



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 369 827**

② Número de solicitud: 201030700

⑤ Int. Cl.:

**B01J 31/22** (2006.01)

**C07B 33/00** (2006.01)

**C07C 50/18** (2006.01)

**C07C 46/04** (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑫ Fecha de presentación: **12.05.2010**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **07.12.2011**

④ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:  
**07.12.2011**

⑦ Solicitante/s: **Universidad de Huelva  
Dr. Cantero Cuadrado, 6  
21071 Huelva, ES**

⑦ Inventor/es: **Pérez Romero, Pedro José;  
Díaz Requejo, María del Mar y  
Conde Alcántara, Ana Isabel**

⑦ Agente: **Temño Cenicerros, Ignacio**

⑤ Título: **Procedimiento para la oxidación catalítica de antracenos hasta antraquinonas y sistema catalítico para la realización del mismo.**

⑤ Resumen:

Procedimiento para la oxidación catalítica de antracenos hasta antraquinonas y sistema catalítico para la realización del mismo.

Procedimiento para la oxidación catalítica de antracenos hasta antraquinonas que incluye un sistema catalítico basado en compuestos de cobre de fórmula  $Tp^xCu(NCMe)$  que promueve la oxidación selectiva de antraceno y 2-etilantraceno a antraquinona y 2-etilantraquinona, respectivamente, utilizando peróxido de hidrógeno como oxidante. Se han alcanzado conversiones de los hidrocarburos de partida superiores al 95% con selectividades en los productos oxidados superiores al 98%, en procesos que tienen lugar a 80°C con tiempos de reacción de 2 h.

ES 2 369 827 A1

## DESCRIPCIÓN

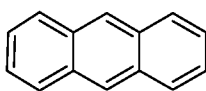
Procedimiento para la oxidación catalítica de antracenos hasta antraquinonas y sistema catalítico para la realización del mismo.

## Campo de la invención

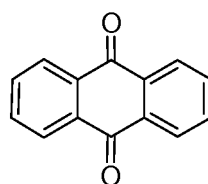
La presente invención se enmarca en el campo de la química, y más concretamente en el campo de la catálisis con aplicación en reacciones de oxidación de hidrocarburos.

## Estado de la técnica anterior

La antraquinona (antraceno-9,10-diona) es un producto de gran importancia en la industria química ya que sus derivados presentan numerosas aplicaciones. Entre ellas, destacan sus usos como pigmentos (alizarina), antioxidantes, inhibidores de polimerización o en la fabricación de papel.



Antraceno (AN)

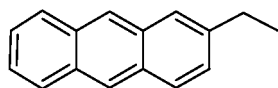


Antraquinona (AQ)

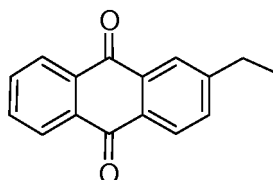
La síntesis industrial de la antraquinona se lleva a cabo mediante la oxidación directa del antraceno con ácido crómico (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol. A2, VCH, Weinheim, 1985, p. 34), mediante la condensación de benceno con anhídrido itálico o mediante reacciones de Diels-Alder (Butterworth, B. E.; Mathre, O.B.; Ballinger, K. *Mutagenesis* **2001**, 16, 169). Se han descrito asimismo algunos sistemas en fase homogénea, a escala de laboratorio, que operan en condiciones más suaves de presión y/o temperatura. Suelen hacer uso de catalizadores basados en metales de transición si bien necesitan de una cantidad apreciable de un ácido como co-catalizador (Tandon, P. K.; Gayatri; Sahgal, S.; Srivastava, M.; Singh, S. B. *Appl. Organometal. Chem.* **2007**, 21: 135-138; Tandon, P. K.; Baboo, R.; Singh, A. K.; Gayatri *Appl. Organometal. Chem.* **2006**, 20, 20-23; Gekhman, A. E.; Amelichkina, G. E.; Moiseeva, N. I.; Vargaftik, M. N.; Moiseev, I. I. *Kinetics and Catalysis* **2001**, 42, 496-505; Jacob, J.; Espenson, J. H. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 270, 55-59).

La 2-etilantraquinona (2EAQ) se emplea como intermedio en la síntesis de peróxido de hidrógeno, productos farmacéuticos, pesticidas y pigmentos. El procedimiento más extendido para la síntesis de 2EAQ está basado en la síntesis del ácido 2-(4'-etilbenzoyl)benzóico empleando un ácido de Lewis o de Brønsted. Este ácido se deshidrata mediante ácido sulfúrico concentrado o mediante óleum (Kenji I, Hiroyuki S, Yasuhisa I. JP 7118198 (1995); Devic M. WO 9628410 (1996); Evans W L. US 4404140 (1983)). Éste es un gran inconveniente, ya que el proceso genera ácidos residuales en grandes cantidades.

De manera similar a lo ya comentado en el caso del antraceno, se han descrito ejemplos de oxidación directa de alquilantracenos mediante procesos que hacen uso de catalizadores basados en metales de transición (Gekhman, A. E.; Amelichkina, G. E.; Moiseeva, N. I.; Vargaftik, M. N.; Moiseev, I. I. *Kinetics and Catalysis* **2001**, 42, 496-505).



2-Etilantraceno (2EAN)

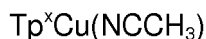


2-Etilantraquinona (2EAQ)

Sobre la base de lo anteriormente expuesto, el desarrollo de un proceso más simple, sin la generación de un alto volumen de residuos, que permita la conversión de antraceno y 2-etilantraceno en las correspondientes quinonas es altamente deseable, desarrollando por tanto un proceso limpio y respetuoso con el medio ambiente.

**Explicación de la invención**

Así pues, en un primer aspecto, la presente invención se refiere a un sistema catalítico que comprende la fórmula general (I)



Donde  $\text{Tp}^x$  es un ligando hidrotrispirazolilboratos.

El sistema catalítico comprende cobre en forma de compuesto de coordinación, en estado de oxidación +1.

En un aspecto más en particular, el ligando  $\text{Tp}^x$  es seleccionado de entre  $\text{Tp}^{\text{Ph}}$ ,  $\text{Tp}^{\text{Ms}}$ ,  $\text{Tp}^{\text{Br}_3}$  o  $\text{Tp}^{*,\text{Br}}$ .

En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la oxidación catalítica de antracenos hasta antraquinonas donde la oxidación catalítica de los antracenos se produce mediante el sistema catalítico descrito anteriormente, donde el agente oxidante es peróxido de hidrógeno y el medio de reacción son mezclas de acetonitrilo y diclorometano o dicloroetano.

En un aspecto más en particular, los antracenos son seleccionados de entre (a) antraceno y (b) 2-etilantraceno.

En un aspecto más en particular, las antraquinonas son seleccionadas entre (a) antraquinona (antraceno-9,10-diona) y (b) 2-etilantraquinona (2-etilantraceno-9,10-diona).

En un aspecto más en particular, la relación entre acetonitrilo y diclorometano es 1:1 (v:v), en un aspecto más en particular, en el procedimiento de la presente invención, se utiliza el dicloroetano cuando la temperatura de reacción es mayor a 40°C, siendo la relación entre acetonitrilo y dicloroetano de 1:1 (v:v).

En un aspecto más en particular, la temperatura de trabajo es de 80°C durante 2 h.

En un aspecto más en particular, la síntesis de la antraquinona se produce a partir de antraceno.

En un aspecto más en particular, la síntesis de la 2-etilantraquinona se produce a partir de 2-etilantraceno.

En un aspecto más en particular, el medio de reacción incluye agua.

En un aspecto más en particular, la relación molar entre el catalizador y el antraceno es 1:25.

En un aspecto más en particular, la relación molar entre el antraceno y el peróxido de hidrógeno es 1:60.

En un aspecto más en particular, la relación molar entre el catalizador y el 2-etilantraceno es 1:25.

En un aspecto más en particular, la relación molar entre el 2-etilantraceno y el peróxido de hidrógeno es 1:60.

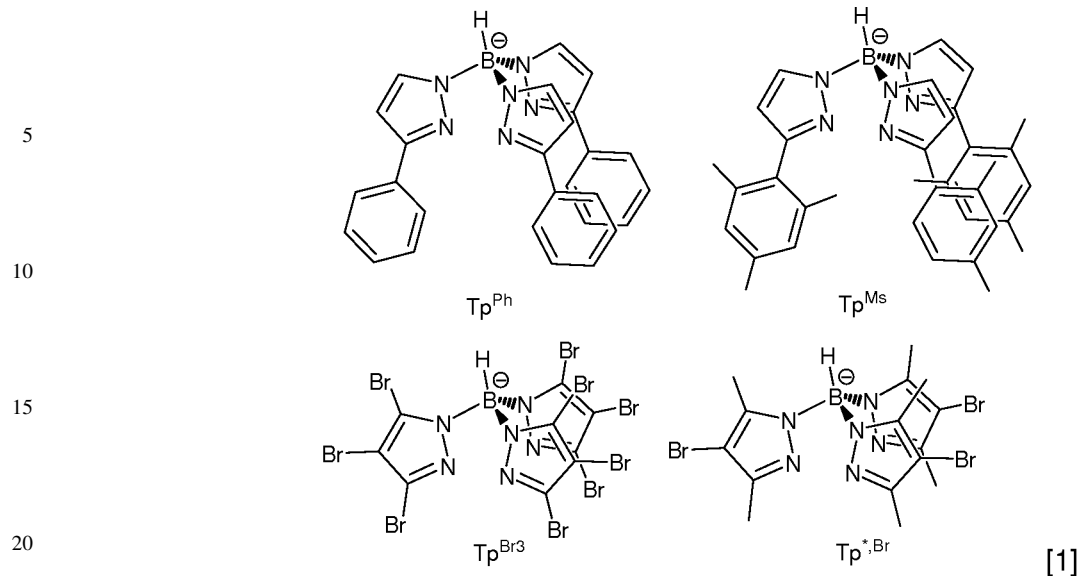
Gracias al procedimiento así descrito, se han alcanzado conversiones de los hidrocarburos de partida superiores al 95% con selectividades en los productos oxidados superiores al 98%, en procesos que tienen lugar a 80°C con tiempos de reacción de 2 h, como se ilustra a continuación en los ejemplos.

**Exposición detallada de modos de realización y Ejemplos**

Como ha sido previamente indicado, la presente invención tiene por objeto describir un procedimiento para la conversión directa de antraceno y 2-etilantraceno hasta antraquinona y 2-etilantraquinona respectivamente, empleando peróxido de hidrógeno (30% v/v) como oxidante y un compuesto de cobre como catalizador, en una mezcla acetonitrilo-diclorometano como medio de reacción.

El catalizador empleado es un complejo de cobre en estado de oxidación +1 de fórmula general  $\text{Tp}^x\text{Cu}(\text{NCCH}_3)$ , donde  $\text{Tp}^x$  representa a un ligando de la familia de los hidrotrispirazolilboratos.

En particular, los complejos con los ligandos  $\text{Tp}^{\text{Ph}}$ ,  $\text{Tp}^{\text{Ms}}$ ,  $\text{Tp}^{\text{Br}_3}$  y  $\text{Tp}^{*,\text{Br}}$ , tal y como se muestra a continuación, en la formulación [1], son los que han proporcionado los mejores resultados. La síntesis de estos compuestos ya ha sido descrita (Mairena, M. A.; Urbano, J.; Carbajo, J.; Maraver, J. J.; Álvarez, E.; Díaz-Requejo, M. M.; Pérez, P. J. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7428-7435).



25 Este sistema simple constituido por el complejo de cobre, el hidrocarburo, peróxido de hidrógeno (33% v/v), diclorometano y acetonitrilo ha conducido a un 95-98% de conversión de los hidrocarburos con una selectividad en las quinonas >98%, sin que se requiera el uso de ningún aditivo (ácidos, agentes transferentes de fase o similar).

El catalizador empleado puede ser cualquiera de los complejos  $Tp^x Cu(NCCH_3)$ , siendo  $Tp^x$  un ligando de los mostrados en la formulación [1].

30 La reacción tiene lugar en una mezcla 1:1 (en volumen), diclorometano:acetonitrilo, siendo 6 mL el volumen total preferido. El volumen de agua se corresponde con el que acompaña al peróxido de hidrógeno empelado en cada experimento, y que corresponde al de una disolución comercial del 30% v/v.

35 La cantidad de antraceno o etilantraceno empleada puede variar entre 0.25 y 1 mmol, siendo 0.25 mmol la preferida.

La cantidad de peróxido de hidrógeno utilizada puede variar entre 10 y 20 mmol, siendo 15 mmol la preferida.

40 La proporción antraceno (o etilantraceno)peróxido de hidrógeno puede variar entre 1:10 y 1:20, respectivamente, siendo 1:15 la preferida.

La carga de catalizador puede variar entre 1% y 4% respecto al benceno, siendo 4% la preferida.

45 La temperatura de reacción puede variar entre 20°C y 80°C, siendo 80°C la preferida. El tiempo de reacción puede variar entre 2 h y 24 h, siendo 2 h el preferido.

#### Ejemplo 1

50 En una matraz de 50 mL de capacidad se disolvieron 0.01 mmol del complejo  $Tp^{*,Br} Cu(NCCH_3)$ , en 3 mL de diclorometano, y se añadieron 0.25 mmol antraceno y 20 mmol de peróxido de hidrógeno (2 mL de 30% v/v en agua). Al matraz se le colocó una columna de reflujo y la mezcla se agitó durante 24 h a la temperatura ambiente. El análisis de la mezcla de reacción al cabo de dicho tiempo condujo a los resultados que se muestran en la tabla 1. La conversión de antraceno (AN) representa la fracción del mismo consumida (% en peso). La selectividad en antraquinona (AQ) corresponde al porcentaje (% en peso) de antraceno convertido en antraquinona. La Tabla 1 contiene los resultados procedentes de otros tres experimentos, realizados con mezclas de diclorometano y acetonitrilo en cantidades variables, manteniendo el volumen total constante.

TABLA 1

60

Entrada	Vol CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (mL)	Vol MeCN (mL)	Conversión (%)	Selectividad AQ(%)
1	3	0	15	>95
2	3	3	85	>95
3	1	5	>99	>98
4	5	1	12	>95

65

## ES 2 369 827 A1

### Ejemplo 2

Para evaluar el efecto de la temperatura, se repitió el procedimiento anterior empleando  $\text{Tp}^{*\text{Br}}\text{Cu}(\text{NCCH}_3)$  como catalizador y 10 mmol de  $\text{H}_2\text{O}_2$  como oxidante, a distintas temperaturas (con dicloroetano si la  $T^a$  de reacción es superior a  $40^\circ\text{C}$ ). Los resultados se muestran en la tabla 2.

TABLA 2

Entrada	Temperatura	Tiempo de reacción (h)	Conversión AN (%)	Selectividad AQ (%)
1	20 °C	2	11	>95
2	20 °C	24	85	>95
3	40 °C	2	34	>95
4	40 °C	15	83	>95
5	60 °C	2	34	>95
6	60 °C	4	70	>95
7	80 °C	2	>95	>98

### Ejemplo 3

Se repitió el procedimiento descrito en el ejemplo 2 empleando distintos complejos  $\text{Tp}^x\text{Cu}(\text{NCCH}_3)$  como catalizador, calentando la mezcla de reacción durante 2 h a  $40^\circ\text{C}$  y a  $80^\circ\text{C}$ . Los resultados se muestran en la tabla 3.

TABLA 3

Entrada	catalizador	temperatura (° C)	mmol antraceno	mmol $\text{H}_2\text{O}_2$	conversión AN (%)	selectividad AQ (%)
1	$\text{Tp}^{\text{Ph}}\text{Cu}(\text{NCCH}_3)$	40	0.25	20	18	>95
2	$\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{Cu}(\text{NCCH}_3)$	40	0.25	20	25	>95
3	$\text{Tp}^{*\text{Br}}\text{Cu}(\text{NCCH}_3)$	40	0.25	20	34	>95
4	$\text{Tp}^{\text{Br}^3}\text{Cu}(\text{NCCH}_3)$	40	0.25	20	24	>95
5	$\text{Tp}^{\text{Ph}}\text{Cu}(\text{NCCH}_3)$	80	0.25	15	>95	>98
6	$\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{Cu}(\text{NCCH}_3)$	80	0.25	15	>95	>98
7	$\text{Tp}^{*\text{Br}}\text{Cu}(\text{NCCH}_3)$	80	0.25	15	>95	>98
8	$\text{Tp}^{\text{Br}^3}\text{Cu}(\text{NCCH}_3)$	80	0.25	15	>95	>98

## ES 2 369 827 A1

### Ejemplo 4

Se repitió el procedimiento descrito en el ejemplo 3 empleando  $\text{Tp}^{*\text{Br}}\text{Cu}(\text{NCCH}_3)$  como catalizador, y calentando a  $80^\circ\text{C}$  durante 2 h, variando la cantidad de oxidante. Los resultados se muestran en la tabla 4.

TABLA 4

Entrada	mmol $\text{H}_2\text{O}_2$	Conversión AN (%)	Selectividad AQ (%)
1	1	80	>95
2	5	90	>95
3	10	96	>98
4	20	98	>98

### Ejemplo 5

Se repitió el procedimiento descrito en el ejemplo 4 empleando  $\text{Tp}^{*\text{Br}}\text{Cu}(\text{NCCH}_3)$  como catalizador, 1 mmol de antraceno, 40 mmol de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en una mezcla de 5 mL de acetonitrilo y 5 mL de dicloroetano como disolvente, y calentando a  $80^\circ\text{C}$ , variando la carga del catalizador. Los resultados se muestran en la tabla 5.

TABLA 5

Entrada	Mol% catalizador	Tiempo de reacción	Conversión AN (%)	Selectividad AQ (%)
1	1	2 h	75	80
2	1	7 h	>95	>98
3	4	2 h	75	>95

### Ejemplo 6

Siguiendo el ejemplo 1, se disolvieron 0.01 mmol del complejo  $\text{Tp}^{*\text{Br}}\text{Cu}(\text{NCCH}_3)$ , en 3 mL de diclorometano, y se añadieron 0.25 mmol de 2-etilantraceno y 20 mmol de peróxido de hidrógeno (2 mL de 30% v/v en agua). Tras 24 h de agitación a la temperatura ambiente, el análisis de la mezcla de reacción al cabo de dicho tiempo condujo a los resultados que aparecen en la tabla 6. La conversión de 2-etilantraceno (2-EAN) representa la fracción del mismo consumida (% en peso). La selectividad en 2-etilantraquinona (2-EAQ) (% en peso) corresponde al porcentaje de 2-etilantraceno convertido en 2-etilantraquinona. La tabla 6 contiene los resultados procedentes de dos experimentos, en presencia o en ausencia de acetonitrilo (3 mL) añadido.

TABLA 6

Entrada	Disolvente	Conversión 2EAN (%)	Selectividad 2EAQ (%)
1	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	20	>95
2	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeCN}$	>95	>95

## ES 2 369 827 A1

### Ejemplo 7

Para evaluar el efecto de la temperatura, se repitió el procedimiento anterior empleando  $\text{Tp}^{*\text{Br}}\text{Cu}(\text{NCCH}_3)$  como catalizador y 10 mmol de  $\text{H}_2\text{O}_2$  como oxidante, a distintas temperaturas, empleando dicloroetano en lugar de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  si la  $T^a$  de reacción es mayor a  $40^\circ\text{C}$ . Los resultados se muestran en la tabla 7.

TABLA 7

Entrada	Temperatura	Tiempo de reacción (h)	Conversión 2EAN (%)	Selectividad 2EAQ (%)
1	20 °C	24	95	>95
2	40 °C	10	82	>95
3	60 °C	4	>98	>98
4	80 °C	2	>98	>98

### Ejemplo 8

Se repitió el procedimiento descrito en el ejemplo 7 empleando distintos complejos  $\text{Tp}^x\text{Cu}(\text{NCCH}_3)$  como catalizador, calentando la mezcla de reacción durante 2 h a  $80^\circ\text{C}$ . Los resultados se muestran en la siguiente tabla.

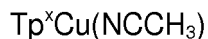
TABLA 8

Entrada	Catalizador	mmol 2EAN	mmol $\text{H}_2\text{O}_2$	conversión 2EAN (%)	Selectividad 2EAQ (%)
1	$\text{Tp}^{\text{Ph}}\text{Cu}(\text{NCCH}_3)$	0.25	15	>98	>98
2	$\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{Cu}(\text{NCCH}_3)$	0.25	15	>98	>98
3	$\text{Tp}^{*\text{Br}}\text{Cu}(\text{NCCH}_3)$	0.25	15	>98	>98
4	$\text{Tp}^{\text{Br}^3}\text{Cu}(\text{NCCH}_3)$	0.25	15	>98	>98

**REIVINDICACIONES**

1. Sistema catalítico que comprende la fórmula general (I)

5



10 Donde  $\text{Tp}^x$  es un ligando hidrotrospirazolilboratos.

2. Sistema catalítico según la reivindicación 2 porque el ligando  $\text{Tp}^x$  es seleccionado de entre  $\text{Tp}^{\text{Ph}}$ ,  $\text{Tp}^{\text{Ms}}$ ,  $\text{Tp}^{\text{Br}^3}$  o  $\text{Tp}^{*\text{Br}}$ .

15

3. Procedimiento para la oxidación catalítica de antracenos hasta antraquinonas **caracterizado** porque la oxidación catalítica de los antracenos se produce mediante el sistema catalítico según las reivindicaciones 1 a 2, donde el agente oxidante es peróxido de hidrógeno y el medio de reacción son mezclas de acetonitrilo y diclorometano o dicloroetano.

20

4. Procedimiento según la reivindicación 3, donde los antracenos son seleccionados de entre (a) antraceno y (b) 2-etilantraceno.

5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 3-4 donde las antraquinonas son seleccionadas entre (a) antraquinona (antraceno-9,10-diona) y (b) 2-etilantraquinona (2-etilantraceno-9,10-diona).

25

6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 3-5 donde la relación entre acetonitrilo y diclorometano o dicloroetano es 1:1 (v:v).

7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 3-6 donde la temperatura de trabajo es de 80°C durante 2 h.

30

8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 3-7 donde la síntesis de la antraquinona se produce a partir de antraceno.

9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 3-7 donde la síntesis de la 2-etilantraquinona se produce a partir de 2-etilantraceno.

35

10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 3-9 donde el medio de reacción incluye agua.

11. Procedimiento según la reivindicación 8, donde la relación molar entre el catalizador y el antraceno es 1:25.

40

12. Procedimiento según la reivindicación 8, donde la relación molar entre el antraceno y el peróxido de hidrógeno es 1:60.

13. Procedimiento según la reivindicación 9, donde la relación molar entre el catalizador y el 2-etilantraceno es 1:25.

45

14. Procedimiento según la reivindicación 9, donde la relación molar entre el 2-etilantraceno y el peróxido de hidrógeno es 1:60.

50

55

60

65





OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201030700

②② Fecha de presentación de la solicitud: 12.05.2010

②③ Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	G. P. A. YAP et al., "Unusual polybrominated polypyrazolylborates and their copper (I) complexes: Synthesis, characterization and catalytic activity", Inorg. Chem., 2007, vol. 46, páginas 780-787, ver Esquema 3 y Tabla 3.	1,2
X	A.CABALLERO et al., "Hydrotrispyrazolylborate-copper complexes as catalysts for the styrene cyclopropanation reaction with ethyl diazoacetate under homogeneous and heterogeneous conditions", Inorg. Chim. Acta, 2009, vol. 362, páginas 4599-4602, ver Tabla 2.	1,2
X	M. DIAZ-REQUEJO et al., "Copper, silver and gold-based catalysts for carbene addition or insertion reactions", J. Organometallic Chem., 2005, vol. 690, páginas 5441-5450, ver Tabla 1.	1,2
X	J. MUÑOZ-MOLINA et al., "Copper-homoscorpionate complexes as active catalysts for atom transfer radical addition to olefins", Inorg. Chem., 2007, vol. 46, páginas 7725-7730, ver Tabla 1.	1,2
A	PT 107413 A (INST. SUP. TECN. GALTEC/GAPI DO INST.) 24.11.2009, todo el documento.	1-14
A	S. M. GORUN et al., "Synthesis and molecular structures and oxidation catalysis of mixed alkyl, fluoroalkyl pyrazolylborate metal complexes", Inorg. Chim. Acta, 2000, vol. 297, nº 1-2, páginas 383-388.	1-14

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  
26.09.2011

Examinador  
E. Dávila Muro

Página  
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**B01J31/22** (2006.01)

**C07B33/00** (2006.01)

**C07C50/18** (2006.01)

**C07C46/04** (2006.01)

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

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: 26.09.2011

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 3-14	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1,2	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones 3-14	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1,2	<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	G. P. A. YAP et al., Inorg. Chem., 2007, vol. 46, pgs. 780-787.	
D02	A.CABALLERO et al., Inorg. Chim. Acta, 2009, vol. 362, pgs. 4599-4602.	
D03	M. DIAZ-REQUEJO et al., J. Organometallic Chem., 2005, vol. 690, pgs. 5441-5450.	
D04	J. MUÑOZ-MOLINA et al., Inorg. Chem., 2007, vol. 46, pgs. 7725-7730.	
D05	PT 107413 A (INST. SUP. TECN. GALTEC/GAPI DO INST.)	24.11.2009
D06	S. M. GORUN et al., Inorg. Chim. Acta, 2000, vol. 297, nº 1-2, pgs. 383-388.	

**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 sistema catalítico de fórmula  $Tp^xCu(NCCH_3)$  donde  $Tp^x$  es un ligando hidrotrospirazoliborato con distintos sustituyentes. La invención también se refiere a un procedimiento de oxidación catalítica de antracenos a antraquinonas con peróxido de hidrógeno en el cual se utiliza este sistema catalítico.

El documento D01 divulga unos complejos de Cu con ligandos hidrotrospirazoliborato  $Tp^xCu(NCMe)$  con sustituyentes Br, Ph, Me en el anillo de pirazol (ver Esquema 3). Estos complejos se utilizan como catalizadores en reacciones de transferencia de carbenos y nitrenos (ver Tabla 3).

El documento D02 divulga también unos complejos de Cu con ligandos hidrotrospirazoliborato y distintos sustituyentes alquilo, cicloalquilo o arilo en el anillo de pirazol. Estos complejos se utilizan como catalizadores para la ciclopropanación de estireno con diazoacetato de etilo en condiciones homogéneas o heterogéneas (ver Tabla 2).

El documento D03 divulga unos catalizadores de Cu(I) que contienen ligandos trispirazoliborato  $Tp^xCu(NCMe)$  siendo  $x = Cy, Ph, Ms, Br^3, Br$  (ver Tabla 1) que se emplean en diversas reacciones de ciclopropanación de olefinas e inserción de carbenos en enlaces C-H.

El documento D04 divulga unos complejos de Cu(I) con ligandos hidrotrospirazoliboratos sustituidos que se utilizan como catalizadores en procesos de transferencia radicalica de alquenos polihalogenados a olefinas en condiciones suaves (ver Tabla 1).

A la vista de los documentos citados, se considera que las reivindicaciones 1 y 2 no son nuevas (Art. 6.1 LP 11/1986)..

El documento D05 divulga unos complejos de Cu(I) con ligandos tris(pirazolil)metano funcionalizados con susituyentes hidrofílicos en el carbono metínico  $CuCl_2[HOCH_2C(pz)_3]$  y  $CuCl_2[CH_3SO_2OCH_2C(pz)_3]$  siendo pz = pirazolilo. Estos complejos se utilizan como catalizadores en la oxidación de ciclohexano a ciclohexanona y ciclohexanol con peróxido de hidrógeno en agua o acetonitrilo a temperatura ambiente.

El documento D06 divulga la síntesis de complejos de Cu(I), Co(II) y Mn(II) con ligandos tris y bispirazoliboratos con sustituyentes alquilfluorados  $TpCF_3CH_3$  y  $BpCF_3CH_3$ . Estos compuestos se utilizan como catalizadores en procesos de oxidación de ciclohexano con hidropéroxido de cumeno como oxidante.

No se han encontrado en el estado de la técnica documentos que describan reacciones de oxidación catalítica de antracenos a antraquinonas en los que el catalizador empleado sea un complejo de Cu(I) con ligandos hidrotrospirazoliboratos sustituidos como los de la invención. Tampoco existen indicios que lleven al experto en la materia a concebir el uso de dichos catalizadores en procesos de oxidación de compuestos aromáticos con peróxidos.

En consecuencia, la invención recogida en las reivindicaciones 3-14 de la solicitud es nueva, se considera que implica actividad inventiva y que tiene aplicación industrial (Arts. 6.1 y 8.1 LP 11/1986).