mediante cristalización de mezclas de iones 45 metálicos y los ligandos en disolventes polares a temperaturas elevadas.

En los espacios interiores de los materiales reticulares es posible incorporar un huésped orgánico o inorgánico, el cual se aloja en los microporos del material. La cantidad de huésped que puede ser incorporada está limitada por el 50 volumen de microporo.

Se ha descrito que los MOFs pueden ser empleados en catálisis heterogénea (J. Y. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 1450.) La mayoría de artículos científicos en este campo describen el uso de MOFs como soportes de partículas metálicas y óxidos metálicos de dimensiones nanométricas (M. Sabo, A. Henschel, H. Frode, E. Klemm, S. Kaskel, *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 3827). Estas nanopartículas se encuentran alojadas en el interior de los vacíos de la estructura cristalina. En otro tipo de artículos científicos se han empleado los ligandos orgánicos como centros catalíticamente activos. Otros catalizadores heterogéneos basados en MOFs conteniendo paladio para la oxidación de alcoholes, hidrogenación selectiva de alquenos y el acoplamiento cruzado de Suzuki-Miyaura. Otros iones metálicos constituyentes de la estructura del MOF tales como cobre y cobalto han sido usados en reacciones de oxidación aerobia de tetralina (F. X. Llabres i Xamena, A. Abad, A. Corma, H. Garcia, *J. Catal.*, **2008**, 255, 220). La estructura de la tetralina se indica en el dibujo siguiente. Este compuesto posee posiciones bencílicas que son considerablemente más reactivas frente a la oxidación que carbonos alifáticos.

65



Según lo descrito hasta ahora sería necesario el desarrollo de procesos catalíticos, donde se pudiera conseguir una mayor conversión del sustrato, sin que ello condujera a una disminución de la selectividad de los productos de oxidación.

15 **Descripción de la invención**

Sin embargo, respecto a la oxidación de hidrocarburos, no se han descrito reacciones de oxidación con MOFs en los que se obtengan los resultados de alta selectividad obtenidos en la presente invención.

20 La presente invención proporciona un catalizador que comprende un sólido reticular metal-orgánico y un agente promotor de la generación de radicales, se refiere también a su procedimiento de obtención y a su uso como catalizador de la oxidación aeróbica selectiva de hidrocarburos.

25 La presente invención describe la capacidad de los iones y agregados metálicos, constituyendo la estructura del MOF, de actuar como centros catalíticos.

Un primer aspecto de la presente invención se refiere a un catalizador sólido que comprende:

- 30
- a. una matriz reticular metal-orgánica (MOF), y
  - b. un agente promotor de la generación de radicales.

35 La matriz reticular metal-orgánica en una realización preferida comprende un ligando orgánico multidentado y un metal.

40 Siendo el ligando orgánico en una realización más preferida seleccionado de la lista que comprende: ácido 1,4-bencenodicarboxílico, ácido 1,3,5-bencenotricarboxílico, ácido 4,4'-bifenilendicarboxílico, ácido 1,6-antracendicarboxílico o derivado del imidazol.

En otra realización más preferida el metal se selecciona entre los metales de transición, lantánidos o actínidos.

45 Los metales de transición se pueden seleccionar, sin carácter limitante, de la lista que comprende desde los grupos IIIB a IIB. Y el metal de transición en una realización aún más preferida se selecciona de la lista que comprende Fe, Cu, Mn, V y Zn.

Los lantánidos y actínidos se pueden seleccionar, sin carácter limitante, de la lista que comprende La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No y Lr.

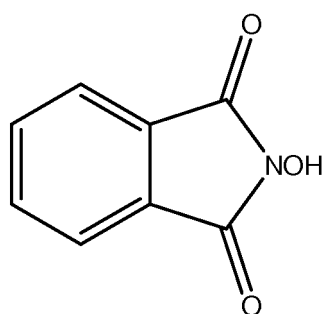
50 En la presente invención se entiende por "ligando multidentado" a cualquier grupo que contiene más de un átomo potencialmente coordinante y el número de tales posiciones: mono, bi, tri, tetra, penta, hexa, hepta, octa... seguido del sufijo dentado.

55 El MOF preferiblemente se selecciona de la lista que comprende; 1,3,5-bencenotricarboxilato de hierro (Fe-BTC), 1,3,5-bencenotricarboxilato de cobre (Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>) y 1,3-bencenodicarboxilato de aluminio (Al<sub>2</sub>(BDC)<sub>3</sub>).

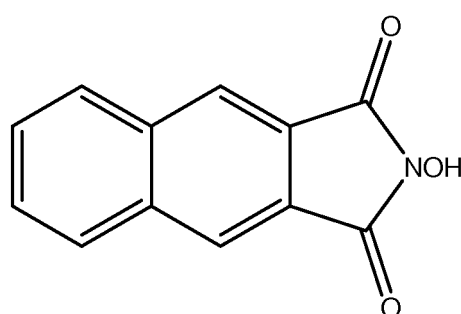
60 El agente promotor de la generación de radicales está caracterizado por contener grupos nitrogenados, preferiblemente se selecciona de la lista que comprende: N-hidroxiimida, radicales nitroxilos y complejos metálicos.

Más preferiblemente los compuestos de N-hidroxiimidias se seleccionan de la lista que comprende N-hidroxiiftalimida, N-hidroxiinaftilimida y 2,2,6,6,-tetrametilpiperidinil-N-oxil.

65

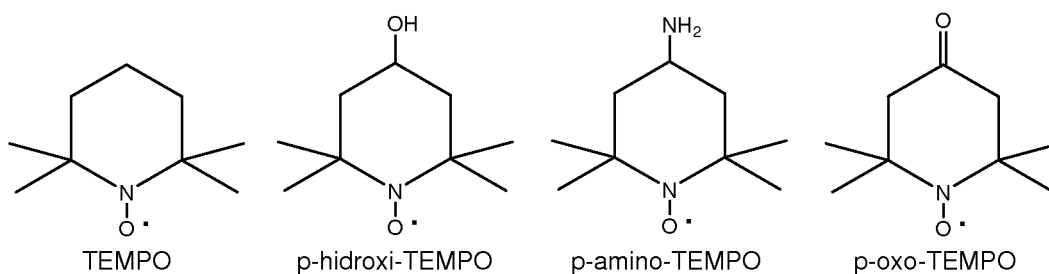


N-hidroxiftalimida

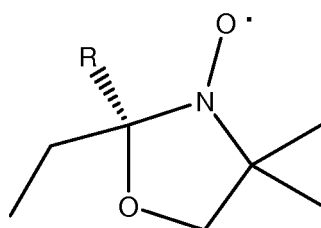


N-hidroxinaftalimida

Otras moléculas que tienen la capacidad de actuar como agentes promotores de la generación de radicales son preferiblemente los radicales nitroxilo que son estables incluso en condiciones ambientales. Estos radicales nitroxilo más preferiblemente son el tetrametilpiridil-N-oxil (TEMPO) y sus derivados: 4-hidro-, 4-amino-, 4-oxo-TEMPO y sus análogos entre los que se encuentran la familia denominada doxilos. Así, los doxilos que contienen el mismo tipo de radical nitroxilo son también agentes promotores adecuados para la reacción de oxidación.



Doxilo



Este agente promotor de la generación de radicales cuando es un complejo metálico preferiblemente es de un metal de transición, es más preferiblemente dicho complejo ligante 1,4,7,10-tetraazaciclodecano. Y el metal de transición del complejo es un metal de los descritos anteriormente, y de los cuales es más preferiblemente cobalto.

Un segundo aspecto de la presente invención se refiere al uso del catalizador según se ha descrito anteriormente, como catalizador en reacciones de oxidación de hidrocarburos saturados a sus correspondientes alcoholes y cetonas, donde el agente oxidante es el oxígeno molecular.

Por "hidrocarburos saturados" en la presente invención se entiende por átomos de carbono e hidrógeno unidos entre sí por enlaces sencillos, y que comprende a los n-alcanos y los n-cicloalcanos.

Preferiblemente el uso de dicho catalizador sólido como catalizador en reacciones de oxidación aeróbicas de n-alcanos de 4 a 8 átomos de carbono.

En la presente invención por "n-alcano" se entiende al hidrocarburo que tiene sólo átomos de carbono e hidrógeno. La fórmula general para alcanos alifáticos (de cadena lineal) es  $C_nH_{2n+2}$ , con n entre 4 y 8.

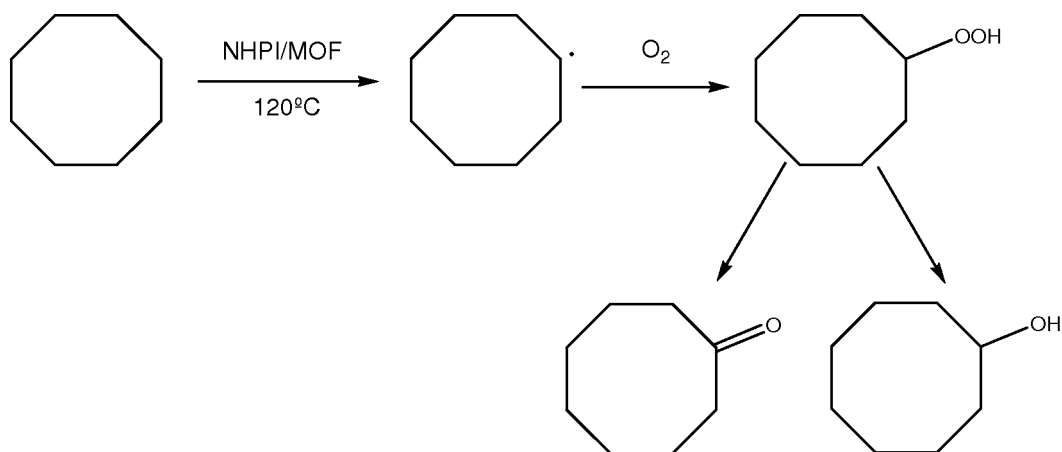
Preferiblemente el uso del catalizador sólido como catalizador en reacciones de oxidación aeróbicas de n-cicloalcanos de 6 a 12 átomos de carbono.

Por "n-cicloalcanos" se entiende en la presente invención por hidrocarburos cuyo esqueleto es formado únicamente por átomos de carbono unidos entre ellos con enlaces simples en forma de anillo, la fórmula general para los cicloalcanos es  $C_nH_{2n}$ , con n entre 6 y 12.

## ES 2 363 399 A1

Los sólidos reticulares metal-orgánicos conteniendo un agente promotor son activos en la oxidación aerobia de alcanos y cicloalcanos a temperaturas y presiones moderadas. Aunque varios mecanismos de reacción pueden ser considerados, los datos experimentales obtenidos hasta ahora sugieren que el papel del agente promotor de radicales consiste en la generación de los primeros radicales del hidrocarburo que va a sufrir la oxidación. Estos radicales son interceptados por el oxígeno en el medio para dar lugar a radicales hidroxilo, los cuales abstraen un átomo de hidrógeno de otra molécula de alcano para formar un hidroperóxido y un radical del sustrato que continúa el ciclo. Este mecanismo se ilustra en el esquema I. Al ocurrir la reacción en un espacio restringido definido por los microporos del MOF, existe un cierto control sobre la selectividad de los productos, que no se observa cuando la reacción se lleva a cabo en análogas condiciones en fase homogénea.

Esquema I



En el esquema I se representa el mecanismo de oxidación aeróbica de ciclooctano promovido por un material MOF conteniendo N-hidroxíftalimida (NHPI). Un mecanismo análogo a este es el que tiene lugar con otros alcanos y catalizadores del mismo tipo.

En un tercer aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención del catalizador según se ha descrito anteriormente, que comprende las etapas:

- disolver el agente promotor de la generación de radicales en un disolvente,
- adicionar la matriz reticular metal-orgánica a la mezcla obtenida en (a),
- calentar la mezcla obtenida en (b),
- secar la mezcla obtenida en (c).

En una realización preferida además se realiza una etapa previa en la que la matriz reticular metal-orgánica se somete a un tratamiento térmico a presión reducida a fin de evacuar los espacios intracristalinos de moléculas de disolvente y/o agua coadsorbida.

Preferiblemente el disolvente es un disolvente orgánico polar, un alcano halogenado, un alcohol o cualquiera de sus combinaciones, siendo dicho alcano halogenado más preferiblemente diclorometano y el alcohol más preferiblemente es metanol.

En una realización preferida la mezcla de la etapa (c) se calienta a temperaturas entre 30 y 40°C durante tiempos entre 2 y 6 horas.

En otra realización preferida el secado de la etapa (d) se lleva a cabo a temperaturas entre los 70 y los 80°C durante tiempos entre 30 min y 2 horas.

La selectividad hacia la mezcla de alcohol más cetona usando el catalizador descrito en la presente invención para reacciones de oxidación aeróbicas de hidrocarburos es notablemente mayor para conversiones iguales o similares que la se consigue en los procesos industriales actualmente en uso, como se describe en los ejemplos, en la mayoría de los casos esta selectividad supera el 90%.

## ES 2 363 399 A1

La cantidad de agente promotor incorporado en el interior del MOF, actuando como anfitrión el MOF y el agente promotor como huésped, se determina por la diferencia entre la cantidad inicial y final del agente promotor presente en la disolución; también puede determinarse por análisis químico si el promotor contiene un elemento químico que no se encuentra presente en el material MOF. El análisis químico puede realizarse por combustión (C, N, S), por espectroscopia atómica de absorción o por técnicas de fluorescencia de rayos X. Alternativamente, el material MOF puede ser disuelto y el agente promotor separado y cuantificado de la disolución resultante.

Mediante la técnica de espectroscopia de resonancia magnética (EPR) se ha comprobado que cuando se activa térmicamente el material conteniendo el generador de radicales incorporando en el interior del MOF se registra un espectro que corresponde a los radicales alquilo y peroxilo en el material. Aún más, si se lleva a cabo la reacción en presencia de un atrapador de radicales como el nitroxilo, se detectan mediante EPR la presencia de los radicales correspondientes al producto del atrapamiento de los radicales del sustrato por el compuesto atrapador de espín.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra “comprende” y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

### 20 Ejemplos

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la especificidad y efectividad del catalizador, su procedimiento de obtención y su uso en reacciones de oxidación aeróbica de hidrocarburos.

#### Ejemplo 1

30 *Preparación de un catalizador basado en la incorporación de la N-hidroxiftalimida en el interior del MOF tipo Fe(BTC) (BTC: 1,3,5-benzenotricarboxilato)*

Se disuelven 200 mg de N-hidroxiftalimida en 7 ml de diclorometano y 3 ml de metanol. A esta disolución se le añade 1 g de un material MOF constituido por iones hierro y de 1,3,5-benzenotricarboxilato como ligando [abreviado como Fe(BTC)] dando lugar a una mezcla heterogénea que se mantiene a 40°C durante 4 horas. A continuación se elimina el disolvente en el rotavapor. El sólido resultante [Fe(BTC)-NHPI] se seca a 80°C durante dos horas.

#### Ejemplo 2

40 *Preparación de un catalizador basado en la incorporación de la N-hidroxiftalimida en el interior del MOF tipo Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>*

Se disuelven 200 mg de N-hidroxiftalimida en 7 ml de diclorometano y 3 ml de metanol. A esta disolución se le añade 1 g de Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub> dando lugar a una mezcla heterogénea que se mantiene a 40°C durante 4 horas. A continuación se elimina el disolvente en el rotavapor. El sólido resultante se seca a 80°C durante dos horas.

#### Ejemplo 3

50 *Preparación de un catalizador basado en la incorporación de la N-hidroxiftalimida en el interior del MOF tipo Al<sub>2</sub>(BDC)<sub>3</sub>*

Se disuelven 200 mg de N-hidroxiftalimida en 7 ml de diclorometano y 3 ml de metanol. A esta disolución se le añade 1 g de Al<sub>2</sub>(BDC)<sub>3</sub> dando lugar a una mezcla heterogénea que se mantiene a 40°C durante 4 horas. A continuación se elimina el disolvente en el rotavapor. El sólido resultante se seca a 80°C durante dos horas.

#### Ejemplo 4

60 *Preparación de un catalizador basado en la incorporación de la 2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-N-oxil (TEMPO) en el interior del MOF tipo Fe(BTC), [Fe(BTC)-TEMPO]*

Se disuelven 200 mg de 2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-N-oxilo en 7 ml de diclorometano y 3 ml de metanol. A esta disolución se le añade 1 g de Fe(BTC) dando lugar a una mezcla heterogénea que se mantiene a 40°C durante 4 horas. A continuación se elimina el disolvente en el rotavapor. El sólido resultante se seca a 80°C durante dos horas.

## ES 2 363 399 A1

### Ejemplo 5

*Preparación de un catalizador basado en la incorporación del complejo 1,4,7,10-tetraazaciclododecano cobalto(II) en el interior del MOF tipo Fe(BTC)*

5

Se disuelven 200 mg de 1,4,7,10-tetraazaciclododecano cobalto(II) en 7 ml de diclorometano y 3 ml de metanol. A esta disolución se le añade 1 g de Fe(BTC) dando lugar a una mezcla heterogénea que se mantiene a 40°C durante 4 horas. A continuación se elimina el disolvente en el rotavapor. El sólido resultante se seca a 80°C durante dos horas.

10

### Ejemplo 6

*Oxidación aeróbica del ciclohexano empleando como catalizador N-hidroxiftalimida (NHPI) en el interior del MOF tipo Fe(BTC)*

15

Se introduce en un matraz 2 ml de ciclohexano y 75 mg de Fe(BTC)-NHPI en atmósfera de oxígeno. La mezcla se mantiene en agitación durante 24 horas a 120°C. Al cabo de este tiempo, la mezcla heterogénea se enfría y se diluye con 5 ml de éter dietílico antes de su filtración. El líquido filtrado se seca con MgSO<sub>4</sub> anhidro y se toma una alícuota para su análisis por cromatografía de gases y determinación de la selectividad y del porcentaje de conversión. Los productos presentes en esta disolución son caracterizados por GC-MS y por comparación con muestras patrón. Se determinó que a las cinco horas la conversión fue del 35% y los principales productos formados son el ciclohexanol y ciclohexanona con una selectividad combinada superior al 90%.

20

### Ejemplo 7

*Oxidación aeróbica del ciclooctano empleando como catalizador N-hidroxiftalimida en el interior del MOF tipo Fe(BTC)*

30

Se introduce en un matraz 2 ml de ciclooctano y 75 mg de Fe(BTC)-NHPI en atmósfera de oxígeno. La mezcla se mantiene en agitación durante 24 horas a 120°C. Al cabo de este tiempo, la mezcla heterogénea se enfría y se diluye con 5 ml de éter dietílico antes de su filtración. El líquido filtrado se seca con MgSO<sub>4</sub> anhidro y se toma una alícuota para su análisis por cromatografía de gases y determinación de la selectividad y del porcentaje de conversión. Los productos presentes en esta disolución son caracterizados por GC-MS y por comparación con muestras patrón. Se estableció que a las 5 horas la conversión fue del 23% y que el ciclooctanol y ciclooctanona se formaron con una selectividad conjunta superior al 95%. A las 24 h de reacción la conversión fue del 48% y la selectividad hacia ciclooctanol y ciclooctanona fue superior al 90%.

35

### Ejemplo 8

*Oxidación aeróbica del ciclododecano empleando como catalizador N-hidroxiftalimida en el interior del MOF tipo Fe(BTC)*

45

Se introduce en un matraz 2 ml de ciclododecano y 75 mg de Fe(BTC) NHPI en atmósfera de oxígeno. La mezcla se mantiene en agitación durante 24 horas a 120°C. Al cabo de este tiempo, la mezcla heterogénea se enfría y se diluye con 5 ml de éter dietílico antes de su filtración. El líquido filtrado se seca con MgSO<sub>4</sub> anhidro y se toma una alícuota para su análisis por cromatografía de gases y determinación de la selectividad y del porcentaje de conversión. Los productos presentes en esta disolución son caracterizados por GC-MS y por comparación con muestras patrón. Se determinó que la conversión de ciclododecano a las 24 h fue del 24% con una selectividad hacia el ciclododecanol y ciclododecanona superior al 90%.

50

### Ejemplo 9

55

*Oxidación aeróbica del octano empleando como catalizador N-hidroxiftalimida en el interior del MOF tipo Fe(BTC)*

Se introduce en un matraz 2 ml de n-octano y 75 mg de Fe(BTC)-NHPI en atmósfera de oxígeno. La mezcla se mantiene en agitación durante 24 horas a 120°C. Al cabo de este tiempo, la mezcla heterogénea se enfría y se diluye con 5 ml de éter dietílico antes de su filtración. El líquido filtrado se seca con MgSO<sub>4</sub> anhidro y se toma una alícuota para su análisis por cromatografía de gases y determinación del porcentaje de selectividad y de conversión. Los productos presentes en esta disolución son caracterizados por GC-MS y por comparación con muestras patrón. Se determinó que a las 5 horas la conversión fue del 7% y los principales productos formados son el 2-octanona, 3-octanona y 4-octanona con una selectividad combinada superior al 88%.

60

65

## ES 2 363 399 A1

### Ejemplo 10

*Oxidación aeróbica del ciclooctano empleando como catalizador 2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-N-oxil (TEMPO) en el interior del MOF tipo Fe(BTC)*

5

Se introduce en un matraz 2 ml de ciclooctano y 75 mg de Fe(BTC) TEMPO (5:1) en atmósfera de oxígeno. La mezcla se mantiene en agitación durante 24 horas a 120°C. Al cabo de este tiempo, la mezcla heterogénea se enfría y se diluye con 5 ml de éter dietílico antes de su filtración. El líquido filtrado se seca con MgSO<sub>4</sub> anhidro y se toma una alícuota para su análisis por cromatografía de gases y determinación del porcentaje de selectividad y del porcentaje de conversión. Los productos presentes en esta disolución son caracterizados por GC-MS y por comparación con muestras patrón. Se determinó que a las 5 horas la conversión fue del 45% y los principales productos formados son el ciclooctanol y ciclooctanona con una selectividad combinada superior al 91%.

10

### 15 Ejemplo 11

*Oxidación aeróbica del ciclooctano empleando como catalizador 1,4,7,10-tetraazaciclododecano cobalto(II) (TAC) en el interior del MOF tipo Fe(BTC)*

20

Se introduce en un matraz 2 ml de ciclooctano y 75 mg de 1,4,7,10-tetraazaciclododecano cobalto(II) en el interior del MOF tipo Fe(BTC) en atmósfera de oxígeno. La mezcla se mantiene en agitación durante 24 horas a 120°C. Al cabo de este tiempo, la mezcla heterogénea se enfría y se diluye con 5 ml de éter dietílico antes de su filtración. El líquido filtrado se seca con MgSO<sub>4</sub> anhidro y se toma una alícuota para su análisis por cromatografía de gases y determinación del porcentaje de selectividad y del porcentaje de conversión. Los productos presentes en esta disolución son caracterizados por GC-MS y por comparación con muestras patrón. Se determinó que a las 5 horas la conversión fue del 41% y los principales productos formados son el ciclooctanol y ciclooctanona con una selectividad combinada superior al 89%.

25

30

35

40

45

50

55

60

65



REIVINDICACIONES

1. Catalizador sólido que comprende:
- 5 a. una matriz reticular metal-orgánica (MOF), y
- b. un agente promotor de la generación de radicales.
- 10 2. Catalizador sólido según la reivindicación 1, donde la matriz reticular metal-orgánica comprende un ligando orgánico multidentado y un metal.
- 15 3. Catalizador sólido según la reivindicación 2, donde el ligando orgánico se selecciona de la lista que comprende: ácido 1,4-benzenodicarboxílico, ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico, ácido 4,4'-bifenilendicarboxílico, ácido 1,6-antracendicarboxílico o derivado del imidazol.
- 20 4. Catalizador sólido según cualquiera de las reivindicaciones 2 ó 3, donde el metal se selecciona entre metales de transición, lantánidos o actínidos.
5. Catalizador sólido según la reivindicación 4, donde el metal de transición se selecciona de la lista que comprende Fe, Cu, Cr, Mn, V y Zn.
- 25 6. Catalizador sólido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde la matriz reticular metal-orgánica se selecciona de la lista que comprende; 1,3,5-benzenotricarboxilato de hierro (Fe-BTC), 1,3,5-benzenotricarboxilato de cobre (Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>) y 1,3-benzenodicarboxilato de aluminio (Al<sub>2</sub>(BDC)<sub>3</sub>).
- 30 7. Catalizador sólido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde el agente promotor de la generación de radicales se selecciona de la lista que comprende: N-hidroxiimida, radicales nitroxilo y complejos metálicos.
8. Catalizador sólido según la reivindicación 7, donde la N-hidroxiimida se selecciona de la lista que comprende N-hidroxifitalimida, N- hidroxinaftilimida y 2,2,6,6,-tetrametilpiperidinil-N-oxil.
- 35 9. Catalizador sólido según la reivindicación 7, donde el radical nitroxilo se selecciona entre tetrametilpiridil-N-oxil (TEMPO) y sus derivados.
10. Catalizador sólido según la reivindicación 7, donde el complejo metálico comprende un ligando y un metal de transición.
- 40 11. Catalizador sólido según la reivindicación 10, donde el ligando es 1,4,7,10-tetraazaciclodecano.
12. Catalizador sólido según cualquiera de las reivindicaciones 10 u 11, donde el metal de transición es cobalto.
- 45 13. Uso del catalizador sólido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, como catalizador en la reacción de oxidación aeróbica de hidrocarburos saturados.
14. Uso del catalizador sólido según la reivindicación 13, donde los hidrocarburos saturados son n-alcanos de 4 a 8 átomos de carbono.
- 50 15. Uso del catalizador según la reivindicación 13, donde los hidrocarburos saturados son n-cicloalcanos de 6 a 12 átomos de carbono.
16. Procedimiento de obtención del catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, que comprende las etapas:
- 55 a. Disolver el agente promotor de la generación de radicales en un disolvente,
- b. adicionar la matriz reticular metal-orgánica a la mezcla obtenida en (a),
- 60 c. calentar la mezcla obtenida en (b),
- d. secar la mezcla obtenida en (c).
- 65 17. Procedimiento según la reivindicación 16, donde el disolvente es un disolvente polar orgánico.
18. Procedimiento según las reivindicaciones 16 ó 17, donde además se realiza una etapa previa en la que la matriz reticular metal-orgánica se somete a un tratamiento térmico.

## ES 2 363 399 A1

19. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 18, donde la mezcla de la etapa (c) se calienta a temperaturas entre 30 y 40°C durante tiempos entre 2 y 6 horas.

5 20. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 19, donde el secado de la etapa (d) se lleva a cabo a temperaturas entre los 70 y los 80°C durante tiempos entre 30 min y 2 horas.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201030069

②② Fecha de presentación de la solicitud: 20.01.2010

③② Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	A. DHAKSHINAMOORTHY et al., "Metal organic frameworks as efficient heterogeneous catalysts for the oxidation of benzylic compounds with t-butyl hydroperoxide", J. Catal., 2009, vol. 267, páginas 1-4, ver páginas 2-3, Tabla 1.	1-7,9
A	Y. WU et al., "Kinetics of oxidation of hydroquinone to p-benzoquinone catalyzed by microporous metal-organic frameworks $M_3(BTC)_2$ [M=copper (II), cobalt (II) or nickel (II); BTC= benzene-1,3,5-tricarboxylate] using molecular oxygen", Transition Metal Chem., 2009, vol. 34, nº 3, páginas 263-268.	1-20
A	F. X. LLABRES I XAMENA et al., "Metal organic frameworks (MOF) as catalysts: A combination of $Cu^{2+}$ and $Co^{2+}$ MOFs as an efficient catalyst for tetralin oxidation", J. Catal., 2008, vol. 255, nº 2, páginas 220-227.	1-20
A	J. KIM et al., "Selective oxidation of tetralin over a chromium terephthalate metal organic framework, MIL-101", Chem. Commun., 2009, vol.26, páginas 3904-3906.	1-20
A	A. U. CZAJA et al., "Industrial applications of metal-organic frameworks", Chem. Soc. Rev., 2009, vol. 38, páginas 1284-1293.	1-20

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

#### El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe  
07.07.2011

Examinador  
E. Dávila Muro

Página  
1/4

## CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**C07F19/00** (2006.01)

**B01J23/10** (2006.01)

**B01J23/16** (2006.01)

**B01J23/70** (2006.01)

**B01J31/04** (2006.01)

**C07B33/00** (2006.01)

**C07C27/10** (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C07F, B01J, C07B, C07C

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, XPESP, WPI, CAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 07.07.2011

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 8,10-20	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-7,9	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones 8,10-20	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-7,9	<b>NO</b>

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión.-**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	A. DHAKSHINAMOORTHY et al., J. Catal., 2009, vol. 267, pgs. 1-4.	
D02	Y. WU et al., Transition Metal Chem., 2009, vol. 34, nº 3, pgs. 263-268.	
D03	F. X. LLABRES I XAMENA et al., J. Catal., 2008, vol. 255, nº 2, pgs. 220-227.	
D04	J. KIM et al., Chem. Commun., 2009, vol.26, pgs. 3904-3906.	

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

El objeto de la invención es un catalizador sólido que comprende una matriz reticular metal-orgánica y un agente promotor generador de radicales libres. La matriz reticular metal-orgánica MOF está formada por un ligando orgánico multidentado como ácido 1,4-bencenodicarboxílico (BDC), ácido 1,3,5-bencenotricarboxílico (BTC), ácido 4,4-bifenilendicarboxílico, ácido 1,6-antracendicarboxílico o derivado de imidazol, y un metal de transición (Fe, Cu, Cr, Mn, V, Zn), lantánidos o actínidos. Como agente promotor se utilizan derivados de N-hidroxiimida, radicales nitroxilo (TEMPO, tetrametilpiridil-N-oxil) y complejos metálicos (1,4,7,10-tetraazaciclodecano y Co). La invención también se refiere a la preparación del sistema catalizador y al uso del mismo en procesos de oxidación aeróbica de alcanos y cicloalcanos.

El documento D01, que se considera el más próximo al objeto de la búsqueda, divulga los catalizadores de tipo MOF como Fe(BTC) y  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  y  $\text{Al}_2(\text{BDC})_3$  para la oxidación de compuestos bencílicos utilizando hidroperóxido de terc-butilo como oxidante en acetonitrilo. En particular, en D01 se menciona la utilización del catalizador Fe(BTC) en presencia de tetrametilpiridil-N-oxil (TEMPO) y de hidroquinona en un proceso de oxidación de xanteno a xantona (ver Tabla 1, entrada 12, y página 3, párrafo 3).

El documento D02 divulga unos catalizadores de tipo MOF de fórmula general  $\text{M}_3(\text{BTC})_2$  siendo  $\text{M}=\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  que se utilizan en un proceso de oxidación de hidroquinona a p-benzoquinona con oxígeno molecular.

El documento D03 divulga dos catalizadores MOF,  $\text{Cu}(\text{2-pymo})_2$  y  $\text{Co}(\text{PhIM})_2$  siendo 2-pymo=2-hidroxipirimidinolato y PhIM=fenilimidazolato que se emplean por separado y también de manera combinada en un proceso de oxidación aeróbica de tetralina dando  $\alpha$ -tetralona como producto principal.

El documento D04 divulga un proceso de oxidación selectiva de tetralina en el que se utiliza un catalizador MOF de Cr y tereftalato como ligando orgánico e hidroperóxido de terc-butilo o una mezcla trimetilacetaldehído- $\text{O}_2$  como oxidante.

En consecuencia, el objeto de la invención recogido en las reivindicaciones 1-7,9 no presenta novedad respecto a lo divulgado en el documento D01 y no satisface el criterio establecido en el Art. 6.1 LP 11/1986.

En cuanto a las reivindicaciones 8,10-20, aunque en D01 se divulga un catalizador de matriz reticular metal-orgánica como el Fe(BTC) combinado con un promotor de radicales libres como TEMPO, no se menciona la inclusión de un agente promotor de tipo N-hidroxiimina o un complejo metálico como 1,4,7,10-tetraazaciclodecano con  $\text{Co}^{2+}$ . Tampoco se menciona la preparación de dicho sistema catalizador o la utilización del mismo en procesos de oxidación aeróbica de alcanos o cicloalcanos. Por lo tanto, dichas reivindicaciones se consideran nuevas, con actividad inventiva y aplicación industrial (Arts. 6.1 y 8.1 LP 11/1986).