



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 371 718**

② Número de solicitud: 201000665

⑤ Int. Cl.:
C07C 51/235 (2006.01)
C07F 15/00 (2006.01)
C01G 55/00 (2006.01)
C01G 49/00 (2006.01)
B01J 31/24 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

② Fecha de presentación: **11.05.2010**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **09.01.2012**

④ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
09.01.2012

⑦ Solicitante/s: **OTRI-Universidad de Almería
Ctra. de Sacramento, s/n
04120 La Cañada de San Urbano, Almería, ES**

⑦ Inventor/es: **Romerosa Nievas, Antonio Manuel**

⑦ Agente: **No consta**

⑤ Título: **Procedimiento y catalizador para la oxidación selectiva de grupos aldehído.**

⑤ Resumen:

Procedimiento y catalizador para la oxidación selectiva de grupos aldehído. La presente invención se refiere a un procedimiento para la oxidación selectiva de grupos aldehído que comprende poner en contacto en el medio de reacción acuoso el compuesto o compuestos que comprenden el grupo aldehído con un compuesto de coordinación soluble en agua. Dicho compuesto de coordinación, que es el catalizador para la oxidación selectiva, está constituido por un metal, que preferiblemente se selecciona entre rutenio y/o hierro, coordinado a un ligando perteneciente al grupo de las fosfinas.

ES 2 371 718 A1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento y catalizador para la oxidación selectiva de grupos aldehído.

5 Sector de la técnica

La presente invención se refiere a un procedimiento encuadrado en el sector técnico de la oxidación selectiva de grupos aldehído contenidos en una molécula orgánica, así como a un catalizador para su realización.

10 Estado de la técnica

Actualmente los productos obtenidos por oxidación de aldehídos, tales como los ácidos, se encuentran entre los productos químicos más demandados. Los procesos tradicionales de oxidación de aldehídos requieren oxidantes enérgicos y condiciones muy rigurosas que son poco selectivas, teniendo como consecuencia que no solo el grupo aldehído se oxide. La oxidación del grupo aldehído es competitiva con otros grupos tales como los grupos aminas. Por lo tanto la oxidación selectiva de un grupo aldehído está limitada por el tipo de grupos que lo acompañen en la molécula y se delimita a los procedimientos de oxidación que se conocen como selectivos. Como consecuencia, muchos derivados oxidados de moléculas con grupos aldehído no pueden obtenerse directamente de los aldehídos, porque no se dispone de un procedimiento selectivo para la oxidación del grupo aldehído en presencia de otros grupos funcionales en la molécula. De tal forma, que algunos compuestos oxidados no se pueden obtener por vía directa de su respectivo aldehído. Así pues, la importancia de la síntesis de derivados oxidados a partir de moléculas con grupos aldehídos radica en la disponibilidad que se tiene de este tipo de compuestos químicos además de la gran variedad de derivados aldehídicos naturales y artificiales que se conocen. Hasta la fecha se conocen varios ejemplos de oxidación de aldehídos a través de oxidantes tales como O₂. [N. Shapiro, A. Vigalok, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47, 2849; J. R. McNesby, C. A. Heller, *Chem. Rev.* 1954, 54, 325; S. S. Maslov, E. A. Blyumberg, *Russian Chem. Rev.*, 1976, 45, 155; L. Sajus, I. S. De Roch in *Comprehensive Chemical Kinetics*, Vol.16 (Eds.: C. H. Bamford, C. F. H. Tipper), 1980, p. 89.]

Por otro lado, comúnmente se considera la síntesis de compuestos químicos en agua mediante procesos catalíticos homogéneos como procedimientos más económicos y rentables además de ser más respetuosos- con el medio ambiente (“Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds”. Cornils B.; Wolfgang A. Herrmann, 1996, VCH mbH.).

Mediante la catálisis homogénea en agua usando catalizadores metálicos acuosolubles se recupera prácticamente el metal que constituye el catalizador contaminando a los productos por debajo de los límites de detección actuales. Los productos obtenidos son más puros, no necesitan purificaciones posteriores y de esta forma pueden ser empleados en sistemas biológicos sin que exista un posible peligro de contaminación con metales pesados (Jóo, F.; Kathó, Á. J. *Mol. Catalysis A: Chem.* 1997, 116, 3) .

Sin embargo, no existe en la actualidad ningún ejemplo en donde se describa la oxidación selectiva del grupo aldehído en medio acuoso a temperaturas moderadas y menos aún en donde la luz visible juegue algún papel, o como activador del proceso o como fuente de energía. Un procedimiento que reúna estas características sería económico, simple y respetuoso con el medio ambiente, ya que emplea agua, radiación visible y la contaminación con el metal es mínima.

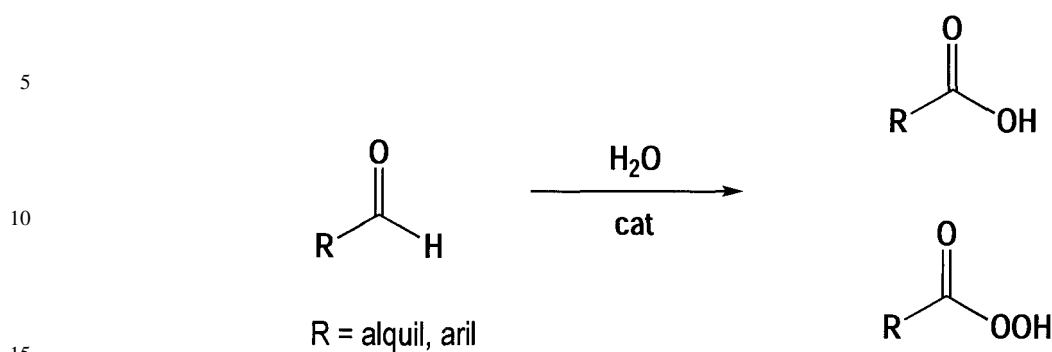
Sería por lo tanto deseable desarrollar un procedimiento para la oxidación selectiva de grupos aldehído contenidos en una molécula orgánica y en presencia de otros grupos funcionales orgánicos, pudiéndose efectuar dicho procedimiento en el medio acuoso, en atmósfera oxidante o inerte y a presión normal.

50 Exposición de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para la oxidación selectiva de grupos aldehído en moléculas orgánicas, que se lleva a cabo en medio acuoso, donde se pone en contacto el grupo aldehído con un compuesto de coordinación soluble en agua constituido por un metal coordinado a un ligando perteneciente al grupo de las fosfinas, el cual funciona como un catalizador para la oxidación de aldehídos.

Otro objeto de la presente invención es un catalizador para la oxidación selectiva de grupos aldehído en medio acuoso que comprende un compuesto de coordinación soluble en agua constituido por un metal coordinado a un ligando perteneciente al grupo de las fosfinas.

Los autores de la presente invención han conseguido desarrollar un compuesto de coordinación soluble en agua constituido por un metal coordinado a un ligando, donde el metal se selecciona de rutenio y/o hierro y el ligando pertenece al grupo de las fosfinas, cuyo uso en el presente procedimiento inventivo permite obtener todos los derivados oxidados de un grupo aldehído tales como ácidos o superácidos tanto alquílicos como arílicos, conservando la integridad y posición del resto de grupos funcionales de la molécula.



20 El procedimiento para la oxidación selectiva de grupos aldehído se puede efectuar en agua, como disolvente, en aire, como atmósfera de reacción o en gases inertes, a presión atmosférica y a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente, según condiciones particulares de la reacción de oxidación.

25 Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento y a un catalizador para la oxidación selectiva de grupos aldehído. Dicho procedimiento comprende poner en contacto en el medio de reacción acuoso el compuesto o compuestos que comprenden el grupo aldehído con un compuesto de coordinación soluble en agua. Dicho compuesto de coordinación, que es el catalizador para la oxidación selectiva de grupos aldehído en medio acuoso, está constituido por un metal, que preferiblemente se selecciona entre rutenio y/o hierro, coordinado a un ligando perteneciente al grupo de las fosfinas. El metal puede estar en forma de sus sales (por ejemplo RuX_3 , FeX_2 , FeX_3), que se seleccionan entre haluros, nitratos, fosfatos, percloratos y carbonatos. Puesto que los átomos metálicos coordinados con los ligandos adecuados presentan una alta actividad catalítica, la presente invención se basa en los ligandos pertenecientes al grupo de las fosfinas, preferiblemente las fosfinas solubles en agua con uno o dos átomos de fósforo, que pueden ser seleccionados de entre las fosfinas con grupos sulfonato, fosfato, carbonato, amina, amonio, carboxilato, alcohol, aldehído y/o sus mezclas. Dichos ligandos permiten solubilizar el átomo metálico además de favorecer una adecuada reactividad química del mismo de manera que le permita ser el mediador catalítico de la reacción de oxidación.

30 Aunque el procedimiento de oxidación se llevará a cabo en un medio de reacción formado por agua como único disolvente, en una realización de la presente invención la oxidación se puede llevar a cabo en presencia de un disolvente orgánico, siendo el agua una parte mayoritaria o minoritaria de una mezcla de disolventes. Se pueden seleccionar disolventes orgánicos adecuados de entre etanol, metanol, isopropanol, terbutanol, acetato de etilo, etilenglicol, diglima, glima, acetona, cloroformo, diclorometano, acetonitrilo, nitrometano, tolueno, benceno, dioxano, tetrahidrofurano, y/o sus mezclas, siendo de particular interés etanol, acetona y tolueno.

45 Asimismo, el catalizador se encuentra disuelto en agua mientras que la mayoría de los reactivos, así como los productos, permanecen disueltos en una fase orgánica (catálisis homogénea en bifase) o precipitan en el medio acuoso (catálisis homogénea en monofase acuosa). El catalizador se aísla fácil y completamente del sistema reactivo permitiendo reducir el número de etapas que constituyen los procesos sintéticos y simplifica la separación de los productos finales.

El procedimiento también se puede llevar a cabo en un medio polifásico, acuoso/orgánico/iónico, u otro no miscible de los tres tipos de disolventes conocidos.

55 El proceso de oxidación se puede llevar a cabo en condiciones de temperatura de entre 0°C y 100°C y entre 0,5 y 100 atmósferas de presión, con o sin agitación. Preferiblemente, las reacciones se llevan a cabo a un rango de temperaturas de 5°C a 60°C y con presiones entre 0,5 y 10 atmósferas. Aunque estas condiciones dependerán de la naturaleza de los reactivos y productos. Asimismo puede ser necesaria la utilización del vacío, por ejemplo en caso de formación de un gas en condiciones atmosféricas, que favorezca el transcurso adecuado de la reacción. Del mismo modo, en el caso de los reactivos o productos sensibles a altas temperaturas, incluso a la del ambiente, puede ser necesario enfriar el sistema.

60 Aunque la fuente de oxidación es el agua, por lo tanto no se requiere el uso de otro medio oxidativo, la oxidación se puede llevar a cabo en una atmósfera oxidante o inerte, según los reactivos o productos formados que pueden ser sensibles al oxígeno del aire. Por lo tanto la atmósfera de la reacción se selecciona según las propiedades de los reactivos y/o productos formados.

ES 2 371 718 A1

En otro modo de realización del procedimiento inventivo, la reacción de oxidación se lleva a cabo en presencia de radiación visible y/o ultravioleta, en caso de necesidad de intensificar la radiación del medio y favorecer la reacción de oxidación. Siendo la reacción en condiciones normales, es decir con luz natural, el medio suficiente para iniciar la radiación y posibilitar su correcto transcurso.

5 El ajuste de las condiciones arriba mencionadas cabe dentro de los conocimientos de un experto en la técnica, las cuales hay que establecer para facilitar y habilitar el correcto transcurso de la reacción selectiva de oxidación mediante el uso del compuesto de coordinación de la invención.

10 El procedimiento de la presente invención contempla opcionalmente el uso de cualquier compuesto adicional con actividad catalítica en la oxidación de grupos aldehído. Su función sería principalmente como iniciador de la reacción en el caso de que fuera necesario, dado que el procedimiento no requiere su uso para el correcto transcurso de la reacción. Como compuestos adicionales se pueden utilizar por ejemplo peróxido de hidrógeno, peróxidos orgánicos, óxidos de cerio, óxidos de molibdeno y similares.

15 Del mismo modo, la oxidación selectiva objeto de la presente invención, se puede llevar a cabo en presencia de sólidos inertes o catalizadores para la oxidación de grupos aldehído. Por un lado los sólidos inertes serían útiles para conseguir una mejor y más rápida homogenización de la reacción, y por otro lado la adición de otros catalizadores sería necesaria cuando se necesite un iniciador de la reacción. Todo ello para que la reacción sea más rápida y haya menos probabilidades de dar productos no deseados. Como ejemplos de los sólidos inertes se pueden mencionar resinas, plásticos, vidrio o similares, mientras que como catalizadores se pueden mencionar compuestos de Pt, de Ce o de Ir entre otros posibles.

20 La presente invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, los cuales no pretenden ser limitativos de su alcance.

Ejemplo 1

30 En un balón de vidrio de 50 mL se añade con fuerte agitación agua (10 mL), RuCl_3 (170 mg), NaTPPMS [$\text{NaPPh}_2(3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3)$] (900 mg) y decanal (10 g). La suspensión se calienta a 50°C durante 4 horas con fuerte agitación y atmósfera inerte. La solución obtenida se enfría, se extrae con tres fracciones de 10 mL de éter etílico las cuales se reúnen. Por evaporación del éter etílico se obtiene ácido decanóico.

35 Ejemplo 2

En un tubo de 80 mm de diámetro se añade con fuerte agitación etanol (70 mL), agua 20 mL, $\text{Ru}(\text{NO}_3)_3$ (250 mg), metil-ciclopentadienilo (900 mg), PTA (PTA = 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantano) (400 mg) y 5-(4-clorofenil)isoxalona-3-carboxaldehído (5.0 g). La suspensión se mantiene a 60°C durante 6 horas. Por enfriamiento se obtiene el ácido 5-(4-clorofenil)isoxalona-3-carboxaloico, el cual se filtra y recristaliza en 40 mL de etanol.

Ejemplo 3

45 En un balón de reacción se refluje agua (50 mL), $[\text{FeCp}^*\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ (300 mg) (Cp^* = pentametilciclopentadienil) y $\text{dmPTA}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (dmPTA = N,N'-dimetil-1,3,5-triaza-7-phosphaadamantano) (93 mg). A las 4 horas la suspensión se filtra y se añade 4-etil-3-nitrobenzaldehído (4.7 g) y 20 mL de CHCl_3 . La mezcla se mantuvo con fuerte agitación durante 4 horas a 60°C . La mezcla se enfría se separa la fase orgánica, y la fase acuosa se extrae con 3 fracciones de 10 mL de CHCl_3 . Todas las fases orgánicas se juntan y secan con MgSO_4 . Después de filtrado, la fase orgánica se evaporó dando lugar al ácido 4-etil-3-nitrobenzoico. La fase acuosa que contiene el sistema catalítico puede emplearse en posteriores ciclos sintéticos.

Ejemplo 4

55 En un balón de reacción de 500 mL se añade con fuerte agitación H_2O_2 (30%, 150 mL), RuCl_3 (120 mg), PTA (679 mg), $\text{PPh}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_4)\text{Cl}$ (264 mg) y 5.0 g de 2-vinilbenzaldehído. La suspensión se mantiene a 50°C durante 6 horas, manteniendo la agitación y bajo atmósfera de oxígeno. La suspensión obtenida se enfría y se extrae con 3 fracciones de 20 mL de CH_2Cl_2 , las cuales se reúnen y se secan con MgSO_4 . Por evaporación del disolvente se obtiene el ácido 2-vinilbenzoperoxoico. La fase acuosa se puede reutilizar para siguientes posteriores ciclos sintéticos.

Ejemplo 5

65 En un contenedor con 5 litros se añaden $\text{Ru}_2(\text{CO}_3)_3$ (0.5 g), NaTPPTS ($\text{Na}_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_3$) (2 g), $\text{HCCH}(\text{OCH}_3)$ naftilo (5 g), 2 L de acetona y 0.25 L de agua. Se añaden 2 L de octanal, se cierra el contenedor y se lleva a 60°C . A las 8 horas se enfría, el ácido octanóico obtenido se decanta, se pasa por una columna de zeolita y se evapora al vacío hasta que no se extraiga más acetona.

ES 2 371 718 A1

Ejemplo 6

5 En un matraz se añade con fuerte agitación tolueno (50 mL), agua (10 mL), [Ru(CpCOOH)Cl(PPh₃)₂] (300 mg) y mPTA(CF₃SO₃) (mPTA = methyl-1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane) (376 mg), refluviéndose la suspensión resultante. A las 4 horas la solución obtenida se filtra y se añade (E)-4-oxoundec-7-enal (3.0 g). La mezcla se mantiene con fuerte agitación a 50°C y bajo radiación de 360 nm. A las 6 horas la mezcla resultante se enfría y se extrae con tres fracciones de 10 mL de CH₂Cl₂. Las fases orgánicas se juntan y secan con MgSO₄. Por evaporación del disolvente se obtuvo el ácido (E)-4-oxoundec-7-enoico.

10 Los experimentos realizados han confirmado la utilidad y la eficacia del presente procedimiento de oxidación selectiva de grupos aldehído en presencia de otros grupos funcionales en una molécula orgánica, dando lugar a los derivados oxidados sin que el resto de grupos funcionales de la molécula se vean alterados en su composición o posición relativa.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 371 718 A1

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la oxidación selectiva de grupos aldehído que comprende poner en contacto en un medio de reacción acuoso el compuesto o compuestos que comprenden el grupo aldehído con un compuesto de coordinación soluble en agua constituido por un metal coordinado a un ligando perteneciente al grupo de las fosfinas.
- 10 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 donde el metal se selecciona del grupo que comprende rutenio y/o hierro.
- 15 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2 donde el metal está en forma de sales, que se seleccionan entre haluros, nitratos, fosfatos, percloratos y carbonatos.
- 20 4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 donde la fosfina se selecciona de entre fosfinas con grupos sulfonato, fosfato, carbonato, amina, amonio, carboxilato, alcohol, aldehído y/o sus mezclas.
- 25 5. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde la oxidación se lleva a cabo en presencia de un disolvente orgánico.
- 30 6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5 donde el disolvente orgánico se selecciona de entre etanol, metanol, isopropanol, terbutanol, acetato de etilo, etilenglicol, diglima, glima, acetona, cloroformo, diclorometano, acetonitrilo, nitrometano, tolueno, benceno, dioxano, tetrahidrofurano, y/o sus mezclas.
- 35 7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6 donde el disolvente orgánico es una mezcla de etanol, acetona y/o tolueno.
- 40 8. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde la oxidación se lleva a cabo a un rango de temperaturas de entre 0°C y 100°C, con o sin agitación.
- 45 9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8 donde la oxidación se lleva a cabo a un rango de temperaturas de entre 5 y 60°C.
- 50 10. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde la oxidación se lleva a cabo en atmósfera oxidante o inerte y a presiones comprendidas entre 0,5 y 100 atm.
- 55 11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10 donde el rango de presiones es de entre 0,5 y 10 atm.
- 60 12. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde la oxidación se lleva a cabo en presencia de radiación visible y/o ultravioleta.
- 65 13. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde la oxidación se lleva a cabo en presencia de cualquier compuesto adicional con actividad catalítica en la oxidación de grupos aldehído, seleccionado del grupo que comprende peróxido de hidrógeno, peróxidos orgánicos, óxidos de cerio y óxidos de molibdeno.
14. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde la oxidación se lleva a cabo en presencia de sólidos inertes, seleccionados del grupo que comprende resinas, plásticos y vidrio; o catalizadores para la oxidación de grupos aldehído seleccionados del grupo que comprende compuestos de Pt, de Ce y de Ir.
15. Un catalizador para la oxidación selectiva de grupos aldehído en medio acuoso que comprende un compuesto de coordinación soluble en agua constituido por un metal coordinado a un ligando perteneciente al grupo de las fosfinas.
16. Un catalizador de acuerdo con la reivindicación 15 donde el metal se selecciona del grupo que comprende rutenio y/o hierro.
17. Un catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 15 y 16 donde el metal está en forma de sales, que se seleccionan entre haluros, nitratos, fosfatos, percloratos y carbonatos.
18. Un catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 15 a 17 donde la fosfina se selecciona de entre fosfinas con grupos sulfonato, fosfato, carbonato, amina, amonio, carboxilato, alcohol, aldehído y/o sus mezclas.



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201000665

②② Fecha de presentación de la solicitud: 11.05.2010

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	S.-I. MURAHASHI et al., "Ruthenium-catalyzed oxidative transformation of alcohols and aldehydes to esters and lactones", Journal Organic Chemistry, 1987, vol. 52, nº 19, páginas 4319-4327, ver páginas 4323-4325 y 4327, Tabla VI, esquema IV.	1,2,5,15,16
X	T. CAMPOS-MALPARTIDA et al., "Redox isomerization of allylic alcohols catalyzed by water-soluble ruthenium complexes in aqueous systems", Journal Organometallic Chemistry, 2008, vol. 693, nº 3, páginas 468-474, ver página 469 y esquema 2.	15-18
X	B. GONZÁLEZ et al., "Behaviour of [RuClCp(mPTA) ₂](OSO ₂ CF ₃) in water vs. the pH: Synthesis and characterization of [RuCpX(mPTA) ₂](OSO ₂ CF ₃) _n , X=(H ₂ O-κO, DMSO-κS, n=3; OH- κO, n=2) (mPTA=N-methyl-1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane)", Journal Organometallic Chemistry, 2009, vol. 694, páginas 2029-2036, ver páginas 2029 y 2035.	15-18
A	ES 2251477 T3 (CELANESE CHEMICALS EUROPE) 01.05.2006, página 3, líneas 50-65; página 4, líneas 24-33; ejemplo 1.	1-18
A	P. MÜLLER et al., "Catalyzed oxidation of alcohols and aldehydes with iodosylbenzene", Tetrahedron Letters, 1981, vol. 22, nº 25, páginas 2361-2364.	1-18
A	S. MANNAM et al., "CuCl catalyzed oxidation of aldehydes to carboxylic acids with aqueous <i>tert</i> -butyl hydroperoxide under mild conditions", Tetrahedron Letters, 2008, vol. 49, nº 6, páginas 1083-1086.	1-18
A	K. K. BUPATHI et al., "Uncatalyzed and Ru(III) catalyzed oxidation of aliphatic aldehydes by pyridinium chlorochromate in aqua-acetic acid medium", Oxidation Communications, 2000, vol. 23, nº 4, páginas 532-545.	1-18

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
25.11.2011

Examinador
E. Davila Muro

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C07C51/235 (2006.01)

C07F15/00 (2006.01)

C01G55/00 (2006.01)

C01G49/00 (2006.01)

B01J31/24 (2006.01)

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

C07C, C07F, C01G, B01J

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, REGISTRY, CAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 25.11.2011

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 3,4,6-14	SI
	Reivindicaciones 1,2,5,15-18	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 3,4,6-14	SI
	Reivindicaciones 1,2,5,15-18	NO

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	S.-I. MURAHASHI et al., Journal Organic Chemistry, 1987, vol. 52, nº 19, páginas 4319-4327.	
D02	T. CAMPOS-MALPARTIDA et al., Journal Organometallic Chemistry, 2008, vol. 693, nº 3, páginas 468-474.	
D03	B. GONZÁLEZ et al., Journal Organometallic Chemistry, 2009, vol. 694, páginas 2029-2036.	

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

La invención se refiere a un procedimiento para la oxidación selectiva de aldehídos en medio acuoso y como catalizador un compuesto de coordinación soluble en agua formado por un metal (rutenio y/o hierro) con ligandos del grupo de las fosfinas opcionalmente sustituidas. La invención también se refiere al catalizador utilizado en el proceso.

El documento D01, considerado el más próximo al objeto de la búsqueda, divulga reacciones de condensación oxidativa de alcoholes y aldehídos dando ésteres y lactonas catalizadas por complejos de rutenio coordinados con ligandos fosfinas. En particular, divulga la oxidación de aldehídos en agua y 1,2-dimetoxietano a 180°C con un catalizador $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$ en presencia de un compuesto aceptor de hidrógeno como benzalacetona, dando el correspondiente ácido (ver páginas 4323-4324 y 4327, ecuación 4, Tabla VI); en el caso de que no esté presente el aceptor de hidrógeno en la reacción se obtiene una mezcla de los correspondiente ésteres y ácidos carboxílicos.

El documento D02 divulga unos catalizadores constituidos por complejos de rutenio con fosfinas sustituidas solubles en agua de fórmula $\text{Na}_4[\{\text{RuX}(m\text{-tppms})_2\}_2]$ siendo $\text{X}=\text{Cl}_2$, ClCp , $\text{Cl}(n\text{-Cl})(\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2)$, CO y $m\text{-tppms}$ =trifenilfosfinas sulfonadas (ver esquema 2), que se utilizan en procesos de isomerización de alcoholes alílicos en sistemas acuosos homogéneos.

El documento D03 divulga un complejo soluble en agua de fórmula $[\text{RuClCp}(m\text{PTA})_2](\text{OSO}_2\text{CF}_3)$, siendo $m\text{PTA}=\text{N}$ -metil-1,3,5-triaza-7-fosfaadamantano, y se estudia su comportamiento en solución acuosa en función del pH. En D03 se indica que este complejo y sus derivados por sustitución de un cloro enlazado al metal por H_2O o DMSO son buenos candidatos como catalizadores en procesos de oxidación de compuestos orgánicos en agua (ver página 2035).

En consecuencia, las características de las reivindicaciones 1,2,5 relativas al proceso de oxidación de aldehídos con complejos de coordinación metal-fosfinas solubles en agua, se considera que son conocidas a la vista de lo divulgado en D01. Respecto a las reivindicaciones 15-18 relativas al catalizador en sí mismo, se considera que también son conocidas a la vista de lo divulgado en D02 y D03 ya que el uso al que se destina el producto no es limitante a la hora de evaluar la novedad de una reivindicación de producto. Por lo tanto, esas reivindicaciones no se consideran nuevas ni con actividad inventiva según los artículos 6.1 y 8.1 LP 11/1986.

Ninguno de los documentos citados en el Informe de Búsqueda, tomados solos o en combinación, revela o contiene sugerencia alguna que dirija al experto en la materia hacia procesos de oxidación de aldehídos en medio acuoso en presencia de complejos de coordinación de Ru y/o Fe con ligandos fosfina sustituidos en las condiciones de reacción recogidas en las reivindicaciones dependientes 3,4,6-11, o en presencia de peróxidos, óxidos de Ce o Mo, sólidos inertes o catalizadores de Pt, Ce, Ir como en las reivindicaciones dependientes 12-14 de la solicitud. Consecuentemente, se considera que la invención definida en las reivindicaciones 3,4,6-14 cumple los requisitos de novedad, actividad inventiva y aplicación industrial según los artículos 6.1 y 8.1 LP 11/1986.