

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 409 632**

51 Int. Cl.:

C07B 41/06 (2006.01)

C07C 45/46 (2006.01)

C07C 49/84 (2006.01)

B01J 31/02 (2006.01)

B01J 29/06 (2006.01)

B01J 29/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.10.2002 E 02762602 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.05.2013 EP 1432511**

54 Título: **Procedimiento de sustitución electrófila que utiliza líquidos iónicos orgánicos y zeolitas en forma de catalizadores/precusores de catalizadores**

30 Prioridad:

02.10.2001 GB 0123595

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

27.06.2013

73 Titular/es:

**THE QUEEN'S UNIVERSITY OF BELFAST
(100.0%)
University Road
Belfast BT7 1NN Northern Ireland, GB**

72 Inventor/es:

**HARDACRE, CHRISTOPHER;
ROONEY, DAVID WILLIAM;
THOMPSON, JILLIAN MARGARET y
KATDARE, SUHAS PRABHAKAR**

74 Agente/Representante:

PONTI SALES, Adelaida

ES 2 409 632 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de sustitución electrófila que utiliza líquidos iónicos orgánicos y zeolitas en forma de catalizadores/precusores de catalizadores

5 [0001] Esta invención se refiere a procedimientos que utilizan zeolitas en forma de catalizadores y/o precusores de catalizadores.

10 [0002] Se usan ampliamente catalizadores heterogéneos en la industria de los productos químicos a granel y puros y los procedimientos catalizados por zeolitas son de particular importancia. Una gama de reacciones puede catalizarse usando zeolitas, incluyendo, por ejemplo, alquilaciones, reacciones de hidrocraqueo e isomerización.

15 [0003] En muchos de dichos procedimientos, es altamente deseable para obtener aumentos de las tasas de rendimiento, conversión y reacción. Además, especialmente en los procedimientos que se realizan con uno o más de los reactivos y/o productos en la solución, es importante que se facilite la separación de los productos deseados y la recuperación de los catalizadores.

20 [0004] La presente invención se basa en el hallazgo inesperado de que los líquidos iónicos son especialmente ventajosos para su uso como componentes del medio de reacción usado para realizar procedimientos en los que las zeolitas actúan como catalizadores o precusores de catalizadores.

25 [0005] El documento WO 00/32572 desvela conjuntos de líquidos iónicos para las pruebas como co-disolventes en diversas reacciones químicas. Los líquidos iónicos pueden caracterizarse por la fórmula general A^+B^- , en la que A^+ representa cualquier catión inorgánico u orgánico estable y B^- representa cualquier anión orgánico o inorgánico estable.

RESUMEN DE LA INVENCION

30 [0006] De acuerdo con un aspecto de la invención, se proporciona el uso de un líquido orgánico iónico como un medio de reacción en un procedimiento de sustitución electrófila en el que una zeolita actúa como un catalizador y/o un precursor de catalizador, y en el que la zeolita está inicialmente en forma de hidrógeno, especialmente procedimientos de acilación de Friedel-Crafts. La invención también puede definirse como un procedimiento de sustitución electrófila catalizada en el que el procedimiento comprende el uso de un catalizador y/o un precursor de catalizador que es una zeolita, y el procedimiento se realiza en un medio de reacción que comprende un líquido iónico orgánico, y en el que la zeolita está inicialmente en forma de hidrógeno.

40 [0007] El uso de acuerdo con la invención puede aplicarse especialmente a procedimientos de sustitución electrófila aromática de Friedel-Crafts y reacciones de acilación, incluyendo acilación con agentes de acilación alifáticos que contienen 1-10, preferiblemente 1-6 átomos de carbono, y acilaciones que utilizan agentes de acilación aromáticos que contienen de 6 a 20 átomos de carbono, por ejemplo, procedimientos de benzoilación.

45 [0008] Pueden seleccionarse agentes de acilación útiles en el procedimiento de la invención entre haluros de ácidos carboxílicos alifáticos lineales o ramificados, anhídridos de ácidos carboxílicos alifáticos lineales o ramificados, haluros de ácidos carboxílicos cicloalifáticos saturados o insaturados, y anhídridos de ácidos carboxílicos cicloalifáticos saturados o insaturados y cetenos.

50 [0009] Los agentes de acilación usados de acuerdo con la invención incluyen compuestos de las fórmulas generales



Y



55 en las que cada R^1 y R^2 , que pueden ser iguales o diferentes, representa un grupo alifático, aromático o heterocíclico sustituido o sin sustituir que contiene de 1 a 40, preferiblemente de 1 a 25, y mucho más preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono, y X representa un grupo saliente.

60 [0010] Por lo tanto, por ejemplo, cada uno de R^1 y R^2 puede ser igual o diferente y cada uno se selecciona independientemente entre:

alquilo C_1 a C_{40} de cadena lineal o ramificada que puede estar sustituido con uno a tres grupos seleccionados entre: alcoxi C_1 a C_6 , arilo C_6 a C_{10} , CN, OH, NO_2 , aralquilo C_1 a C_{30} y alcarilo C_1 a C_{30} ;

cicloalquilo C₃ a C₈, en el que dicho grupo alquilo o cicloalquilo puede estar sustituido con 1-3 sustituyentes independientemente seleccionados entre: arilo C₆ a C₁₀, aralquilo C₈-C₂₀, alcarilo C₈-C₂₀, cicloalquilo C₃ a C₈, hidroxilo, F, CF₃, =O, COOR³ o OR³, en los que R³ se selecciona entre H, alquilo C₁ a C₂₀ y arilo C₆ a C₁₀; o arilo C₆ a C₁₀, en los que dicho grupo arilo puede estar sustituido con 1-3 sustituyentes seleccionados independientemente entre alquilo C₁ a C₁₀, hidroxilo, F, CF₃, COOR⁴ o OR⁴, en los que R⁴ se selecciona entre H, alquilo C₁ a C₂₀; y

arilo C₆ a C₁₀, que puede estar sustituido con 1-3 sustituyentes independientemente seleccionados entre: arilo C₆ a C₁₀, aralquilo C₈-C₂₀, alcarilo C₈-C₂₀, cicloalquilo C₃ a C₈, hidroxilo, F, CF₃, =O o OR³, en los que R³ se selecciona entre H, alquilo C₁ a C₂₀ y arilo C₆ a C₁₀.

[0011] Los ejemplos específicos de agentes de acilación incluyen: anhídrido acético, anhídrido propanoico, anhídrido isobutírico, anhídrido trifluoroacético, anhídrido monocloroacetilo, anhídrido dicloroacetilo, cloruro de acetilo, cloruro de monocloroacetilo, cloruro de dicloroacetilo, cloruro de propanoilo, cloruro de isobutanoilo, cloruro de pivaloilo y cloruro de crotonilo.

[0012] No hay limitaciones particulares en la estructura de los compañeros de reacción que pueden estar sometidos a acilación de acuerdo con la invención, además de eso cualquier sustituyente inestable que puede experimentar reacciones secundarias no deseadas debe protegerse adecuadamente. Por ejemplo, los grupos hidroxilo y grupos amino pueden protegerse por eterificación y amidación respectivamente (véase, por ejemplo Greene, T.W., Protective Groups in Organic Synthesis: Wiley: Nueva York, 1981). Generalmente, los compañeros de reacción que pueden someterse a acilación de acuerdo con la invención tendrán al menos un núcleo aromático mono o policíclico, que puede incluir opcionalmente de 1 a 4 heteroátomos seleccionados entre N, S y O. El núcleo aromático puede contener de 6 a 20, más preferiblemente de 6 a 10 átomos de carbono. La invención también incluye reacciones de acilación intramolecular en las que un resto electrófilo (por ejemplo, un sustituyente en un anillo aromático) experimenta una adición electrófila intramolecular para formar una estructura bicíclica. Por ejemplo, a este respecto, un compuesto de Fórmula (I) anterior puede experimentar acilación intramolecular.

[0013] Por lo tanto, el agente de acilación también puede comprender un sustituyente de haluro de ácido alifático lineal, un sustituyente de ácido carboxílico, o un sustituyente de anhídrido de ácido, estando dicho sustituyente unido a un átomo de carbono en el anillo del sustrato aromático de tal forma que la reacción dé como resultado una reacción de acilación intramolecular para formar un anillo condensado, por ejemplo:

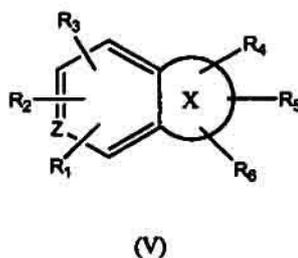
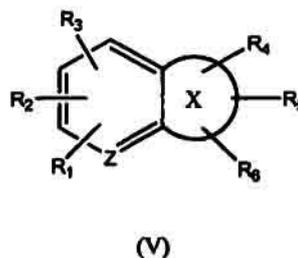
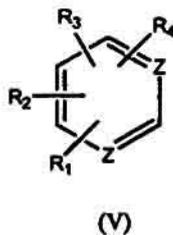
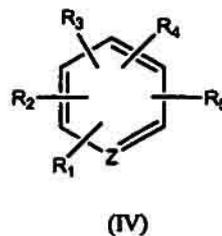
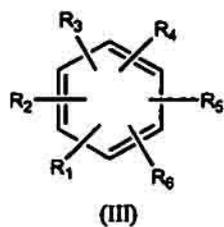


[0014] En resumen, se prefieren agentes de acilación que comprenden un haluro de ácido alifático cíclico C₄ a C₁₀, un haluro de ácido alifático C₂ a C₂₀ lineal o ramificado o un haluro de ácido aromático C₇ a C₂₀; un ácido carboxílico C₂ a C₂₀; y un anhídrido de ácido C₄ a C₂₀; o el agente de acilación es un sustituyente de haluro de ácido alifático lineal C₃ a C₅ o un sustituyente de ácido carboxílico C₃ a C₅, estando dicho sustituyente unido a un átomo de carbono del anillo del sustrato aromático de tal forma que la reacción es una reacción de acilación intramolecular para formar un anillo condensado.

[0015] Se prefieren especialmente agentes de acilación que comprenden un haluro de ácido alifático C₂ a C₂₀ lineal o ramificado; o un sustituyente de haluro de ácido alifático C₃ a C₅ lineal, estando dicho sustituyente unido a un átomo de carbono del anillo del sustrato aromático de tal forma que la reacción es una acilación intramolecular para formar un anillo condensado.

[0016] Los agentes de acilación particularmente preferidos incluyen haluros de ácido o el agente de acilación puede ser un sustituyente de haluro de ácido presente en el sustrato aromático. Se prefieren especialmente cloruros de ácido o sustituyentes de cloruros de ácido.

[0017] Las estructuras ejemplares de los compañeros de reacción adecuados incluyen las siguientes, aunque, por supuesto, pueden emplearse otros compañeros de reacción de diferente estructura:



5 en las que

cada uno de R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 , que pueden ser iguales o diferentes, y cada uno se selecciona independientemente entre: hidrógeno, halógeno (F, Cl, Br), nitro, trifluorometilo, $-COOR^a$, OH, OR^a

10 alquilo C_1 a C_{40} de cadena lineal o ramificada que puede estar sustituido con uno a tres grupos seleccionados entre: alcoxi C_1 a C_6 , arilo C_6 a C_{10} , CN, OH, NO_2 , aralquilo C_1 a C_{30} y alcarilo C_1 a C_{30} ;

15 cicloalquilo C_3 a C_8 , en el que dicho grupo alquilo o cicloalquilo puede estar sustituido con 1-3 sustituyentes independientemente seleccionados entre: arilo C_6 a C_{10} , aralquilo C_8-C_{20} , alcarilo C_8-C_{20} , cicloalquilo C_3 a C_8 , hidroxilo, CF_3 , $=O$, $COOR^3$, o OR^3 , en los que R^3 se selecciona entre H, alquilo C_1 a C_{20} y arilo C_6 a C_{10} ; o arilo C_6 a C_{10} , en el que dicho grupo arilo puede estar sustituido con 1-3 sustituyentes seleccionados independientemente entre alquilo C_1 a C_{10} , hidroxilo, F, CF_3 , $COOR^4$, o OR^4 , en los que R^4 se selecciona entre H, alquilo C_1 a C_{20} ; y

20 arilo C_6 a C_{10} , que puede estar sustituido con 1-3 sustituyentes independientemente seleccionados entre: arilo C_6 a C_{10} , aralquilo C_8-C_{20} , alcarilo C_8-C_{20} , cicloalquilo C_3 a C_8 , hidroxilo, F, CF_3 , $=O$ o OR^3 , en los que R^3 se selecciona entre H, alquilo C_1 a C_{20} y arilo C_6 a C_{10} ;

cada Z representa CH, N, O, S, SO o SO_2 ,

25 los anillos "X" representan grupos cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo o heteroarilo condensados; y

R^a representa alquilo C_1 a C_6 de cadena lineal o ramificada que puede estar sustituido con uno a tres grupos seleccionados entre: alcoxi C_1 a C_6 , arilo C_6 a C_{10} , CN, OH, NO_2 , aralquilo C_1 a C_6 y alcarilo C_1 a C_6 ;

30 arilo C_6 a C_{10} , que puede estar sustituido con uno a tres grupos seleccionados entre CN, OH, NO_2 , aralquilo C_1 a C_{30} y alcarilo C_1 a C_{30} .

[0018] De las fórmulas anteriores, se prefieren especialmente los compuestos en los que el grupo o los grupos Z representan CH (compuestos carbocíclicos aromáticos), ya que son compuestos en los que los diversos

sustituyentes únicamente comprenden carbono, hidrógeno y oxígeno. Son menos preferidos los compuestos en los que los sustituyentes especificados incluyen grupos arilo, en vista de la posibilidad de reacciones incompatibles en las que la acilación tiene lugar en varias ubicaciones.

5 **[0019]** Preferiblemente, en las estructuras anteriores:

10 R^1 se selecciona entre hidrógeno; alquilo C_1 a C_{20} de cadena lineal o ramificada o cicloalquilo C_3 a C_8 , en las que dicho grupo alquilo o cicloalquilo puede estar sustituido con 1-3 sustituyentes independientemente seleccionados entre: arilo C_6 a C_{10} , aralquilo C_8 - C_{20} , alcarilo C_8 - C_{20} , cicloalquilo C_3 a C_8 , hidroxilo, F, CF_3 , =O o OR^3 , en los que R^3 se selecciona entre H, alquilo C_1 a C_{20} y arilo C_6 a C_{10} ; o arilo C_6 a C_{10} ; y

15 R^2 representa alqueno C_1 a C_{20} de cadena lineal o ramificada o cicloalqueno C_5 a C_8 , en los que dicho grupo alqueno o cicloalqueno puede estar sustituido con 1-3 sustituyentes seleccionados independientemente entre alquilo C_1 a C_{20} , arilo C_6 a C_{10} , aralquilo C_8 - C_{20} , alcarilo C_8 - C_{20} , hidroxilo, F, CF_3 , =O o OR^3 , en los que R^3 se selecciona entre H, alquilo C_1 a C_{20} y arilo C_6 a C_{10} ; o arilo C_6 a C_{10} .

[0020] También se prefieren compuestos de las estructuras anteriores, en las que:

20 R^1 se selecciona entre hidrógeno; alquilo C_1 a C_{10} de cadena lineal o ramificada; y

R^2 representa alqueno C_1 a C_{20} de cadena lineal o ramificada o cicloalqueno C_5 a C_8 , en las que dicho grupo alqueno o cicloalqueno puede estar sustituido con 1-3 sustituyentes seleccionados independientemente entre alquilo C_1 a C_{20} o arilo C_6 a C_{10} .

25 **[0021]** Se prefieren especialmente aquellos compuestos en los que:

R^1 se selecciona entre hidrógeno; alquilo C_1 a C_{10} de cadena lineal o ramificada; y

30 R^2 representa alqueno C_1 a C_{20} de cadena lineal o ramificada o cicloalqueno C_5 a C_8 , en los que dicho grupo alqueno o cicloalqueno puede estar sustituido con alquilo C_1 a C_{10} o fenilo.

DEFINICIONES

35 **[0022]** Al menos que se indique otra cosa, los términos usados en este documento tienen los significados que se indican a continuación:

"Alquilo" (incluyendo porciones alquilo de alquioxo, alcarilo, aralquilo, alquilamino, dialquilamino) representa cadenas de carbono lineales o ramificadas que contienen de 1 a 40 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 40 átomos de carbono, y más preferiblemente de 4 a 12 átomos de carbono.

40 "Cicloalquilo" representa anillos carbocíclicos saturados ramificados o sin ramificar que contienen de 3 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 3 a 8 átomos de carbono. Dichos grupos cicloalquilo incluyen ciclopentilo y ciclohexilo.

45 "Heterocicloalquilo" representa un anillo carbocíclico saturado, ramificado o sin ramificar que contiene de 3 a 12 átomos de carbono, preferiblemente de 4 a 6 átomos de carbono, en el que el anillo carbocíclico se interrumpe por 1 a 3 restos de heteroátomos seleccionados entre -O-, o -N(alquilo C_1 a C_6) o NH. Dichos grupos heterocicloalquilo incluyen 2- ó 3-tetrahidrofuranilo, 2-, 3- ó 4-piperidinilo, 2-, 3- ó 4-piperizinilo, morfolinilo, 2- ó 3-pirrolidinilo y 2- ó 4-dioxanilo.

50 "Alqueno" representa cadenas de carbono lineales o ramificadas que tienen al menos un doble enlace carbono a carbono y que contienen de 2 a 40 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 20 átomos de carbono, y más preferiblemente de 2 a 12 átomos de carbono. Por lo tanto, el término "alqueno", como se usa en este documento, incluye dienos (incluyendo dienos conjugados), trienos y tetraenos.

55 "Cicloalqueno" representa anillos carbocíclicos saturados ramificados o sin ramificar que contienen de 3 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 3 a 8 átomos de carbono, en el que el anillo contiene al menos un enlace C=C. Ciclohexeno y ciclopenteno son grupos cicloalqueno particularmente preferidos.

60 "Alquino" representa cadenas de carbono lineales o ramificadas que tienen al menos un triple enlace carbono a carbono y que contienen de 2 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 20 átomos de carbono, y más preferiblemente de 2 a 12 átomos de carbono.

"Arilo", incluyendo restos arilo en, por ejemplo, aralquilo, representa un grupo carbocíclico que contiene de 6 a 15 átomos de carbono (preferiblemente de 6 a 10 átomos de carbono) y que tiene al menos un anillo aromático,

estando destinados todos los átomos de carbono sustituibles disponibles del grupo carbocíclico a ser posibles puntos de unión. Los grupos arilo preferidos incluyen fenilo y naftilo. A menos que se indique otra cosa, el término "arilo" incluye dichos grupos carbocíclicos que están opcionalmente sustituidos con 1 a 3 de los siguientes sustituyentes: alquilo C₁ a C₆, OH, O(alquilo C₁ a C₆), fenoxi, CF₃, (alquilo C₁ a C₆) amino, di(alquil C₁ a C₆)amino, -COO(alquilo C₁ a C₆) o NO₂.

"Heteroarilo" representa grupos cíclicos que tienen al menos un heteroátomo seleccionado entre -O- o -N-, interrumpiendo dicho heteroátomo una estructura de anillo carbocíclico y que tiene un número suficiente de electrones pi deslocalizados para proporcionar carácter aromático, conteniendo los grupos heterocíclicos aromáticos preferiblemente de 2 a 14 átomos de carbono. Los grupos heteroarilo adecuados incluyen piridina, indol, imidazol, piridazina, pirazina, oxazol, triazol, pirazol, y purinas y pirimidinas.

[0023] La temperatura la que se realiza la reacción de acilación está preferiblemente entre 15 °C y 250 °C, mucho más preferiblemente entre 80 °C y 180 °C.

[0024] Cuando un reactivo de acilación se hace reaccionar con un compuesto aromático (por ejemplo, benceno), el resultado del procedimiento será la producción de una cetona aromática. Un ejemplo específico es en el que un agente de benzoilación se hace reaccionar con un éter aromático, tal como anisol para producir para-metoxibenzofenona. La proporción entre el número de moles de éter aromático y el número de moles del agente de acilación es preferiblemente entre 0,2 y 25, mucho preferiblemente entre 0,5 y 15. La cantidad de catalizador de zeolita es preferiblemente del 0,05% a 30% en peso del éter aromático, mucho más preferiblemente entre el 1,0% y el 20%.

[0025] El término "líquido iónico" se refiere a un líquido que es capaz de producirse por la fusión de un sólido, y cuando se produce así, consiste únicamente en iones. Los líquidos iónicos pueden producirse a partir de sales orgánicas, especialmente sales de compuestos que contienen nitrógeno heterocíclico, y dichos líquidos iónicos son particularmente preferidos para su uso en los procedimientos de la presente invención, y se denominan en este documento como "líquidos iónicos orgánicos".

[0026] Puede formarse líquido iónico a partir de una sustancia homogénea que comprende una especie de catión y una especie de anión, o puede estar compuesto por más de una especie de catión y/o anión. Por lo tanto, un líquido iónico puede estar compuesto por más de una especie de catión y una especie de anión. Un líquido iónico puede estar compuesto adicionalmente por una especie de catión, y una o más especies de anión.

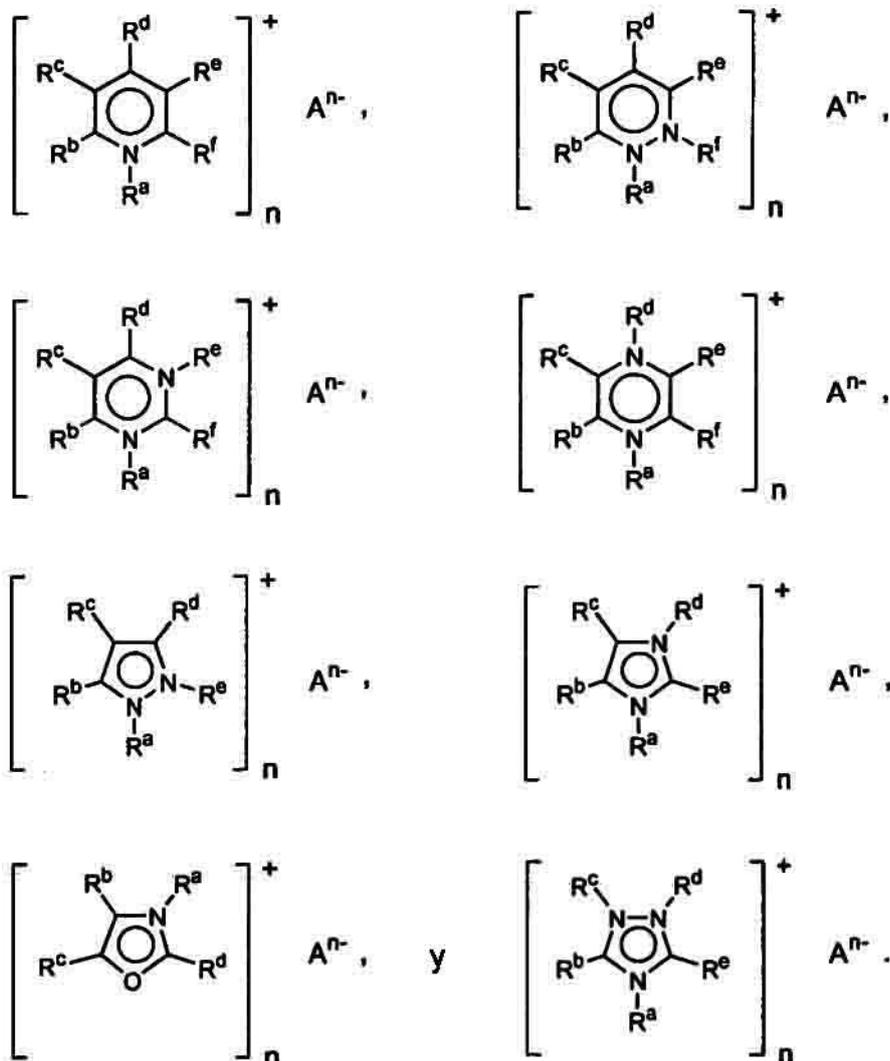
[0027] Por lo tanto, en resumen, el término "líquido iónico", como se usa en el presente documento, puede referirse a una composición homogénea que consiste en una sola sal (una especie catiónica y una especie aniónica), puede referirse a una composición heterogénea que contiene más de una especie de catión y/o más de una especie de anión.

[0028] El término "líquido iónico" incluye compuestos que tienen tanto una alta temperatura de fusión como compuestos que tienen puntos de fusión bajos, por ejemplo a o por debajo de la temperatura ambiente (es decir 15-30 °C). Los últimos a menudo se denominan como "líquidos iónicos a temperatura ambiente" y se obtienen normalmente a partir de sales orgánicas que tienen cationes basados en piridinio e imidazolio.

[0029] Una característica de los líquidos iónicos es que tienen presiones de vapor particularmente bajas (básicamente cero). Muchos líquidos iónicos orgánicos tienen puntos de fusión bajos (por ejemplo, menos de 100 °C, particularmente menos de 100 °C, y aproximadamente la temperatura ambiente, por ejemplo 15-30 °C. Algunos tienen puntos de fusión muy por debajo de 0 °C.

[0030] Por lo tanto, se puede considerar que los líquidos iónicos contienen dos componentes, que son un catión cargado positivamente y un anión cargado negativamente. Generalmente, cualquier compuesto que cumple los criterios de ser una sal (que consiste en un anión y un catión) y que es fluido a o casi a la temperatura de reacción, o existe en un estado fluido durante cualquier fase de la reacción, puede definirse como un líquido iónico especialmente adecuado para su uso en el procedimiento de la presente invención.

[0031] Los líquidos iónicos especialmente adecuados para su uso en la presente invención incluyen sales de compuesto heteroarilo alquilados o polialquilados, tales como sales de piridina, piridazina, pirimidina, pirazina, imidazol, pirazol, oxazol y triazol alquilados. Por lo tanto, los ejemplos de líquidos iónicos adecuados incluyen los que tienen la siguiente fórmula:



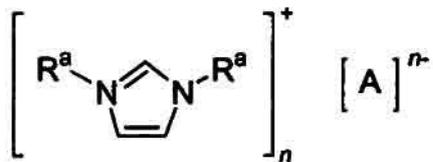
en la que

- 5 R^a es un grupo alquilo C_1 a C_{40} , (preferiblemente C_1 a C_{20} y más preferiblemente C_4 a C_{12}) de cadena lineal o ramificada o un grupo cicloalquilo C_3 a C_8 , en la que dicho grupo alquilo o cicloalquilo que puede estar sustituido con uno a tres grupos seleccionados entre: alcoxi C_1 a C_6 , arilo C_6 a C_{10} , CN, OH, NO_2 , aralquilo C_1 a C_{30} y alcarilo C_1 a C_{30} ;
- 10 R^b , R^c , R^d , R^e y R^f pueden ser iguales o diferentes y cada uno se selecciona independientemente entre H o cualquiera de los grupos R^a como se ha definido anteriormente; y A representa un anión que tiene una carga n-; en la que n puede ser 1-3. Preferiblemente, en los compuestos anteriores, n es 1.

15 **[0032]** Preferiblemente, R^a es un grupo alquilo o cicloalquilo sin sustituir como se ha definido anteriormente. R^b , R^c , R^d , R^e y R^f son preferiblemente hidrógeno.

20 **[0033]** En los líquidos iónicos preferidos para su uso en los procedimientos de la presente invención, el catión es preferiblemente 1,3-dialquilimidazolio. Otros cationes para este procedimiento incluyen otros cationes sustituidos de piridinio o alquil- o poli-alquilpiridinio, alquil imidazolio, imidazol, alquilo o poli-alquilimidazolio, alquilo o polialquilpirazolio, amonio, alquilo o polialquil amonio, alquilo o polialquil fosfonio.

[0034] Los líquidos iónicos particularmente preferidos son sales imidazolio, piridinio o pirazolio. Por lo tanto, los líquidos iónicos útiles para el procedimiento de la presente invención incluyen los basados en cationes de imidazolio que tienen la fórmula:



en la que

5 - cada R^a puede ser igual o diferente y cada uno se selecciona independientemente entre alquilo C₁ a C₄₀ de cadena lineal o ramificada que puede estar sustituido con uno a tres grupos seleccionados entre: alcoxi C₁ a C₆, arilo C₆ a C₁₀, CN, OH, NO₂, aralquilo C₁ a C₃₀ y alcarilo C₁ a C₃₀;

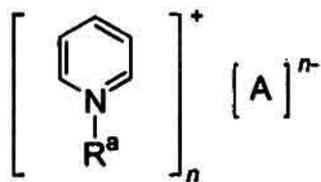
- A representa una o más especies de anión de carga n-; y

10

- n representa 1-3.

[0035] También son adecuados para los procedimientos de la presente invención líquidos iónicos basados en cationes de piridinio que tienen la fórmula:

15



en la que

20 - R^a se selecciona entre alquilo C₁ a C₄₀ de cadena lineal o ramificada que puede estar sustituido con uno a tres grupos seleccionados entre: alcoxi C₁ a C₆, arilo C₆ a C₁₀, CN, OH, NO₂, aralquilo C₁ a C₃₀ y alcarilo C₁ a C₃₀;

- A representa una o más especies de anión de carga n-; y

25 - n representa 1-3.

[0036] Preferiblemente, en los líquidos iónicos anteriores, R^a se selecciona independientemente entre alquilo C₁ a C₄₀, preferiblemente C₁ a C₂₀, e incluso más preferiblemente, C₄ a C₁₂, de cadena lineal o ramificada.

30 **[0037]** Los líquidos iónicos preferidos incluyen los de las fórmulas anteriores, en las que A representa una sola especie de anión de carga n-; se prefieren especialmente los aniones que tienen una carga de 1.

35 **[0038]** Los ejemplos de aniones "A" incluyen aniones que contienen azufre, tales como sulfato, sulfito y alquil sulfato, aniones que contienen nitrógeno, tales como nitrato, nitrito y aniones que contienen un resto amida, haluro, incluyendo fluoruro, cloruro, bromuro y yoduro, sulfato ácido, oxoaniones de metales (incluyendo aniones basados en selenio, telurio, fósforo, arsénico, antimonio, bismuto), y aniones de haluro de boro, tales como tetrafluoroborato, [BF₄].

40 **[0039]** Los líquidos iónicos particularmente útiles en los presentes procedimientos incluyen aquellos en los que A representa un anión seleccionado entre fluoruros de boro o de fósforo, NO₃, SO₄, HSO₄, HCO₃, [(CF₃SO₂)₂N], [AsF₆], alquilsulfonatos, alquilsulfonatos mono- o difluorados, incluyendo alquilsulfonatos perfluorados, aniones de ácidos carboxílicos, aniones de ácidos carboxílicos fluorados y haluros metálicos.

45 **[0040]** Se prefieren especialmente líquidos iónicos que tienen las fórmulas anteriores, en las que A representa un anión seleccionado entre [PF₆], [BF₄], [OSO₂CF₃], [OSO₂(CF₂)₃CF₃], [OCO₂CF₃], [OCO₂(CF₂)₃CF₃], [OCO₂CH₃], nitrato, sulfato, sulfato ácido, acetato, trifluoroacetato, lactato, [(CF₃SO₂)₂N], [B(alquilo)₄], en las que cada alquilo puede ser igual o diferente y puede ser cualquier un grupo alquilo C₁ a C₁₀ de cadena lineal o ramificada (preferiblemente alquilo C₁ a C₆), [SbF₆] y [AsF₆].

50 **[0041]** Incluso más preferidos son los líquidos iónicos de las fórmulas anteriores, en las que A representa un anión seleccionado entre [PF₆], [BF₄], [OSO₂CF₃], [OSO₂(CF₂)₃CF₃], [OCO₂CF₃], [OCO₂(CF₂)₃CF₃], [OCO₂CH₃], [(CF₃SO₂)₂N], [B(alquilo)₄], en las que cada alquilo puede ser igual o diferente y puede ser cualquier un grupo alquilo C₁ a C₁₀ de cadena lineal o ramificada (preferiblemente alquilo C₁ a C₆), [SbF₆] y [AsF₆].

[0042] Se prefieren particularmente los aniones $[PF_6]$ (hexafluorofosfato), $[BF_4]$ (tetrafluoroborato) y $[(CF_3SO_2)_2N]$ {bis(trifluorometil)sulfonylamida o bistriflimida), especialmente para los líquidos iónicos basados en un catión de imidazolio y piridinio.

5 **[0043]** Puede usarse más de un líquido iónico o cualquier combinación de líquidos iónicos en la presente invención.

10 **[0044]** Los ejemplos específicos de líquidos iónicos incluyen:
 hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio ($[bmim][PF_6]$),
 bis(trifluorometil)sulfonylamida de 1-etil-3-metilimidazolio ($[emim][NTf_2]$),
 bis(trifluorometil)sulfonylamida de 1-butil-3-metilimidazolio ($[bmim][NTf_2]$),
 bis(trifluorometil)sulfonylamida de 1-etil-2,3-dimetilimidazolio ($[C_2dmim][NTf_2]$),
 15 tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio ($[bmim][BF_4]$).

20 **[0045]** El uso de líquidos iónicos de acuerdo con la invención puede aplicarse a reacciones de sustitución electrófila catalizadas por una amplia gama de zeolitas, en las que la zeolita está inicialmente en forma de hidrógeno. Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos con estructuras de marco abierto completamente reticuladas compuestas por grupos tetraédricos de SiO_4 y AlO_4 que comparten vértices. Una fórmula empírica representativa de una zeolita es



25 en la que M representa el catión intercambiable de valencia n. M es generalmente un ión del Grupo I o II, aunque otros cationes metálicos, no metálicos y orgánicos también pueden equilibrar la carga negativa creada por la presencia de Al en la estructura. Los símbolos x, y y z están generalmente en el intervalo de 1 a 10, más preferiblemente de 1 a 5. El marco puede contener jaulas y canales de tamaño discreto, que normalmente se ocupan por agua.

30 **[0046]** Además de Si^{4+} y Al^{3+} , también pueden estar presentes otros elementos en el marco zeolítico. No necesitan ser isoelectrónicos con Si^{4+} o Al^{3+} , pero deben ser capaces de ocupar sitios del marco. Las zeolitas de aluminosilicato muestran una carga de marco negativa neta, pero otros marcos de tamiz molecular pueden ser eléctricamente neutros.

35 **[0047]** Por lo tanto, el término "zeolita", como se usa en este documento, se refiere a cualquier sustancia cristalina de origen natural o sintética con una estructura caracterizada por un marco de grupos tetraédricos unidos, consistiendo cada uno en cuatro átomos de O que rodean un catión. Este marco contiene cavidades abiertas en forma de canales y jaulas. Normalmente, están ocupados por moléculas de H_2O y cationes fuera del marco que son comúnmente intercambiables. Los canales son lo suficientemente grandes para permitir el paso de especies huésped. En las fases hidratadas, la deshidratación tiene lugar a temperaturas en su mayoría por debajo de aproximadamente 400 °C y es en gran parte reversible.

45 **[0048]** Los recientes avances en la química estructural de las zeolitas han sido principalmente en las áreas de zeolitas altamente silíceas, aluminofosfatos y materiales relacionados. Por lo tanto, la química de las zeolitas ya no se limita a los aluminosilicatos. Teniendo en cuenta la sustitución isomorfa, así como la posible presencia de puentes y ligandos de hidroxilo, se ha propuesto la siguiente fórmula general para una red conectada de cuatro de un tamiz molecular como zeolita.

50 **[0049]** El marco de un tamiz molecular se basa en una amplia red tridimensional en la que los sitios poliédricos, normalmente, grupos tetraédricos, están unidos por átomos de oxígeno. El marco cristalino contiene jaulas y canales de tamaño discreto y de 3-30 Å de diámetro. La unidad básica principal de un tamiz molecular es la unidad tetraédrica individual. La topología de todos los tipos de marco de tamiz molecular conocidos puede describirse en cuanto a un número finito de combinaciones de unidades específicas.

55 **[0050]** Se ha descubierto que los tamices moleculares tienen aplicaciones industriales generalizadas como adsorbentes altamente selectivos, intercambiadores iónicos y, lo más importante, catalizadores de actividad y selectividad excepcionalmente altas en una amplia gama de reacciones.

60 **[0051]** La aplicación más importante de los tamices moleculares es como catalizadores. Las zeolitas combinan una alta acidez con selectividad de forma, una gran superficie, y una alta estabilidad térmica, y se han usado para catalizar una diversidad de reacciones de hidrocarburos, tales como craqueo, hidrocrqueo, alquilación e isomerización. La reactividad y la selectividad de las zeolitas como catalizadores se determinan por los sitios activos provocados por un desequilibrio de carga entre los átomos de silicio y de aluminio en el marco. Cada átomo de

aluminio del marco induce un sitio ácido activo potencial. Además, los tamices puramente silíceos y de AlPO_4 han sido sitios de ácidos de Brønsted cuya débil acidez parecer deberse a la presencia en enlaces -OH terminales en la superficie externa del cristal.

5 **[0052]** Las zeolitas típicas tienen marcos de aluminosilicatos con cationes alcalinos o alcalinotérreos unidos débilmente, o ambos. Las moléculas de H_2O ocupan posiciones fuera del marco.

10 **[0053]** La proporción de Si:Al o, más generalmente, la ocupación de los sitios tetraédricos por Si, Al, P, Be, Zn, y posiblemente otros elementos, varía ampliamente en muchas zeolitas.

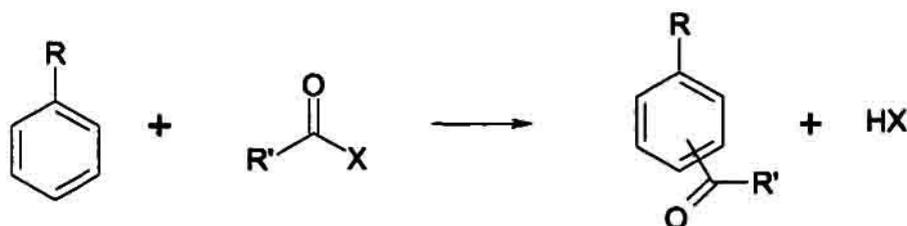
15 **[0054]** Las zeolitas típicas contienen iones de metales alcalinos (Na, K) y/o metales alcalinotérreos (por ejemplo, Ca) que son capaces de intercambiarse por cationes de hidrógeno u otros cationes, incluyendo cationes orgánicos y cationes metálicos. Por lo tanto, por ejemplo, pueden incorporarse metales catalíticamente activos, tales como metales nobles (Pt, Pd, Ir) o metales del Grupo VIII (Fe, Ni, etc.) en la estructura de la zeolita mediante intercambio iónico. Se ha descubierto que las zeolitas que tienen una proporción muy elevada de Si:Al, tal como la denominada zeolita ZSM-5, se usan ampliamente como catalizadores para la conversión de hidrocarburos.

20 **[0055]** La zeolita puede usarse sola o mezclada con una matriz inorgánica o vehículo. La matriz puede seleccionarse entre óxidos metálicos relativamente inertes y estables, tales como óxidos de aluminio, óxidos de silicio y/o óxidos de circonio. La zeolita comprende preferiblemente más del 5% en peso de la composición total del catalizador.

25 **[0056]** Pueden emplearse diversas formas físicas diferentes de composiciones de catalizadores, por ejemplo polvos, gránulos y cuerpos conformados, tales como esferas y aglomerados. Estos cuerpos conformados pueden obtenerse por extrusión, moldeo, compactación o cualquier otro procedimiento conocido. Los gránulos o las esferulas son generalmente los más ventajosos en cuanto a tanto eficacia como a facilidad de uso.

30 **[0057]** Los líquidos iónicos no se han usado previamente como componentes de medios de reacción para ningún procedimiento catalizado por zeolitas conocido hasta ahora, y en vista de las ventajas demostradas en este documento, proporcionan un medio valioso para realizar reacciones en las que la selectividad puede ser deficiente y/o existen problemas con la separación del producto y el reciclaje del sistema de catalizadores/disolventes utilizando disolventes orgánicos y acuosos convencionales. Particularmente, esta solicitud describe la primera aplicación de zeolitas junto con líquidos iónicos como catalizadores o mediadores catalíticos para reacciones de acilación y benzoilación. En los líquidos iónicos, tanto el disolvente como el catalizador pueden reciclarse fácilmente, y las reacciones realizadas muestran mejores velocidades sobre reacciones sin disolvente o soportadas con disolventes orgánicos convencionales.

40 **[0058]** La invención se describirá ahora en más detalle con referencia a los dibujos adjuntos y los siguientes ejemplos, en los que un reactivo de acilación se hace reaccionar con un compuesto aromático para formar una cetona aromática:



45 **[0059]** En los ejemplos, los datos de conversión y velocidad se obtuvieron a partir de muestras analizadas por HPLC.

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

[0060] En las figuras:

50 La figura 1 ilustra la variación de la selectividad con respecto a *orto*-(2MBP) y *para*-(4MBP) metoxibenzofenona con un tipo de zeolita siguiendo la reacción de anhídrido benzoico con anisol en $[\text{emim}][\text{NTf}_2]$ a 80 °C durante 1 hora;

la figura 2 es una comparación de la velocidad de reacción de USY-30 en $[\text{emim}][\text{NTf}_2]$ y disolventes convencionales;

55 la figura 3 es una comparación de la velocidad de reacción de diferentes tamaños de partícula (x en micrómetros) de USY-30 en $[\text{emim}][\text{NTf}_2]$;

la figura 4 muestra el efecto de la temperatura sobre la conversión en flujo continuo usando el catalizador USY-30 en [emim][NTf₂];

5 la figura 5 es una comparación de [emim][NTf₂] con DCE cuando se usa USY-30 en un PFR; y

la figura 6 ilustra el efecto del descenso de la concentración del líquido iónico.

10 **[0061] EJEMPLOS** Nota: Las reacciones en las que la zeolita no está inicialmente en forma de hidrógeno no forman parte de la materia objeto reivindicada, pero se muestran con fines ilustrativos.

Ejemplo 1 Reacción de anhídrido benzoico con anisol.

15 **[0062]** Se mezclaron 0,0046 moles de anisol y 0,005 moles de anhídrido benzoico (proporción molar de 1:1,1) con 3 g de bis((trifluorometil)-sulfonil)amida de 1-etil-3-metilimidazolio, [emim][NTf₂], y 0,1 g de zeolita y se calentó a 80 °C. Se tomaron muestras después de 1 hora y la mezcla se analizó por HPLC. La figura 1 muestra el porcentaje de rendimiento de *orto*- y *para*-metoxibenzofenona usando una gama de zeolitas. Cada zeolita se activó a 500 °C en aire seco durante 4 horas antes del uso.

20 **[0063]** La figura 2 muestra el efecto del líquido iónico en comparación con los disolventes orgánicos convencionales para la benzoilación de anisol usando la zeolita USY(30). Es evidente que el líquido iónico no es sólo capaz de realizar esta reacción, sino que también muestra una mejora de la velocidad sobre disolventes tales como tolueno, nitrotolueno, 1,2-dicloroetano y sistemas sin disolvente. En cada caso, se mezclaron 0,0046 moles de anisol y 0,005 moles de anhídrido benzoico (proporción molar de 1:1,1) con 2 g de disolvente y 0,1 g de la zeolita USY(30) y se calentó a 80 °C. La zeolita se activó a 500 °C en aire seco durante 4 horas antes del uso. Se descubrió una pequeña variación en la conversión o la selectividad en el cambio de cationes [emim]⁺ a [bmim]⁺ a [C₂dmim]⁺. Se descubrió que la adición de cloruro en forma de [bmim]Cl era perjudicial.

30 **[0064]** La retirada del producto del líquido iónico puede realizarse mediante extracción por disolvente usando mesitileno o cumeno, por ejemplo, o por separación de vapor. La última dio como resultado la extracción del anisol a 120 °C, de ácido benzoico a 160 °C y de metoxibenzofenona a 250 °C. Los compuestos orgánicos se separaron fácilmente del agua por decantación, en el caso del anisol, y por filtración para tanto el ácido benzoico como la metoxibenzofenona. Los análisis por HPLC y RMN ¹H mostraron que el producto era metoxibenzofenona con una pureza del 99,5% que contenía un producto *para*- al 94% y *orto*- al 6%. El análisis del líquido iónico después de la extracción mostró que estaba intacto sin reactantes significativos ni productos restantes. El líquido iónico se recicló sin pérdida de actividad.

40 **[0065]** La Tabla 1 muestra el reciclaje de la zeolita H-beta en [emim][NTf₂] usando extracción de mesitileno. Aunque hay algo de desactivación o pérdida de actividad, las zeolitas permanecen altamente activas en el reciclaje sin la necesidad de reactivar el catalizador con temperatura. En cada caso, se mezclaron 0,0046 moles de anisol y 0,005 moles de anhídrido benzoico (proporción molar de 1:1,1) con 3 g de disolvente y 0,2 g de zeolita H-beta y se calentó a 80 °C. La zeolita se activó a 500 °C en aire seco durante 4 horas antes del uso únicamente para la primera reacción. Después de 2 horas, la mezcla de reacción se extrajo con 3 x 5 cm³ de mesitileno, que eliminó el 97% de los reactantes y los productos. Se añadieron reactantes recién preparados y el procedimiento experimental se repitió.

Tabla 1. Variación en la distribución del producto y conversión en el reciclaje siguiendo la reacción de anhídrido benzoico con anisol en [emim][NTf₂] a 80 °C durante 2 horas usando 0,3 g de zeolita H-beta.

	% de conversión	% de selectividad (producto <i>para</i> -)
Primera reacción	80	94
Primer reciclaje	65	94
Segundo reciclaje	50	94

50 **[0066]** La Tabla 2 resume la solubilidad de las zeolitas usadas en una gama de líquidos iónicos. Se calentaron 0,1 g de zeolita a 100 °C en 3 g de líquido iónico durante 24 horas. El líquido iónico se centrifugó para retirar la zeolita, el líquido se decantó y se analizó para aluminio usando ICP-AES. Se descubrió una disolución significativa de la zeolita en líquidos iónicos que contenían [PF₆]⁻ y [BF₄]⁻, pero se observó poca disolución en el caso de líquidos iónicos de [NTf₂]⁻.

Tabla 2. Variación en la disolución de zeolitas con líquido iónico siguiendo el contacto de 0,1 g de catalizador a 100 °C durante 24 horas con 3 g de líquido iónico.

	Concentración de Al/ppm
[bmim][NTf ₂]	7
[bmim][BF ₄]	22
[bmim][PF ₆]	275

[0067] La figura 3 muestra el efecto del tamaño de partícula de la zeolita en la velocidad de reacción. Las zeolitas se granularon y se tamizaron para dar una diversidad de tamaños y se activaron a 500 °C en aire seco durante 4 horas antes del uso. Se mezclaron 0,0046 moles de anisol y 0,005 moles de anhídrido benzoico (proporción molar de 1:1,1) con 3 g de *bis*((trifluorometil)sulfonyl)amida de 1-etil-3-metilimidazolio, [emim][NTf₂], y 0,1 g de zeolita y se calentó a 80 °C. Se tomaron muestras y la mezcla se analizó por HPLC. Se observó un pequeño cambio en las velocidades para todos los tamaños de partícula medidos.

Ejemplo 2 Reacción de anhídrido benzoico con anisol usando un CSTR.

[0068] Se hicieron reaccionar 0,53 moles de anisol, 0,46 moles de anhídrido benzoico y 60 g de [emim][NTf₂] sobre 2,2 g de USY(30) granulada en partículas de 100 μm después de activarse a 500 °C en aire seco durante 4 horas. La zeolita se metió en una cesta de malla de alambre suspendida en la mezcla de reacción y se agitó axialmente a 240 r.p.m. Después de 30 min, la reacción se cambió del modo por lotes a continuo funcionando con un flujo de entrada y de salida de 0,5 cm³·min⁻¹. El flujo de entrada estaba compuesto por líquido iónico y reactantes a la misma concentración que la mezcla de reacción inicial. La reacción continuó durante 4 horas sólo con una pequeña pérdida de actividad de la zeolita. La desactivación observada era reversible, y en el reciclaje y la reactivación del catalizador la actividad se restauró completamente. También puede restaurarse una actividad parcial lavando la zeolita con una mezcla de reacción que no contiene producto, lo que indica al menos que parte de la desactivación estaba asociada con la fuente adsorción de producto.

Ejemplo 3 Reacción de anhídrido benzoico con anisol usando un PFR.

[0069] Se realizaron varias reacciones en un reactor de flujo pistón usando 0,5 g de la zeolita USY-30 a una temperatura operativa de 90 °C (o 150 °C cuando se indicó) y un caudal volumétrico de 156 ml h⁻¹. La proporción de anisol:anhídrido benzoico:líquido iónico ([emim][NTf₂]) fue 1:2:0,5 respectivamente. El tiempo de residencia en el lecho de catalizador fue de 10 min. La figura 4 muestra el efecto de la temperatura sobre la conversión en el reactor PFR, indicando un rápido perfil de desactivación en ambos casos. Se espera este perfil si una porción de la superficie de la zeolita actúa como un medio de intercambio iónico producido el ácido (es decir HNTf₂), como el catalizador real, que después se lava a través de la columna. Este ácido se recicla normalmente de forma interna en los casos por lotes y se diluye parcialmente en la reacción CSTR. La figura 5 muestra una comparación de [emim][NTf₂] con respecto a 1,2 dicloroetano. De nuevo, se observa una rápida desactivación en el caso del líquido iónico en comparación con el 1,2-dicloroetano más estable, aunque la actividad inicial en el líquido iónico es mucho mayor. La figura 6 muestra el tiempo sobre las conversiones de flujo variando las proporciones molares de [emim][NTf₂], esto sostiene el efecto del intercambio iónico que se ha mencionado anteriormente. Todas las muestras se analizaron por HPLC.

Ejemplo 4 Reacción de anhídrido acético con anisol.

[0070] Se mezclaron 0,13 moles de anisol y 0,14 moles de anhídrido acético (proporción molar de 1:1,1) con 3,8 g de y 1 g y se calentó a 120 °C. Se tomaron muestras después de 5 min y 1 hora y se analizaron por HPLC. La **Tabla 3** muestra el porcentaje de rendimiento de la 2- y 4-metoxiacetofenona usando las zeolitas H-ZSM5 y H-beta. Cada zeolita se activó a 500 °C en aire seco durante 4 horas antes del uso.

Tabla 3. Variación en la conversión siguiendo la reacción de anhídrido acético con anisol en [bmim][NTf₂] y sin disolvente a 130 °C usando la zeolita H-ZSM5 y H-beta.

Catalizador	% de conversión	
	5 min	1 hora
H-ZSM5	33	33
H-Beta	32	40
H-ZSM5 (sin disolvente)	20	20
H-Beta (sin disolvente)	18	22

(En todos los casos la selectividad para el producto **para-** fue del 94%).

Ejemplo 5 Reacción de anhídrido acético con tolueno.

[0071] Las reacciones se realizaron a 160 °C y 40 bar en un autoclave Baskerville. Se tomaron muestras después de 17 horas y se analizaron por HPLC.

Tabla 4. Muestra el efecto de diferentes catalizadores de zeolita sobre la acilación de tolueno

Zeolita	Proporción de areno/anhídrido	% en peso de la conversión de tolueno	% en peso de metilbenzofenona
Beta	1:1*	68,2	63,3*
	1:3	94,7	93,4
ZSM-5 [Si/Al = 45]	1:1	60,6	56,5
USY-30	1:1	43,6	37,3 52,2
	1:3	39,6	
Mordenita	3:1	31,8	31,8
	1:3	100	92,4

* 4 h en un tubo de Carius a 160 °C

5 **Tabla 5:** Muestra el efecto de la proporción de tolueno/anhídrido benzoico en la acilación de tolueno

Proporción de tolueno/anhídrido benzoico	% en peso de la conversión de tolueno	% en peso de metilbenzofenona
10:1	18,5	12,1
3:1	38,9	30,6
1:1*	68,2	63,3
1:3	94,7	93,4

Condiciones: Presión del autoclave - 40 Bar, 160 °C, 17 h, usando zeolita beta
* 4 h en un tubo de Carius a 160 °C

10 **[0072]** El disolvente iónico líquido se comparó adicionalmente con un disolvente tradicional, 1,2-dicloroetano y la tabla 6 muestra que en condiciones idénticas, usando proporciones de areno/anhídrido diferentes, el líquido iónico da como resultado una conversión de tolueno superior.

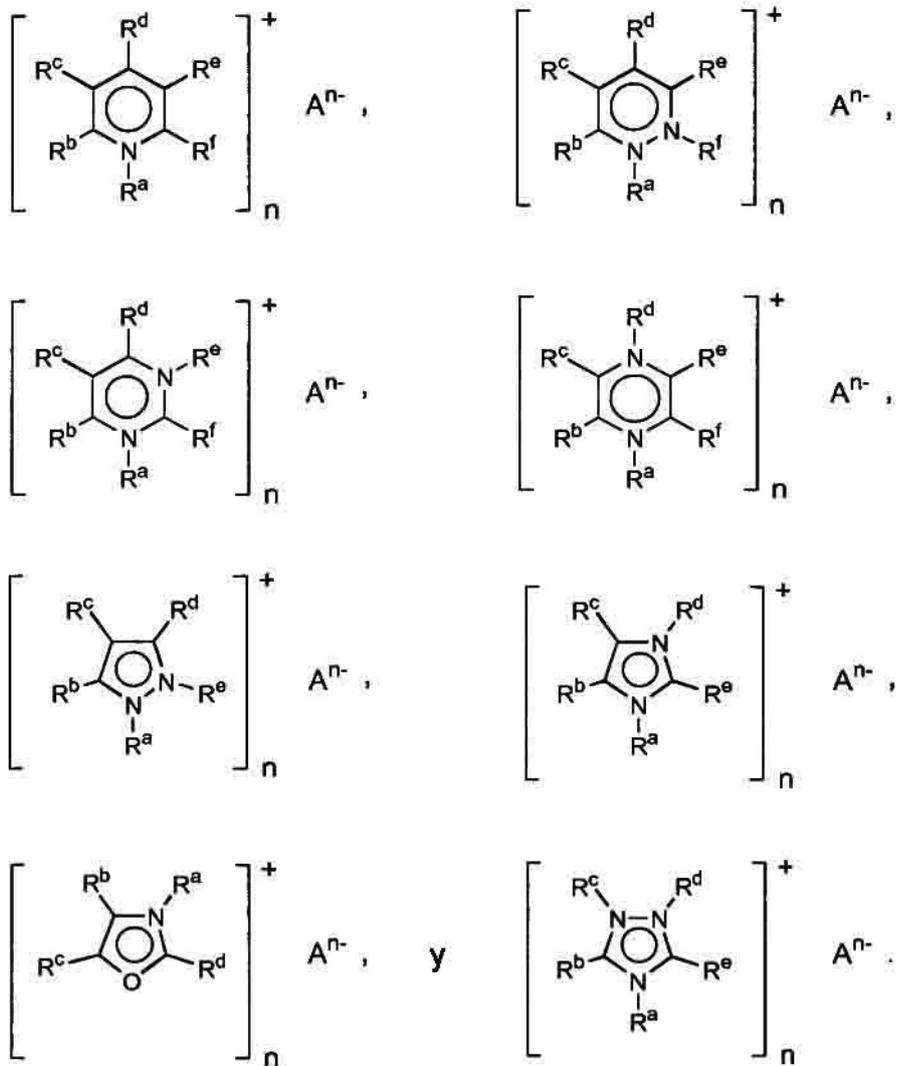
Tabla 6: El efecto del disolvente en la acilación de benceno

Proporción de tolueno/anhídrido benzoico	Disolvente	% en peso de la conversión de tolueno	% en peso de metilbenzofenona
1:1	[emim]Tfi	68,2	63,3
1:3	[emim]Tfi	94,7	93,4
1:1	DCE	12,1	5,6
1:3	DCE	32,6	41,3

Condiciones: Presión del autoclave - 40 Bar, 160 °C, 17 h, usando zeolita beta

REIVINDICACIONES

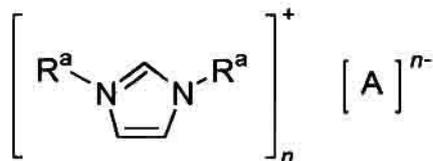
- 5 1. Uso de un líquido orgánico iónico como un medio de reacción en un procedimiento de sustitución electrófila en el que una zeolita actúa como un catalizador y/o un precursor de catalizador, y en el que la zeolita está inicialmente en forma de hidrógeno.
2. El uso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el procedimiento de sustitución electrófila es un procedimiento de sustitución electrófila aromática de Friedel-Crafts.
- 10 3. El uso como se ha indicado en la reivindicación 1, en el que el procedimiento de sustitución electrófila es un procedimiento de acilación.
4. El uso como se ha indicado en la reivindicación 3 que comprende el uso de un agente de acilación.
- 15 5. El uso de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el agente de acilación tiene la fórmula:
- $$R^1COX \quad (I)$$
- Y
- 20 $R^1CO.O.COR^2 \quad (II),$
- 25 en la que cada R^1 y R^2 , que pueden ser iguales o diferentes, representa un grupo alifático, aromático o heterocíclico sustituido o sin sustituir que contiene de 1 a 40, preferiblemente de 1 a 25, y mucho más preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono, y X representa un grupo saliente.
6. El uso como se ha indicado en la reivindicación 4 o la reivindicación 5, en el que un reactivo de acilación se hace reaccionar con un compuesto aromático para formar una cetona aromática.
- 30 7. El uso de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el compuesto aromático es benceno.
8. El uso como se ha indicado en la reivindicación 1, en el que el procedimiento es un procedimiento de benzilación.
- 35 9. El uso como se ha indicado en una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 8, en el que un agente de benzilación se hace reaccionar con anisol para producir para-metoxibenzofenona.
- 40 10. El uso como se ha indicado en una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 9, en el que el producto se retira del líquido iónico por extracción por disolvente o separación de vapor.
11. El uso como se ha indicado en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el líquido iónico es reciclable.
- 45 12. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el líquido iónico es una sal imidazolio, piridinio, piridazinio, pirazinio, oxazolio, triazolio o pirazolio.
13. El uso de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el líquido iónico es una sal de un compuesto alquilado o polialquilado de piridina, piridazina, pirimidina, pirazina, imidazol, pirazol, oxazol o triazol.
- 50 14. El uso de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el líquido iónico tiene la fórmula:



en la que

- 5 R^a es un grupo alquilo C_1 a C_{40} de cadena lineal o ramificada o cicloalquilo C_3 a C_8 , en la que dicho grupo alquilo o cicloalquilo puede estar sustituido con uno a tres grupos seleccionados entre: alcoxi C_1 a C_6 , arilo C_6 a C_{10} , CN, OH, NO_2 , aralquilo C_1 a C_{30} y alcarilo C_1 a C_{30} ; R^b , R^c , R^d , R^e y R^f pueden ser iguales o diferentes y cada uno se selecciona independientemente entre H o cualquiera de los grupos R^a que se han definido anteriormente; y
- 10 A representa un anión que tiene una carga n^- ; en la que n puede ser 1-3.
- 15 El uso de acuerdo con la reivindicación 14, en el que R^a representa alquilo C_4 a C_{12} de cadena lineal o ramificada.
- 15 16. El uso de acuerdo con la reivindicación 14, en el que R^b , R^c , R^d , R^e y R^f son hidrógeno.
17. El uso de acuerdo con la reivindicación 14, en el que n es 1.
18. El uso de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el líquido iónico tiene la fórmula:

20



en la que

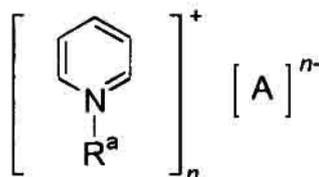
5 - cada R^a puede ser igual o diferente y cada uno se selecciona independientemente entre alquilo C₁ a C₄₀ de cadena lineal o ramificada que puede estar sustituido con uno a tres grupos seleccionados entre: alcoxi C₁ a C₆, arilo C₆ a C₁₀, CN, OH, NO₂, aralquilo C₁ a C₃₀ y alcarilo C₁ a C₃₀;

- A representa una o más especies de aniones que tienen la valencia n; y

10

- n representa 1-3.

19. El uso de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el líquido iónico tiene la fórmula:



15

en la que

20 - R^a se selecciona entre alquilo C₁ a C₄₀ de cadena lineal o ramificada que puede estar sustituido con uno a tres grupos seleccionados entre: alcoxi C₁ a C₆, arilo C₆ a C₁₀, CN, OH, NO₂, aralquilo C₁ a C₃₀ y alcarilo C₁ a C₃₀;

- A representa una o más especies de aniones que tienen la valencia n; y

25

- n representa 1-3.

20. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 14 a 19, en el que A representa una sola especie de anión de valencia n.

21. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 14 a 20, en el que n es 1.

30

22. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 14 a 20, en el que A representa un anión seleccionado entre fluoruros de boro o de fósforo, NO₃, SO₄, HSO₄, HCO₃, [(CF₃SO₂)₂N], [AsF₆], alquilsulfonatos, alquil sulfonatos mono- o difluorados que incluyen alquilsulfonatos perfluorados, aniones de ácidos carboxílicos, aniones de ácidos carboxílicos fluorados y haluros metálicos.

35

23. El uso de acuerdo con la reivindicación 21, en el que A representa un anión seleccionado entre [PF₆], [BF₄], [OSO₂CF₃], [OSO₂(CF₂)₃CF₃], [OCO₂CF₃], [OCO₂(CF₂)₃CF₃], [OCO₂CH₃], nitrato, sulfato, sulfato ácido, carbonato ácido, acetato, trifluoroacetato, lactato, [(CF₃SO₂)₂N], [B(alquilo)₄], en el que cada alquilo puede ser igual o diferente y puede ser cualquier grupo alquilo C₁ a C₁₀ de cadena lineal o ramificada, [SbF₆⁻] y [AsF₆].

40

24. El uso de acuerdo con la reivindicación 21, en el que A representa un anión seleccionado entre [PF₆], [BF₄], [OSO₂CF₃], [OSO₂(CF₂)₃CF₃], [OCO₂CF₃], [OCO₂(CF₂)₃CF₃], [OCO₂CH₃], [(CF₃SO₂)₂N], [B(alquilo)₄], en el que cada alquilo puede ser igual o diferente y puede ser cualquier grupo alquilo C₁ a C₁₀ de cadena lineal o ramificada, [SbF₆⁻] y [AsF₆].

45

25. El uso de acuerdo con la reivindicación 21, en el que A representa un anión seleccionado entre [PF₆], [BF₄] y [(CF₃SO₂)₂N].

50

26. El uso como se ha indicado en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en el que el líquido iónico es [bmin] [PF₆], [emin] [NTf₂], [bmin] [NTf₂], [C₂dmin] [NTf₂] o [bmin] [BF₄].

27. El uso como se ha indicado en cualquier reivindicación anterior, en el que la zeolita se activa por calor.

28. El uso como se ha indicado en cualquier reivindicación anterior, en el que el procedimiento da como resultado la formación selectiva de para-metoxibenzofenona.
- 5 29. Un procedimiento de sustitución electrófila catalizada, en el que el procedimiento comprende el uso de un catalizador y/o un precursor de catalizador que es una zeolita, y el procedimiento se realiza en un medio de reacción que comprende un líquido iónico orgánico, y en el que la zeolita está inicialmente en forma de hidrógeno.

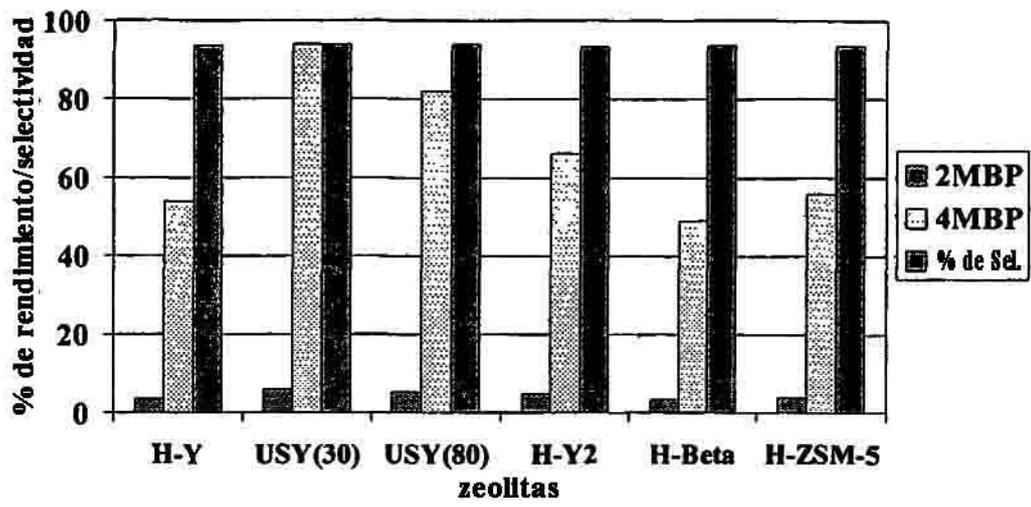


Figura 1

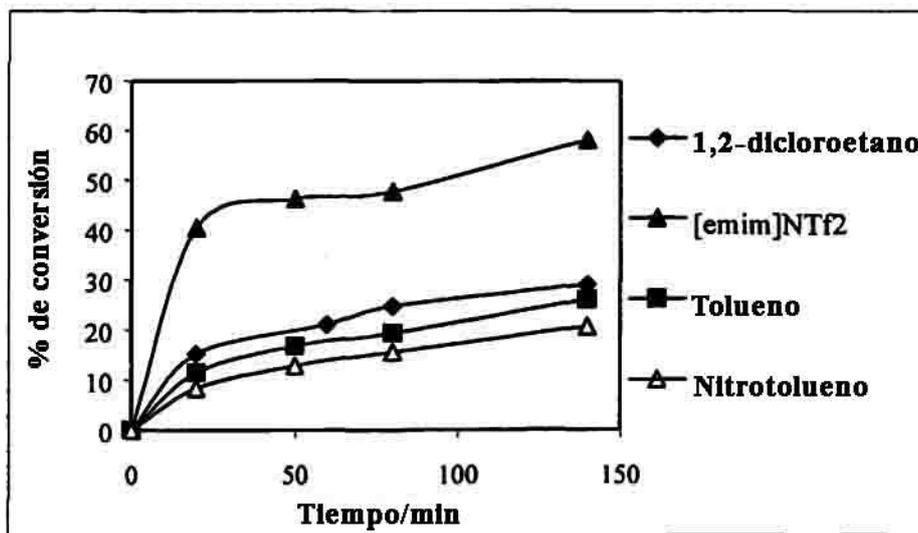


Figura 2

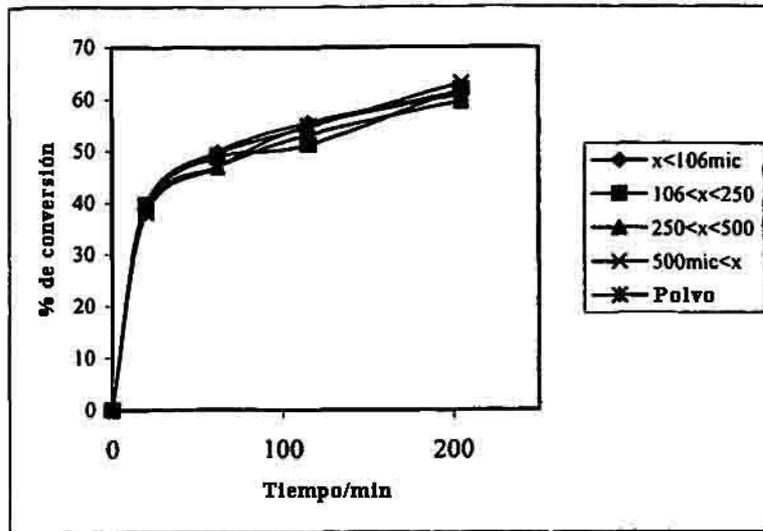


Figura 3

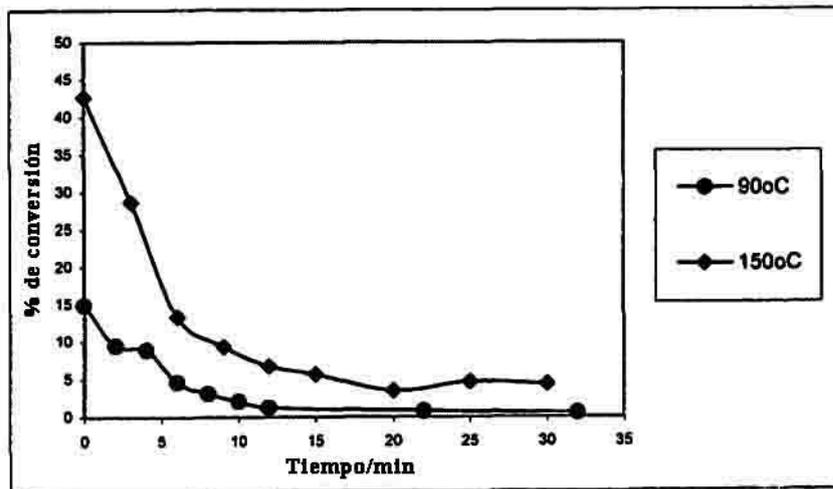


Figura 4

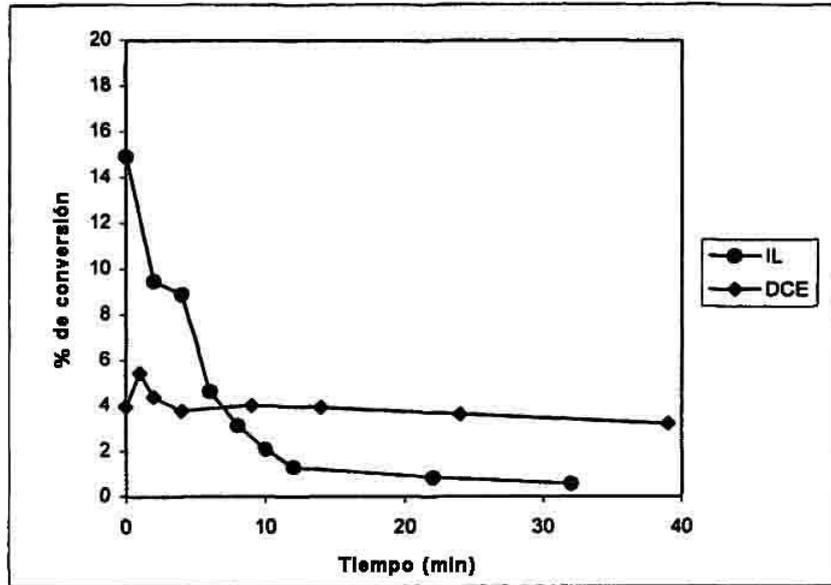


Figura 5

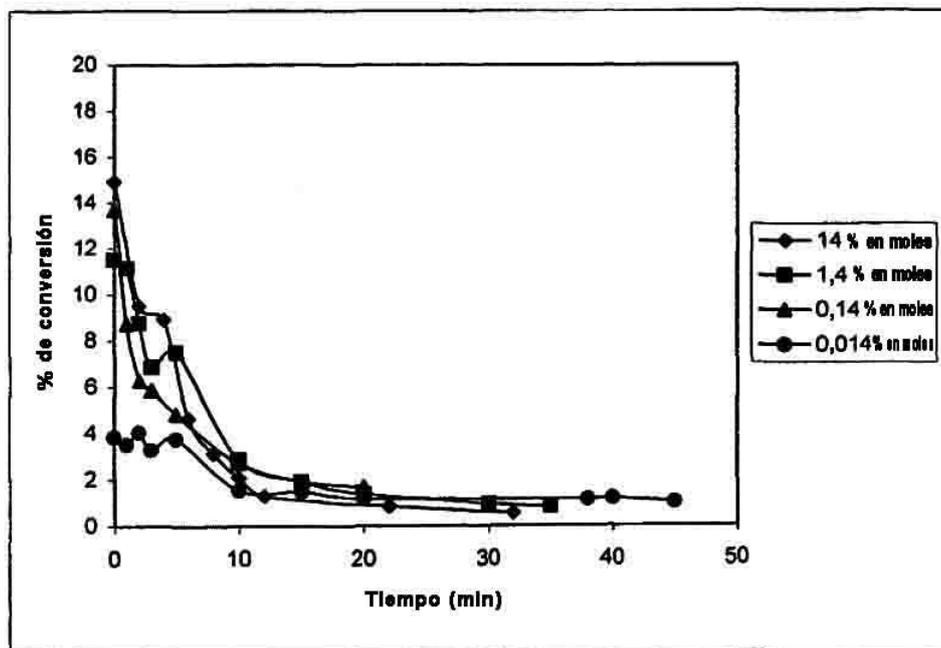


Figura 6