(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 724 600**

(21) Número de solicitud: 201830218

(51) Int. Cl.:

C07C 45/36 (2006.01)
C07C 49/76 (2006.01)
C07D 249/08 (2006.01)

(12) SOLICITUD DE PATENTE A1

(22) Fecha de presentación:

06.03.2018

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

12.09.2019

(71) Solicitantes:

UNIVERSIDAD DEL PAÍS VASCO / EUSKAL HERRIKO UNIBERTSITATEA (100.0%)
Barrio Sarriena, S/N
48940 Leioa (Bizkaia) ES

(72) Inventor/es:

URGOITIA GABIKAETXEBARRIA, Garazi;
SANMARTIN FACES, Raul;
HERRERO CORRAL, María Teresa y
DOMÍNGUEZ PÉREZ , Esther

(74) Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

(54) Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE ARIL CETONAS**

(57) Resumen:

Procedimiento para la obtención de aril cetonas.

La invención describe un nuevo procedimiento general de oxidación o ruptura aeróbica de compuestos que presentan un carbono terciario unido directamente a un grupo arilo, y polímeros basados en dicha unidad monomérica estructural, para proporcionar la correspondiente aril cetona empleando exclusivamente oxigeno molecular como agente oxidante.

ES 2 724 600 A1

DESCRIPCIÓN

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE ARIL CETONAS

Campo de la invención

La presente invención se refiere al campo de la síntesis química y a la preparación de materias primas, por lo que se encuentra enmarcada en los sectores de la industria química y de la industria de transformación de materias plásticas. En particular, la invención se refiere a un procedimiento general de oxidación o ruptura aeróbica de compuestos que presentan un carbono terciario unido directamente a un grupo arilo, y polímeros basados en dicha unidad monomérica estructural para proporcionar la correspondiente aril cetona empleando exclusivamente oxigeno molecular como agente oxidante.

Antecedentes de la invención

La oxidación de alquilbencenos terciarios a cetonas aromáticas o mixtas (alquil aril cetonas) es una transformación que requiere la ruptura oxidante de enlaces C-C [Brazdil, J.F. *Top. Catal.***2006**, *38,* 289–294; Shilov, A. E.; Shul'pin, G. B. in *Activation and catalytic reactions of saturated hydrocarbons in the presence of metal complexes*, Kluwer Academic, Dordrecht, Holland, 2002]. Dicha transformación se lleva a cabo habitualmente con oxidantes enérgicos, normalmente de naturaleza hidroperóxido (H_2O_2, $^tBuOO^tBu$) [Rebelo,S. L. H.; Simões,M. M. Q.; Neves,M. G. P. M. S.; Cavaleiro,J. A. S. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**. *201*, 9-22; Estrada, A. C.; Simões, M. M. Q.; Adão, P.; Pessoa, J. C.; Henriques, R. T.; Kuznetsov, M. L.; Avecilla, F.; Maurya, M. R.; Kumar, U.; Correia, I. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3542-3561;; Zhu, M.; Wei, X.; Li, B.; Yuan, Y. *Tetrahedron Lett.***2007**, *48*, 9108-9111; Gao, Y.; Hu, G.; Zhong, J.; Shi, Z.; Zhu, Y.; Su, D. S.; Wang, J.; Bao, X.; Ma, D. *Angew. Chem. Int. Ed*. **2013**, *52*, 2109–2113] aunque también se ha descrito el uso de iodosobenceno [Lee, N. H.; Byun, J. C.; Oh, T.-H. *Bull. Korean Chem. Soc.***2005**, *26*, 454-456] y de ozono [Neumann, R.; Khenkin, A. M. *Chem. Commun.* **1998**, 1967-1968]. Las cetonas objetivo se obtienen con rendimientos y selectividades moderadas y variables en todos los casos, y por lo general el único derivado de alquilbenceno sometido a dicha reacción es el cumeno.

Debido a su abundancia, bajo coste, benignidad medioambiental y ausencia de subproductos tóxicos, el oxígeno molecular está considerado como un oxidante ideal, limpio y económico. Sin embargo, los métodos de oxidación de derivados de alquilbenceno terciarios empleando oxígeno molecular proporcionan en muchos casos cantidades importantes de los correspondientes hidroperóxidos y alcoholes, siendo bajo el grado de selectividad hacia la formación de la cetona. Esto ocurre tanto en presencia de catalizadores metálicos de Ni, Cu, Ir, Co, Fe, etc.,[Mu, C.; Huang, K.; Cheng, T.; Wang, H.; Yu, H.; Peng, F. *Chem. Eng. J.* **2016**, *306*, 806-815; Xu, S.; Huang, C.; Zhang, J.; Chen, B. *Korean J. Chem. Eng.* **2009**, *26*, 1568-1573; Yan, Y.; Chen, Y.; Yan, M.; Li, X.; Zeng, W. *Cat. Commun.***2013**, *35*, 64-67; Yi, X.-Y.; Wang, G.-C. Ip, H.-F.; Wong, W.-Y.; Chen, L.; Sung, H. H. -Y.; Williams, I. D.; Leung W.-H. *Eur. J. Inorg. Chem.***2014**, 6097–6103; Orlińska, B.; Zawadiak, J.; Gilner, D. *Appl. Catal. A* **2005**, *287*, 68-74] como en su ausencia [Melone, L.; Gambarotti, C.; Prosperini, S.; Pastori, N.; Recupero, F.; Punta, C. *Adv. Synth.Catal.***2011**, *353,* 147-154; Liao, S.; Peng, F.; Yu, H.; Wang, H. *Appl. Catal. A: General* **2014**, *47*, 1-8; Chi, Y.; Zhu, M.; Li, Y.; Yu, H.; Wang H.; Peng, F. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 2396-2402]. Debe asimismo destacarse que en varios casos son necesarias presiones medias o altas (> 4 atm) para que se dé la reacción [Ison, A.; Xu, C.; Weakley, G. K.; Richardson, D. E. *J. Mol. Chem. A: Chem.* **2008**, *293*, 1-7]. Tan solo se han descrito algunos ejemplos aislados donde se combina una conversión y selectividad aceptables hacia la cetona, pero en esos casos se han requerido varios pasos de reacción y/o una cantidad de catalizador superior al 1 mol%. Además, en dichos casos se plantean importantes restricciones en cuanto a la estructura de los sustratos a degradar oxidativamente, limitados únicamente al cumeno o a 1,1-diarilalcanos terciarios [Nakamura, R.; Obora, Y.; Ishii, Y. *Chem. Commun.***2008**, 3417-3419; Farhadi, s.; Zaringhadama, P.;

Sahamieh, R. Z. Tetrahedron Letters 2006, 47, 1965–1968; Mühldorf, B.; Wolf, R. *Chem. Commun.***2015**, *51*, 8425-8428; Cancino, P.; Vega, A.; Santiago-Portillo, A.; Navalon, S.; Alvaro, M.; Aguirre, P.; Spodine, E.; García, H. *Catal. Sci. Technol* **2016**, *6*, 3727-3736; Wittenberg, R.; Pradera, M. A.; Navio, J.A. *Langmuir* **1997,** *13,* 2373-2379]

En algunos de los procedimientos del estado de la técnica en el campo de la oxidación o ruptura oxidante de alquilbencenos terciarios mediada por oxígeno molecular, se ha empleado luz visible como fotocatalizador o fotoactivador del proceso [Geer, M. F.; Walla, M. D.; Solntsev, K. M.; Strassert, C. A.; Shimizu, L. S. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 5568-5578; Melone, L.; Franchi, P.; Lucarini, M.; Punta, C. *Adv. Synth.Catal.***2013**, *355*, 3210-3220; Lykakis; I. N.; Orfanopoulos, M. *Tetrahedron Lett.***2004**, *45*, 7645-7649; Ni, L.; Ni, J.; Lv, Y.; Yang, P.; Cao, Y. *Chem. Commun.***2009**, 2171-2173]. En tan sólo un caso dicha activación lumínica ha conducido a la formación de la correspondiente cetona, habiéndose requerido un 10 mol% de un catalizador de escandio y tetraacetato de riboflavina, y encontrándose el método limitado a trifenilmetano y ácido difenilacético como sustratos [Mühldorf, B.; Wolf, R. *Chem. Commun.***2015**, *51*, 8425-8428].

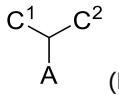
Por otro lado, y como es bien conocido en el estado de la técnica, la ingente acumulación de residuos de origen polimérico (plásticos de embalaje y material de construcción-montaje, automoción y componentes eléctricos, entre otros) es una preocupación a nivel mundial. En relación a este problema existen estrategias de reutilización o reciclaje de determinados plásticos, por ejemplo, el tereftalato de polietileno (PET), y el polietileno de alta densidad (HDPE) [Najafi, S. K. *Waste Manag.***2013**, *33*, 1898-1905; Zacarias, A.; Pereira, I.; Cerqueira, M. *Polym. Degrad. Stab.***2012**, *97*, 1158-1163; Sulyman, M.; Haponiuk, J.; Formela, K. *Int. J. Environ. Sci. Technol.***2016**, *7*, 100-108]. Sin embargo, para otros tipos de plásticos, como el poliestireno, comúnmente empleado enenvases, utensilios, sistemas de aislamiento y construcción, y por ello fabricado a una escala de varios millones de toneladas al año (el poliestireno es el cuarto plástico más consumido en el mundo, por detrás del polietileno, el polipropileno y el PVC, y constituye el 8-9% de la producción mundial de plásticos), no existen métodos de reutilización sencillos. Además, a semejanza incluso de plásticos comúnmente reciclados como el PET, los ciclos de reciclado mecánico que soporta el poliestireno son muy reducidos (3 a lo sumo) [Wunsch, J.R. "Polystyrene: Synthesis, Production and Applications". iSmithers Rapra Publishing, 2000. ISBN 978-1-85957-191-0]. En este sentido, otro campo de investigación que ha recibido gran atención en los últimos años, debido no sólo a los problemas de residuos mencionados sino también a la excesiva dependencia de derivados del petróleo, es el empleo de plásticos como fuente de nuevas materias primas [Fortman, D. J., Brutman, J. P., Cramer, C.J., Hillmyer, M. A., Dichtel, W. R. *J. Am. Chem. Soc.***2015**, 137, 14019-14022; García, J. M. *Chem.***2016**, *1*, 813-815; Helms, B. A.; Russell, T. P. *Chem***2016**, *1*, 816-818].Sin embargo, en el caso del poliestireno, a pesar de la investigación realizada en busca de procedimientos para lograr su degradación química, los resultados conseguidos hasta ahora, ya sea con respecto a la depolimerización o en lo concerniente a otras transformaciones efectivas que incluyen degradaciones oxidantes, son insuficientes en términos de rendimiento y/o selectividad [García, J. M. *Chem.***2016**, *1*, 813-815; Marczewski, M.; Kaminska, E.; Marczewska, H.; Godek, M.; Rokicki, G.; J. Sokołowski, J. *Appl. Catal., B***2013**, *129*, 236-246; Woo, O. S.; Ayala, N.; Broadbelt, L. J. *Catal. Today***2000**, *55*, 161-171; Tae, J.-W.; Jang, B.-S.; Kim, K.-H.; Park, D.-W.*React.Kinet.Catal.Lett.***2005**, *84*, 167-174; Yuzawa, T.; Watanabe, C.; Nemoto, N.; Ohtani, H. *Polym.Degrad. Stab.***2013**, *98*, 671-676]. A la hora de lograr dicha degradación, también se ha ensayado, con resultados semejantes, la irradiación con rayos gamma, luz ultravioleta, y visible [Zan, L., Wang, S.; Fa, W.; Hu, Y.; Tian, L.; Deng, K. *Polymer***2006**, *47*, 8155-8162; Crouzet, C.; Marchal, J. *Makromol. Chem.* **1976**, *177*, 2819-2832; Balakrishnan, R. K.; Guria, C. *Polym. Degrad. Stab.* **2007**, *92*, 1583-1591; Nakatani, H.; Miyazaki, K. *J. Appl. Polym.Sci.***2013**, 3490-3496; Rabek, J. F. “Polymer photodegradation”, Chapman &Hall, Cambridge, 1995].

Así pues, la transformación selectiva de alquilbencenos terciarios en las correspondientes cetonas mixtas, y en particular, la degradación oxidante efectiva del poliestireno, un polímero en cuya unidad estructural se encuentra el *sec*-butilbenceno (alquilbenceno terciario), en acetofenona se plantea como un reto de sumo interés, habida cuenta de la escala global a la que se fabrica dicho polímero, su baja reciclabilidad, el grave problema de acumulación de residuos del mismo y la relevancia de la acetofenona, que puede reutilizarse como materia prima. Además, si dichas transformaciones se realizan empleando oxígeno molecular como único reactivo y además a presión atmosférica, la aplicación industrial de esta metodología, tanto a nivel productivo como en la industria del reciclaje-reutilización de plásticos es evidente.

A la vista de lo expuesto, y a pesar de los avances logrados hasta el momento, sigue existiendo la necesidad de proporcionar un procedimiento alternativo para la transformación selectiva de compuestos que en general presentan un carbono terciario directamente unido a un grupo arilo, como por ejemplo los alquilbencenos terciarios, en las correspondientes aril cetonas. Del mismo modo también sigue existiendo la necesidad de proporcionar un procedimiento alternativo para la degradación oxidante efectiva del poliestireno, un polímero en cuya unidad estructural se encuentra el *sec*-butilbenceno (alquilbenceno terciario), o derivados del mismo, que supere al menos las desventajas de las metodologías anteriormente mencionadas.

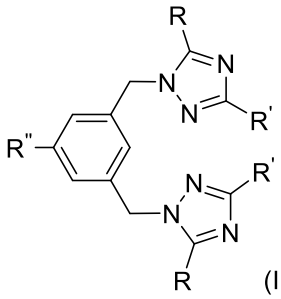
Compendio de la invención

En un primer aspecto la invención se refiere a un procedimiento, que supera al menos parte de los problemas anteriormente mencionados, para obtener una aril cetona que comprende tratar con oxígeno un compuesto de fórmula (I)



(I)

que presenta al menos un carbono terciario –CH- unido directamente a un grupo arilo (A), y unido asimismo a dos átomos de carbono (C^1) y (C^2), de los cuales el primer átomo de carbono (C^1) forma parte de un grupo alifático o arilo, y el segundo átomo de carbono (C^2) forma parte de un grupo seleccionado de alifático, arilo, carbonilo y carboxilo,
en presencia de luz visible, un compuesto de vanadio, una sal alcalina de un ácido orgánico, y un compuesto derivado de triazol de fórmula (II)



(II)

donde
R y R' son iguales o diferentes entre sí, seleccionados de entre hidrógeno, alquilo y arilo; y
R'' se selecciona de hidrógeno, alquilo, o alcoxicarbonilo (-O-C(O)-R'''), donde R''' es alquilo,
en un disolvente,
para obtener dicha aril cetona de fórmula (III)

(III)

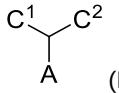
en la que el carbono terciario se ha transformado en un grupo carbonilo (C=O), y está directamente unido a dicho grupo arilo (A), y asimismo unido al primer átomo de carbono (C^1) que forma parte de un grupo alifático o arilo.

El procedimiento de la invención permite la obtención de aril cetonas de manera ventajosa desde un punto de vista económico, procedimental y medioambiental, y asimismo permite su escalado a una escala multigramo, por lo que puede llevarse a cabo a escala industrial.

Otra ventaja del procedimiento de la invención reside en que no solo resuelve el problema de la ausencia de métodos eficaces, generales y eficientes para la ruptura oxidante de derivados que comprenden un carbono terciario unido directamente a un grupo arilo, por ejemplo derivados de alquilbenceno terciarios, sino que también proporciona una solución al problema de la falta de protocolos para el reciclado químico o transformación útil del poliestireno y/o sus derivados, el cual está íntimamente relacionado con el de la acumulación de residuos de este polímero fabricado en cantidades ingentes a escala mundial.
Además el procedimiento de la invención proporciona acetofenona (la alquil aril cetona más simple que constituye una materia prima de sumo interés en la industria química) a partir de poliestireno, además de algunos otros compuestos de interés a partir de derivados de alquilbenceno terciarios, y en general de los compuestos de partida.

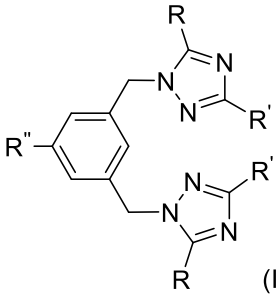
Descripción detallada de la invención

La presente invención se relaciona por tanto en un primer aspecto con un procedimiento para obtener una aril cetona que comprende tratar con oxígeno un compuesto de fórmula (I)



(I)

que presenta al menos un carbono terciario –CH- unido directamente a un grupo arilo (A), y unido asimismo a dos átomos de carbono (C^1) y (C^2), de los cuales el primer átomo de carbono (C^1) forma parte de un grupo alifático o arilo, y el segundo átomo de carbono (C^2) forma parte de un grupo seleccionado de alifático, arilo, carbonilo y carboxilo,
en presencia de luz visible, un compuesto de vanadio, una sal alcalina de un ácido orgánico, y un compuesto derivado de triazol de fórmula (II)



(II)

donde
R y R’ son iguales o diferentes entre sí, seleccionados de entre hidrógeno, alquilo y arilo; y
R’’ se selecciona de hidrógeno, alquilo, o alcoxicarbonilo (-O-C(O)-R’’’), donde R’’’ es alquilo,
en un disolvente,
para obtener dicha aril cetona de fórmula (III)

(III)

en la que el carbono terciario se ha transformado en un grupo carbonilo (C=O), y está directamente unido a dicho grupo arilo A, y asimismo unido al primer átomo de carbono (C^1) que forma parte de un grupo alifático o arilo.

En el contexto de la presente invención el término “alifático” debe entenderse de forma amplia, como un grupo orgánico de carácter no aromático, compuesto por carbono e hidrógeno, y opcionalmente uno o más heteroátomos preferentemente seleccionados del grupo de O, P y S, cíclico, acíclico o con estructura mixta cíclica-acíclica, saturado o insaturado. El grupo alifático tiene un número variable de átomos de carbono, que varía en un amplio rango. Así, en algunas realizaciones particulares el grupo alifático corresponde a un radical metilo, y en otras realizaciones corresponde a un resto polimérico de poliestireno.

En el contexto de la presente invención el término alifático incluye por ejemplo de forma no limitativa un grupo alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, cicloalquenilo, heterocicloalquilo, y un resto de poliestireno o de un derivado de poliestireno, como se definen en detalle a continuación.

Arilo

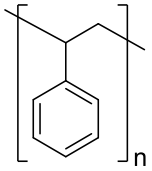
En el contexto de la presente invención el término “arilo” debe entenderse como un anillo hidrocarburo mono-, bi- o tricíclico monovalente aromático o parcialmente aromático que tiene 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 ó 14 átomos de carbono, particularmente un anillo que tiene 6 átomos de carbono, por ejemplo un grupo fenilo, o un anillo que tiene 9 átomos de carbono, por ejemplo un grupo indanilo o indenilo, o un anillo que tiene 10 átomos de carbono, por ejemplo un grupo tetralinilo, dihidronaftilo, o naftilo, o un anillo que tiene 13 átomos de carbono, por ejemplo un grupo fluorenilo, o un anillo que tiene 14 átomos de carbono, por ejemplo un grupo antranilo, o un grupo fenantrilo. En el grupo arilo uno o más hidrógenos pueden estar sustituidos por grupos iguales o diferentes entre sí seleccionados de hidroxilo sulfonilo, ciano, alquilo, alquenilo, alquinilo, alcoxilo, alquiltioxilo, ariloxilo, ariltioxilo, heteroarilo, preferentemente por grupos seleccionados de alquilo C_1-C_6, hidroxilo, sulfonilo, ciano, alcoxilo C_1-C_6, y más preferentemente por alquilo C_1-C_6 y alcoxilo C_1-C_6. De acuerdo con algunos ejemplos de la invención el arilo es fenilo. De acuerdo con otros ejemplos el arilo es fenilo sustituido con un grupo alquilo C_1-C_6. Según otros ejemplos de la invención el arilo es naftilo. Según otros ejemplos el arilo es naftilo sustituido con un grupo alquilo C_1-C_6 o con un grupo alcoxilo C_1-C_6.

Alquilo

El término “alquilo” debe entenderse como un grupo hidrocarburo monovalente lineal o ramificado, saturado que tiene más de un átomo de carbono.
En una realización particular el grupo alquilo tiene de 1 a 14 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 10, más preferentemente de 1 a 6, por ejemplo 2, 3, 4 o 5 átomos de carbono, tales como un grupo metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, iso-propilo, iso-butilo, sec-butilo, tert-butilo, iso-pentilo. Particularmente, dicho grupo tiene 1, 2, 3 ó 4 átomos de carbono, por ejemplo un grupo metilo, etilo, propilo, butilo, iso-propilo, iso-butilo, sec-butilo, tert-butilo, más particularmente 1, 2 ó 3 átomos de carbono, por ejemplo un grupo metilo, etilo, n-propilo o iso-propilo.
En el grupo alquilo uno o más hidrógenos pueden estar sustituidos por grupos iguales o diferentes entre sí seleccionados de hidroxilo, sulfonilo, ciano, alcoxilo, alquiltioxilo, ariloxilo, ariltioxilo, cicloalquilo, cicloalquenilo, arilo, heteroarilo, y heterociclilo, preferentemente por grupos seleccionados de hidroxilo, sulfonilo, ciano, alcoxilo C_1-C_6.

Resto poliestireno

En algunas realizaciones particulares de la invención el grupo –CH- terciario forma parte de un polímero de poliestireno de la siguiente fórmula (IV)



(IV)

o de un derivado de poliestireno.

En el contexto de la invención, por “derivado de poliestireno” se entiende un poliestireno de la fórmula (III) en el que uno o más hidrógenos del grupo arilo o del grupo metileno $–CH_2$- pueden estar sustituidos por grupos iguales o diferentes entre sí seleccionados de hidroxilo, sulfonilo, ciano, alcoxilo, alquiltioxilo, ariloxilo, ariltioxilo, cicloalquilo, cicloalquenilo, arilo, heteroarilo, y heterociclilo, preferentemente por grupos seleccionados de hidroxilo, sulfonilo, ciano, alquilo C_1-C_6 y alcoxilo C_1-C_6, y más preferentemente alquilo C_1-C_6 y alcoxilo C_1-C_6. En la fórmula (IV) n es un número entero igual o superior a 1, sin un límite superior particular, pues ello depende de la longitud de la cadena del poliestireno o derivado del mismo.

De acuerdo con las realizaciones particulares en las que el compuesto que se somete al procedimiento de la invención es un poliestireno o un derivado de poliestireno, el primer átomo de carbono (C^1) forma parte de un grupo alifático, que corresponde a un primer resto polimérico de poliestireno y el segundo átomo de carbono (C^2) forma parte de otro grupo alifático, que corresponde a un segundo resto polimérico de poliestireno, y donde el primer y el segundo resto pueden ser iguales o diferentes entre sí, y en número de unidades monoméricas.

La estructura del poliestireno o derivado de poliestireno se representa a continuación, donde se señalan los grupos –CH-terciarios con asterisco.

- …..-$[CH_2\text{-}CH^*(A)]_n$-$\mathbf{C^1H_2\text{-}CH^*(A)\text{-}C^2H_2}$-$[CH^*(A)\text{-}CH_2]_m$-…..

El resto polimérico por tanto según la presente invención se refiere a las partes estructurales de poliestireno o derivado del mismo, a derecha e izquierda del –CH- terciario, del que (C^1) y (C^2) forman parte respectivamente.

En algunos ejemplos n e m son un número entero, y pueden ser iguales o diferentes entre sí. En algún caso cuando el carbono terciario es de un monómero del extremo polimérico, n o m es cero. Por ejemplo n y/o m pueden estar comprendidos entre 1 y 100, por ejemplo ser 1, 10, 25, 50, 100, o particularmente estar comprendidos entre 100 y 2,000, por ejemplo, 200, 500, 1,000, 2,000.

En una realización particular el compuesto que se somete al procedimiento de la invención puede ser un copolímero de estireno que comprende unidades de fórmula (IV) en su estructura.

A lo largo de la presente memoria, y salvo que se indique expresamente lo contrario, el término poliestireno se refiere al poliestireno y a derivados de poliestireno.

Alquenilo

El término “alquenilo” debe entenderse como un grupo hidrocarburo monovalente lineal o ramificado de 1 a 14 átomos de carbono, que contiene uno o más enlaces dobles, y el cual tiene preferentemente de 2 a 10 átomos de carbono, por ejemplo 2, 3, 4, 5 ó 6 átomos de carbono, particularmente 2 ó 3 átomos de carbono, debiéndose entender que en el caso en el cual dicho grupo alquenilo contiene más de un enlace doble, luego dichos enlaces dobles pueden estar aislados o conjugados entre sí. Dicho grupo alquenilo es, por ejemplo, un grupo etenilo, n-propenilo, i-propenilo, n-butenilo, n-pentenilo, vinilo, o alilo.

En el grupo alquenilo uno o más hidrógenos pueden estar sustituidos por grupos iguales o diferentes entre sí seleccionados de hidroxilo, sulfonilo, ciano, alquilo, alcoxilo, alquiltioxilo, ariloxilo, ariltioxilo, cicloalquilo, cicloalquenilo, arilo, heteroarilo, y heterociclilo, preferentemente por grupos seleccionados de hidroxilo, sulfonilo, ciano, alquilo C_1-C_6, alcoxilo C_1-C_6 y más preferentemente por alquilo C_1-C_6 y alcoxilo C_1-C_6.

Alquinilo

El término “alquinilo” debe entenderse como un grupo hidrocarburo monovalente lineal o ramificado de 1 a 14 átomos de carbono, que contiene uno o más enlaces triples, y el cual tiene preferentemente de 2 a 10 átomos de carbono, por ejemplo 2, 3, 4, 5 ó 6 átomos de carbono, particularmente 2 ó 3 átomos de carbono, debiéndose entender que en el caso en el cual dicho grupo alquinilo contiene más de un enlace triple, luego dichos enlaces triples pueden estar aislados o conjugados entre sí. Dicho grupo alquinilo es, por ejemplo, etinilo, propinilo (por ejemplo, 1-propinilo, 2-propinilo), butinilo (por ejemplo, 1-butinilo, 2-butinilo, 3-butinilo), pentinilo (por ejemplo, 1-pentinilo, 2-pentinilo, 3-pentinilo, 4-pentinilo,) hexinilo (por ejemplo, 1-hexinilo, 2-hexinilo, 3-hexinilo, 4-hexinilo, 5-hexinilo), metilpropinilo, 3-metil-1-butinilo, 4-metil-2-heptinilo y 4-etil-2-octinilo. En el grupo alquinilo uno o más hidrógenos pueden estar sustituidos por grupos iguales o diferentes entre sí seleccionados de hidroxilo, sulfonilo, ciano, alquilo, alcoxilo, alquiltioxilo, ariloxilo, ariltioxilo, cicloalquilo, cicloalquenilo, arilo, heteroarilo, y heterociclilo, preferentemente por grupos seleccionados de hidroxilo, sulfonilo, ciano, alquilo C_1-C_6, alcoxilo C_1-C_6, y más preferentemente por alquilo C_1-C_6 y alcoxilo C_1-C_6.

En el contexto de la presente invención, un grupo alquenilo o un grupo alquinilo pueden presentar uno o más triples o dobles enlaces, a su vez respectivamente.

Cicloalquilo

El término “cicloalquilo” debe entenderse como como un anillo mono o bicíclico saturado monovalente que contiene 3, 4, 5, 6, 7 u 8 átomos de carbono. Dicho grupo cicloalquilo es por ejemplo, un anillo hidrocarburo monocíclico, por ejemplo ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, o ciclohexilo o un anillo hidrocarburo bicíclico. En el grupo cicloalquilo uno o más hidrógenos pueden estar sustituidos por grupos iguales o diferentes entre sí seleccionados de hidroxilo, sulfonilo, ciano, alquilo, alquenilo, alquinilo, alcoxilo, alquiltioxilo, ariloxilo, ariltioxilo, arilo, heteroarilo, y heterociclilo, preferentemente por grupos seleccionados de alquilo C_1-C_6, hidroxilo, sulfonilo, ciano, alcoxilo C_1-C_6, y más preferentemente por alquilo C_1-C_6 y alcoxilo C_1-C_6.

Cicloalquenilo

El término “cicloalquenilo” debe entenderse como un anillo mono o bicíclico monovalente que contiene 3, 4, 5, 6, 7 u 8 átomos de carbono, y al menos una o dos insaturaciones, conjugadas o no. Dicho anillo cicloalquenilo es, por ejemplo, ciclopropenilo, ciclobutenilo, ciclopentenilo o ciclohexenilo, donde la unión entre dicho anillo y el carbono del grupo –CH- terciario puede ser con cualquier átomo de carbono de dicho anillo, tanto saturado como insaturado. En el grupo cicloalquenilo uno o más hidrógenos pueden estar sustituidos por grupos iguales o diferentes entre sí seleccionados de hidroxilo, sulfonilo, ciano, alquilo, alquenilo, alquinilo, alcoxilo, alquiltioxilo, ariloxilo, ariltioxilo, arilo, heteroarilo, y heterociclilo, preferentemente por

grupos seleccionados de alquilo C_1-C_6, hidroxilo, sulfonilo, ciano, alcoxilo C_1-C_6, y más preferentemente por alquilo C_1-C_6 y alcoxilo C_1-C_6.

Heterociclilo

"Heterociclilo" se refiere a un anillo estable de 3 a 15 miembros, de carácter no aromático, que consiste en átomos de carbono y con uno o más heteroátomos, por ejemplo 1, 2, 3, 4, o 5 seleccionados del grupo que consiste en oxígeno y azufre, preferiblemente un anillo de 4 a 8 miembros con uno o más heteroátomos, por ejemplo 1, 2 o 3, más preferiblemente un anillo de 5 o 6 miembros con 1, 2 o 3 heteroátomos, y opcionalmente una o más insaturaciones, por ejemplo 1, 2 o 3. Para los fines de esta invención, el heterociclo puede ser un sistema de anillo monocíclico, bicíclico o tricíclico, que puede incluir sistemas de anillo condensados; y los átomos de carbono o azufre en el radical heterociclilo pueden estar opcionalmente oxidados; y el radical heterociclilo puede estar saturado o parcialmente insaturado. Los ejemplos de tales heterociclos incluyen, pero sin limitación, oxetano, tietano, tetrahidrofurano, tetrahidrotiofeno, oxirano, oxepano. En el grupo heterocicliclo uno o más hidrógenos pueden estar sustituidos por grupos iguales o diferentes entre sí seleccionados de hidroxilo, sulfonilo, ciano, alquilo, alquenilo, alquinilo, alcoxilo, alquiltioxilo, ariloxilo, ariltioxilo, arilo, heteroarilo, preferentemente por grupos seleccionados de alquilo C_1-C_6, hidroxilo, sulfonilo, ciano, alcoxilo C_1-C_6 y más preferentemente por alquilo C_1-C_6 y alcoxilo C_1-C_6.

Alcoxilo

El término “alcoxilo” debe entenderse como un grupo hidrocarburo monovalente saturado lineal o ramificado de fórmula –O-(alquilo), en el cual el término “alquilo” tiene los valores que se definen anteriormente. Dicho grupo alcoxilo es preferentemente alcoxilo C_1-C_6, por ejemplo un grupo metoxi, etoxi, n-propoxi, iso-propoxi, n-butoxi, iso-butoxi, tert-butoxi, sec-butoxi, pentoxi, iso-pentoxi, o n-hexoxi.

Alquiltioxilo

El término “alquiltioxilo” debe entenderse como un grupo hidrocarburo monovalente saturado lineal o ramificado de fórmula –S-(alquilo), en el cual el término “alquilo” tiene los valores que se definen anteriormente. Dicho grupo alquiltioxilo es preferentemente –S-(alquil C_1-C_6) por ejemplo un grupo metiltio, etiltio, o n-propiltio.

Ariloxilo

El término “ariloxilo” debe entenderse como un grupo hidrocarburo monovalente de fórmula –O-(arilo), en el cual el término “arilo” tiene los valores que se definen anteriormente. Dicho grupo ariloxilo es preferentemente un ariloxilo de 6 átomos de carbono, por ejemplo un grupo fenoxi.

Ariltioxilo

El término “alcoxilo” debe entenderse como un grupo hidrocarburo monovalente de fórmula –S-(arilo), en el cual el término “arilo” tiene los valores que se definen anteriormente. Dicho grupo ariltioxilo es preferentemente un ariltioxilo de 6 átomos de carbono por ejemplo un grupo –S-fenilo.

Heteroarilo

El término “heteroarilo” debe entenderse como un grupo heterocíclico monocíclico o policíclico que comprende 1, 2, 3 núcleos aromáticos, dichos núcleos estando unidos con, y/o covalentemente enlazados uno con el otro, al menos uno de tales núcleos conteniendo 1, 2, 3 ó 4 heteroátomos independientemente seleccionados del grupo que consiste de O y S. Dicho heteroarilo es preferentemente un grupo monocíclico o bicíclico, por ejemplo furano, benzofurano y tiofeno.

Sulfonilo

El término sulfonilo debe entenderse como un grupo de fórmula $-SO_2R$ donde R puede ser alquilo, donde el término “alquilo” tiene los valores que se definen anteriormente. Preferentemente R es hidrógeno o alquilo C_1-C_6.

Carbonilo

El término “carbonilo” debe entenderse como un grupo de fórmula –C(O)H o un grupo de fórmula –C(O)R donde R puede ser un grupo alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, cicloalquenilo, heterocicloalquilo, arilo o heteroarilo como se han definido anteriormente. Dicho carbonilo es en una realización particular un grupo –C(O)H.

Carboxilo

El término “carboxilo” debe entenderse como un grupo de fórmula –COOH, o una sal derivada del mismo, como por ejemplo, carboxilato de sodio (-COONa), carboxilato de potasio o carboxilato de litio. El término “carboxilo” también debe entenderse como éster derivado de fórmula –COOR donde R puede ser un grupo alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, cicloalquenilo, heterocicloalquilo, arilo o heteroarilo, como se han definido anteriormente, preferentemente un grupo arilo o alquilo. Dicho carboxilo es en una realización particular un grupo de fórmula –COOH.

La presente invención se dirige según algunas realizaciones particulares al procedimiento anteriormente descrito en el que el compuesto que se trata presenta al menos un carbono terciario –CH- unido directamente a un grupo arilo (A), donde el grupo arilo se selecciona del grupo formado por fenilo y naftilo, opcionalmente sustituidos con uno o más grupos, preferiblemente con uno a 3 grupos, seleccionados de alquilo C_1-C_6 y alcoxi C_1-C_6, preferiblemente de alquilo C_1-C_4 y alcoxi C_1-C_3, y más preferiblemente de isobutilo y metoxi

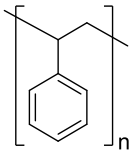
La invención se dirige también, por ejemplo, a tratar un compuesto en el que el primer átomo de carbono (C^1) forma parte de un grupo seleccionado de alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, cicloalquenilo, heterocicloalquilo y arilo, preferiblemente seleccionado de alquilo y arilo, más preferiblemente seleccionado de alquilo C_1-C_6 y fenilo, y aún más preferiblemente de alquilo C_1-C_3, por ejemplo metilo, y fenilo.

La invención se dirige también, por ejemplo, a tratar un compuesto en el que el segundo átomo de carbono (C^2) forma parte de un grupo seleccionado de alquilo, arilo, carbonilo y carboxilo, preferiblemente seleccionado de alquilo C_1-C_6, por ejemplo metilo y etilo, fenilo, -COOH y –C(O)H.

Cualquiera de las combinaciones de las posibles definiciones de los grupos arilo (A) y de los grupos de los que los átomos de carbono (C^1) y (C^2) forman parte deben de considerarse comprendidas en el ámbito de la presente invención.

La presente invención también se dirige al procedimiento antes definido en el que el compuesto a tratar es un poliestireno, o un derivado de poliestireno.

En una realización particular el compuesto de partida es poliestireno de la fórmula (IV) siguiente:



(IV)

donde n no está particularmente limitado, aunque típicamente puede estar comprendido entre

10 y 10,000. En algunas realizaciones n es un número comprendido entre 50 y 5,000, por ejemplo comprendido entre 100 y 3,500, o por ejemplo entre 500 y 2,500.

El poliestireno está presente en multitud de productos, por ejemplo, como desecho de materiales de construcción, aislantes, embalaje, etc; puede ser puro, sindiotáctico o atáctico; puede ser expandido o extruido.

En realizaciones particulares el poliestireno se selecciona de entre los siguientes:

[1] Poliestireno MW 35000
[2] Poliestireno MW 1951
[3] Poliestireno MW 269900
[4] Poliestireno MW 211300
[5] Poliestireno MW 353100
[6] Poliestireno MW 430600
[7] Poliestireno MW 5200
[8] Poliestireno MW 65000

Cuando el poliestireno se somete al procedimiento de la presente invención se obtiene de forma ventajosa la acetofenona, que es una materia prima esencial en la industria química, que es comúnmente empleada en la preparación por ejemplo de resinas copoliméricas (por ejemplo resinas epoxi de tipo bisfenol F) habituales en todo tipo de pinturas y recubrimientos, tintas y adhesivos. Además, la acetofenona se usa como excipiente y aditivo en determinados fármacos, como ingrediente de fragancias y perfumes, y como precursor de síntesis de diversos fármacos y productos de interés. Los métodos más empleados para su obtención como materia prima parten de derivados del petróleo para su producción a gran escala, y son la acilación Friedel-Crafts de benceno con cloruro de acetilo o anhídrido acético, la oxidación tipo Wacker de estireno y la autoxidación del cumeno.

Por tanto el procedimiento de la invención permite por una lado la eliminación de un residuo polimérico, como es el poliestireno, a la vez que se éste se revaloriza generando una materia prima de gran interés y aplicación como es la acetofenona.

<u>Compuesto de vanadio</u>

Ejemplos no limitativos de compuesto de vanadio que pueden utilizarse en el procedimiento de la invención para tratar cualquiera de los compuestos anteriormente definidos son sales de vanadio(III), vanadio(IV) o vanadio(V), tales como por ejemplo y de forma no limitativa cloruro de vanadio(III), acetilacetonato de vanadilo u oxido de vanadio(V). Preferentemente el compuesto de vanadio es acetilacetonato de vanadilo.

Con respecto a la cantidad de vanadio utilizado, cantidades de entre 0.01% y 0.0001% molar respecto a los moles del compuesto de partida (a excepción únicamente en el caso del poliestireno como se describe más abajo) son adecuadas, si bien en una realización particular se utiliza una cantidad de entre 0.005% y 0.0005% molar, por ejemplo 0.001% molar respecto al compuesto de partida.

La cantidad de compuesto de vanadio cuando el compuesto de partida es poliestireno o un derivado está típicamente comprendida entre 1% y 5% en peso, particularmente entre 2 y 4 % en peso, más particularmente entre 2,5% y 3,5% en peso por ejemplo 3,1% o 3,3% en peso con respecto a la cantidad de poliestireno o derivado de poliestireno.

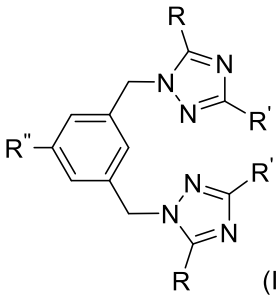
Cualquiera de los compuestos anteriormente descritos puede tratarse con cualquiera de los compuestos de vanadio definidos arriba y en cualquiera de las cantidades de vanadio definidas arriba en cualquier combinación posible.

Sal alcalina de ácido orgánico:
Ejemplos no limitativos de ácidos orgánicos, cuyas sales alcalinas pueden emplearse en el procedimiento de la invención son por ejemplo de forma no limitativa, ácido metanoico, ácido propanoico, ácido butanoico, o diácidos/triácidos tales como ácido cítrico, oxálico, malónico, y butanodioico. El metal alcalino es por ejemplo sodio, potasio o litio. En una realización preferente dicha sal alcalina es un acetato de sal alcalina, por ejemplo acetato sódico.

Con respecto a la cantidad utilizada de dicha sal alcalina de ácido orgánico, en una realización particular se utiliza una cantidad de 5% molar a 20% molar, más particularmente entre 8% molar y 15% molar, por ejemplo 10% molar respecto a los moles del compuesto de partida.

Cualquiera de los compuestos anteriormente descritos puede tratarse de acuerdo con el procedimiento de la invención con cualquiera de los compuestos de vanadio definidos anteriormente y en cualquiera de las cantidades de vanadio definidas anteriormente; y cualquiera de dichas combinaciones puede a su vez combinarse con cualquiera de las posibles sales alcalinas de ácidos orgánicos definidas arriba en cualquiera de las posibles cantidades definidas arriba en cualquiera de sus posibles combinaciones.

Derivado de triazol.
La reacción ocurre en presencia de un derivado de triazol de la fórmula (II) representada a continuación. Este derivado puede obtenerse según el procedimiento descrito en Urgoitia, G.; SanMartin, R; Herrero, M.T.; Domínguez, E. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 4799.
Sin querer verse vinculados a ninguna teoría concreta, los inventores de la presente invención opinan que puede ser posible que dicho derivado de triazol actúe como ligando, coordinándose posiblemente a las especies de vanadio presentes en la reacción, y participe en la formación de intermedios de reacción.
El derivado de triazol presenta la fórmula siguiente donde



(II)

R y R' son iguales o diferentes entre sí, seleccionados de entre hidrógeno, alquilo y arilo, donde alquilo y arilo son como se ha definido anteriormente;
R'' se selecciona de hidrógeno, alquilo, o alcoxicarbonilo (-O-C(O)-R'''), donde R''' es alquilo, y donde el término alquilo es como se ha definido anteriormente.

En una realización particular R y R' iguales o diferentes entre sí, se seleccionan de hidrógeno, alquilo C_1-C_6, preferentemente metilo, etilo o propilo, y más preferentemente hidrógeno, metilo, y arilo, preferentemente un anillo de 6 átomos de carbono, y más preferentemente son hidrógeno.
En otra realización particular R'' es alquilo C_1-C_6, preferentemente metilo, etilo o propilo, y más preferentemente metilo.
En una realización preferente el compuesto derivado de triazol es 3,5-bis-((1*H*-1,2,4-triazol-1-il)metil)benzoato de metilo.

Con respecto a la cantidad de derivado de triazol utilizado, cantidades desde 0.01% a 0.0001% molar respecto a los moles del compuesto de partida (a excepción únicamente en el caso del poliestireno como se describe más abajo) son adecuadas para que la reacción tenga

lugar, si bien en una realización particular se utiliza entre 0.05% y 0.0005% molar por ejemplo 0.001% molar.

Cuando el compuesto de partida es poliestireno o un derivado de poliestireno se utiliza en una cantidad típicamente de entre 1% y 5% en peso, particularmente entre 2 y 4 % en peso, más particularmente entre 2,5% y 3,5% en peso, por ejemplo 3,1% o 3,3% en peso de derivado de triazol con respecto a la cantidad de poliestireno o derivado de poliestireno.

Cualquiera de los compuestos anteriormente descritos puede tratarse de acuerdo con el procedimiento de la invención con cualquiera de los compuestos de vanadio en cualquiera de las cantidades de vanadio según se ha definido anteriormente y con cualquiera de las sales alcalinas de ácidos orgánicos en cualquiera de las posibles cantidades según se ha definido anteriormente, y cualquiera de todas las combinaciones posibles resultantes, pueden a su vez combinarse con cualquiera de los posibles derivados de triazol definidos arriba en cualquiera de las posibles cantidades definidas arriba en cualquiera de sus posibles combinaciones.

Luz visible

La luz visible que se utiliza en el procedimiento de la invención tiene una longitud de onda comprendida entre 400 nm y 800 nm, por ejemplo entre 400 nm y 600 nm, o por ejemplo entre 400 y 500 nm. Preferiblemente la longitud de onda comprendida entre 400 nm y 450 nm, más preferiblemente entre 400 nm y 430 nm, y más preferiblemente entre 400 nm y 420 nm.
Según algunos ejemplos del procedimiento la luz visible se selecciona entre rojo, naranja, amarillo, verde, cian, celeste, turquesa, azul y violeta, y preferentemente se utiliza la luz violeta vivo (400-420 nm).

Cualquiera de los compuestos anteriormente descritos puede tratarse de acuerdo con el procedimiento de la invención con cualquiera de los compuestos de vanadio en cualquiera de las cantidades de vanadio según se ha definido anteriormente, con cualquiera de las sales alcalinas de ácidos orgánicos en cualquiera de las posibles cantidades según se ha definido anteriormente, y con cualquiera de los posibles derivados de triazol definidos anteriormente en cualquiera de las posibles cantidades definidas anteriormente, y cualquiera de dichas posibles combinaciones resultantes, puede a su vez combinarse con el empleo de cualquier tipo de luz visible definida arriba.

Oxígeno molecular:

El tratamiento con oxígeno molecular (dioxígeno) se lleva a cabo una presión total entorno a la presión atmosférica que típicamente puede estar comprendida entre 81 y 141,85 kPa (0,8 y 1,4 atm), preferiblemente entre 101,32 y 121,59 kPa (1 y 1,2 atm), más preferiblemente a 101,32 kPa (1 atm).

Cualquiera de los compuestos anteriormente descritos puede tratarse de acuerdo con el procedimiento de la invención con cualquiera de los compuestos de vanadio en cualquiera de las cantidades de vanadio según se ha definido anteriormente, con cualquiera de las sales alcalinas de ácidos orgánicos en cualquiera de las posibles cantidades según se ha definido anteriormente, con cualquiera de los posibles derivados de triazol definidos anteriormente en cualquiera de las posibles cantidades definidas anteriormente, con cualquier tipo de luz visible definida anteriormente y cualquiera de dichas posibles combinaciones puede a su vez combinarse con el empleo de cualquier presión como se ha definido arriba.

Disolvente

El tipo de disolvente es preferiblemente de tipo éter o un disolvente poliol.
En algunas realizaciones particulares del procedimiento de la invención el disolvente se selecciona de entre tolueno, agua, etilenglicol, propilenglicol, glicerol, polietilen glicol 400 (PEG-400), polietilen glicol 1500 (PEG-1500) y sus mezclas, más particularmente se utiliza un

disolvente de etilenglicol, agua, PEG 400, PEG 1500, glicerol y sus mezclas. En una realización más preferente se utiliza un disolvente seleccionado de PEG 400, PEG 1500, glicerol y sus mezclas, aún más preferiblemente PEG 400.
Cuando el compuesto de partida es poliestireno el disolvente es preferentemente un poliol, por ejemplo un polietilenglicol, como por ejemplo PEG 400.
La cantidad de disolvente puede determinarse en cada caso particular dependiendo del compuesto de partida.
Cuando el compuesto de partida es poliestireno o un derivado de poliestireno la cantidad de disolvente típicamente empleado está entre 50% y 80% v/m de poliestireno, por ejemplo entre 60% y 70%, o por ejemplo ser el 66% v/m, siendo preferentemente PEG 400 el disolvente.

Cualquiera de los compuestos anteriormente descritos puede tratarse de acuerdo con el procedimiento de la invención con cualquiera de los compuestos de vanadio en cualquiera de las cantidades de vanadio según se ha definido anteriormente, con cualquiera de las sales alcalinas de ácidos orgánicos en cualquiera de las posibles cantidades según se ha definido anteriormente, con cualquiera de los posibles derivados de triazol definidos anteriormente en cualquiera de las posibles cantidades definidas anteriormente, con cualquier tipo de luz visible definida anteriormente, y a cualquier presión de las definidas anteriormente, y para cualquiera de todas las posibles combinaciones resultantes se puede emplear cualquiera de los disolventes descritos arriba.

Los tiempos de reacción varían en función del compuesto de partida, pero típicamente son de en torno a 24 horas. La temperatura a la que se lleva a cabo la reacción depende en cada caso del propio compuesto de partida, aunque en general la temperatura está comprendida entre 100 ºC y 150 ºC, por ejemplo entre 105 ºC y 140 ºC. En algunas realizaciones particulares la temperatura está entre 110ºC y 130ºC, por ejemplo 115 y 125 ºC, o por ejemplo 120ºC.

Los compuestos de partida son asequibles comercialmente, o pueden ser obtenidos por métodos de síntesis convencionales.

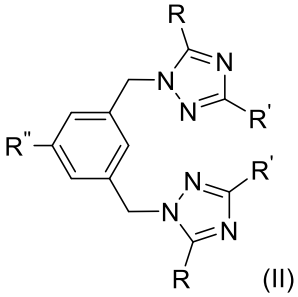
Algunos compuestos de partida ilustrativos y los compuestos que se obtienen respectivamente a partir de ellos son los siguientes:

[1] *sec*-Butilbenceno	Acetofenona
[2] 2-Fenilpropanal	Acetofenona
[3] Cumeno	Acetofenona
[4] Difenilacético	Benzofenona
[5] Naproxeno sódico	2-Acetil-6-metoxinaftaleno
[6] Ibuprofeno	4‘-Isobutilacetofenona.
[7] Trifenilmetano	Benzofenona
[8] Ácido hidratópico	Acetofenona

Cuando el compuesto de partida es poliestireno se obtiene acetofenona con rendimientos típicamente iguales o superiores al 50%, preferiblemente iguales o superiores al 60%, más preferiblemente iguales o superiores al 70%, aún más preferiblemente iguales o superiores al 80%, todavía aún más preferiblemente iguales o superiores al 90%. En algunos ejemplos se obtiene acetofenona con rendimientos iguales o superiores al 95%, o al 97% o al 99%.

En algunas realizaciones se utilizan cloruro de vanadio(III), acetilacetonato de vanadilo u oxido de vanadio(V), preferentemente acetilacetonato de vanadilo, en una cantidad de entre 0.005% y 0.0005% molar, por ejemplo 0.001% molar respecto al compuesto de partida, siendo el compuesto de partida como se ha definido anteriormente, exceptuando poliestirenos y derivados de poliestireno. Estos compuestos de vanadio en estas cantidades se utilizan en

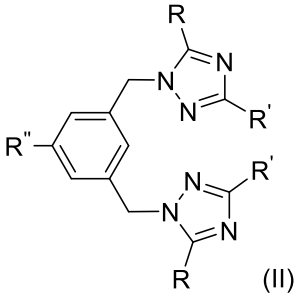
combinación por ejemplo con al menos un derivado de triazol de fórmula (II)



(II)

donde R y R' iguales o diferentes entre sí, se seleccionan de hidrógeno, alquilo C_1-C_3, y fenilo, y R'' es alquilo C_1-C_3 y preferentemente es 3,5-bis-((1*H*-1,2,4-triazol-1-il)metil)benzoato de metilo, en cantidades entre 0.005% y 0.0005% molar, por ejemplo 0.001% molar.
En algunas de estas realizaciones se utiliza acetato de sodio en cantidades de entre 8% molar y 15% molar, por ejemplo 10% molar respecto a los moles del compuesto de partida, y en otras de estas realizaciones además de utilizarse acetato de sodio en estas cantidades se utiliza preferentemente luz violeta vivo (400-420 nm), oxígeno a presión entre 101,32 y 121,59 kPa (1 y 1,2 atm), y un disolvente, preferentemente etilenglicol, agua, PEG 400, PEG 1500, glicerol y sus mezclas, más preferente PEG 400.

En los casos en los que se tratan poliestirenos o derivados de poliestireno se utilizan cloruro de vanadio(III), acetilacetonato de vanadilo u oxido de vanadio(V), preferentemente acetilacetonato de vanadilo, en una cantidad de entre 2,5% y 3,5% en peso por ejemplo 3,1% o 3,3% en peso con respecto a la cantidad de poliestireno o derivado de poliestireno. Estos compuestos de vanadio en estas cantidades se utilizan en combinación por ejemplo con al menos un derivado de triazol de fórmula (II)



(II)

donde R y R' iguales o diferentes entre sí, se seleccionan de hidrógeno, alquilo C_1-C_3, y fenilo, y R'' es alquilo C_1-C_3 y preferentemente es 3,5-bis-((1*H*-1,2,4-triazol-1-il)metil)benzoato de metilo, en cantidades entre 2,5% y 3,5% en peso, por ejemplo 3,1% o 3,3% en peso de derivado de triazol con respecto a la cantidad de poliestireno o derivado de poliestireno.
En algunas de estas realizaciones se utiliza acetato de sodio en cantidades de 8% a 15% molar, por ejemplo 10% molar respecto a los moles de poliestireno o derivado de poliestireno, y en otras de estas realizaciones además de utilizarse acetato de sodio en estas cantidades se utiliza preferentemente luz violeta vivo (400-420 nm), oxígeno a presión entre 101,32 y 121,59 kPa (1 y 1,2 atm), y un disolvente, preferentemente etilenglicol, agua, PEG 400, PEG 1500, glicerol y sus mezclas, más preferente PEG 400.

El procedimiento de la invención es un procedimiento económico y además ventajoso en términos de seguridad de laboratorio, puesto que se realiza a presión atmosférica, o presiones cercanas a la presión atmosférica. Además se realiza empleando un oxidante muy barato y abundante. En algunas realizaciones particulares se realiza además en presencia de un disolvente barato, sostenible y benigno desde un punto medioambiental.

Así pues, el procedimiento de la presente invención en general presenta claras ventajas con respecto a los procedimientos conocidos en el estado de la técnica. Dichas ventajas se derivan

no sólo del alto rendimiento y selectividad hacia la cetona obtenida mayoritariamente como producto de la reacción, sino también del empleo de cantidades pequeñas de un compuesto de vanadio(IV), como por ejemplo acetilacetonato de vanadilo y de un ligando de tipo triazólico, y del hecho de que el procedimiento se lleva a cabo únicamente con oxígeno molecular a presiones en torno a 1 atm.

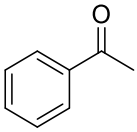
Los compuestos tanto de partida como los obtenidos en el procedimiento de la presente invención pueden contener uno o más centros asimétricos, dependiendo de la localización y la naturaleza de los distintos sustituyentes deseados. Puede haber átomos de carbono asimétricos en la configuración (R) o (S), y siempre que dicho centro asimétrico no forme parte de la unidad CH unida al arilo (A), la configuración de dicho centro se mantendrá en el producto final. En determinados casos, también puede haber asimetría presente debido a la rotación restringida alrededor de un enlace determinado, por ejemplo, el enlace central que une los dos anillos aromáticos sustituidos de los compuestos especificados. Los sustituyentes en un anillo también pueden estar presentes en la forma cis o trans. Todas estas configuraciones (incluyendo los enantiómeros y los diastereómeros) han de quedar incluidas dentro del alcance de la presente invención.

A continuación se presentan ejemplos para ilustrar el procedimiento de la invención que no deben ser considerados en ningún caso como limitativos del alcance de la misma.

Ejemplos

Ejemplo 1

1.1. Obtención de acetofenona $VO(acac)_2$ y 3,5-bis((1H-1,2,4-triazol-1-il)metil)benzoato de metilo



En un matraz de fondo redondo se mezcló sec-butilbenceno (155 µL, 1 mmol), acetato sódico (8 mg, 0.1 mmol), acetilacetonato de vanadilo (20µL de una disolución 5 x 10^{-4} M en PEG 400, 0.00001 mmol) y 3,5-bis-((1*H*-1,2,4-triazol-1-il)metil)benzoato de metilo (20µL de una disolución 5 x 10^{-4} M en PEG 400, 0.00001 mmol) en PEG 400 (1 mL) a temperatura ambiente bajo atmósfera de oxigeno (1 atm). Se calentó la mezcla a 120 ºC durante 24 horas bajo luz violeta vivo (400-420 nm), manteniendo en todo momento una agitación vigorosa. Se dejó atemperar, y el crudo se purificó por cromatografía flash (AcOEt/Hexano 1:9) proporcionando la acetofenona como un líquido incoloro (106 mg, 89%). NMR-^{1}H ($CDCl_3$, δ_H, ppm) 2.61 (s, 3H, CH_3), 7.42-7.63 (m, 3H, H_{arom}), 7.96 (t, *J*= 8, 2H, H*arom*); ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, δ_C, ppm) 26.5 (CH_3), 128.2 (C_{arom-H}), 128.5 (C_{arom-H}), 133.0 (C_{arom-H}), 137.1 (C_{q-arom}), 198.1 (CO).EM (m/z): 121.1 (MH^+); EMAR calculado para C_8H_7O 120.1510; encontrado para 120.1512.

1.2. Obtención de acetofenona empleando VCl_3 y 3,5-bis((1H-1,2,4-triazol-1-il)metil)benzoato de metilo

En un matraz de fondo redondo se mezcló sec-butilbenceno (155 µL, 1 mmol), acetato sódico (8 mg, 0.1 mmol), cloruro de vanadio(III) (20µL de una disolución 5 x 10^{-3} M en DMA, 0.0001 mmol) y 3,5-bis-((1*H*-1,2,4-triazol-1-il)metil)benzoato de metilo (20µL de una disolución 5 x 10^{-3} M en DMA, 0.0001 mmol) en PEG 400 (1 mL) a temperatura ambiente bajo atmósfera de

oxigeno (1 atm). Se calentó la mezcla a 120 ºC durante 24 horas bajo luz violeta (400-420 nm), manteniendo en todo momento una agitación vigorosa. Tras las etapas de elaboración y purificación descritas en el ejemplo 1.1 se obtuvo la acetofena como un líquido incoloro (66 mg, 55%).

1.3. Obtención de acetofenona empleando V_2O_5 y 3,5-bis((1H-1,2,4-triazol-1-il)metil)benzoato de metilo

En un matraz de fondo redondo se mezcló sec-butilbenceno (155 µL, 1 mmol), acetato sódico (8 mg, 0.1 mmol), oxido de vanadio(V) (20µL de una disolución 5 x 10^{-3} M en DMA, 0.0001 mmol) y 3,5-bis-((1*H*-1,2,4-triazol-1-il)metil)benzoato de metilo (20µL de una disolución 5 x 10^{-3} M en DMA, 0.0001 mmol) en PEG 400 (1 mL) a temperatura ambiente bajo atmósfera de oxigeno (1 atm). Se calentó la mezcla a 120 ºC durante 24 horas bajo luz violeta (400-420 nm), manteniendo en todo momento una agitación vigorosa. Tras las etapas de elaboración y purificación descritas en el ejemplo 1.1 se obtuvo la acetofena como un líquido incoloro (48 mg, 40%).

1.4. Obtención de acetofenona empleando $VO(acac)_2$ y 3,5-bis((1H-1,2,4-triazol-1-il)metil)benzoato de metilo en etilenglicol

En un matraz de fondo redondo se mezcló sec-butilbenceno (155 µL, 1 mmol), acetato sódico (8 mg, 0.1 mmol), acetilacetonato de vanadilo (20µL de una disolución 5 x 10^{-3} M en DMA, 0.0001 mmol) y 3,5-bis-((1*H*-1,2,4-triazol-1-il)metil)benzoato de metilo (20µL de una disolución 5 x 10^{-3} M en DMA, 0.0001 mmol) en etilenglicol (1 mL) a temperatura ambiente bajo atmósfera de oxigeno (1 atm). Se calentó la mezcla a 120 ºC durante 24 horas bajo luz violeta (400-420 nm), manteniendo en todo momento una agitación vigorosa. Tras las etapas de elaboración y purificación descritas en el ejemplo 1.1 se obtuvo la acetofena como un líquido incoloro (51 mg, 43%).

1.5. Obtención de acetofenona empleando $VO(acac)_2$ y 3,5-bis((1H-1,2,4-triazol-1-il)metil)benzoato de metilo en glicerol

En un matraz de fondo redondo se mezcló sec-butilbenceno (155 µL, 1 mmol), acetato sódico (8 mg, 0.1 mmol), acetilacetonato de vanadilo (20µL de una disolución 5 x 10^{-3} M en DMA, 0.0001 mmol) y 3,5-bis-((1*H*-1,2,4-triazol-1-il)metil)benzoato de metilo (20µL de una disolución 5 x 10^{-3} M en DMA, 0.0001 mmol) en glicerol (1 mL) a temperatura ambiente bajo atmósfera de oxigeno (1 atm). Se calentó la mezcla a 120 ºC durante 24 horas bajo luz violeta (400-420 nm), manteniendo en todo momento una agitación vigorosa. Tras las etapas de elaboración y purificación descritas en el ejemplo 1.1 se obtuvo la acetofena como un líquido incoloro (61 mg, 51%).

1.6. Obtención de acetofenona empleando $VO(acac)_2$ y 3,5-bis((1H-1,2,4-triazol-1-il)metil)benzoato de metilo en tolueno

En un matraz de fondo redondo se mezcló sec-butilbenceno (155 µL, 1 mmol), acetato sódico (8 mg, 0.1 mmol), acetilacetonato de vanadilo (20µL de una disolución 5 x 10^{-3} M en DMA, 0.0001 mmol) y 3,5-bis-((1*H*-1,2,4-triazol-1-il)metil)benzoato de metilo (20µL de una disolución 5 x 10^{-3} M en DMA, 0.0001 mmol) en tolueno(1 mL) a temperatura ambiente bajo atmósfera de oxigeno (1 atm). Se calentó la mezcla a 120 ºC durante 24 horas bajo luz violeta (400-420 nm), manteniendo en todo momento una agitación vigorosa. Tras las etapas de elaboración y purificación descritas en el ejemplo 1.1 se obtuvo la acetofena como un líquido incoloro (10 mg, 9%).

1.7. Obtención de acetofenona empleando $VO(acac)_2$ y 3,5-bis((1H-1,2,4-triazol-1-il)metil)benzoato de metilo en mezcla de PEG 400:agua

En un matraz de fondo redondo se mezcló sec-butilbenceno (155 µL, 1 mmol), acetato sódico (8 mg, 0.1 mmol), acetilacetonato de vanadilo (20µL de una disolución 5 x 10^{-3} M en DMA, 0.0001 mmol) y 3,5-bis-((1*H*-1,2,4-triazol-1-il)metil)benzoato de metilo (20µL de una disolución 5 x 10^{-3} M en DMA, 0.0001 mmol) en PEG 400:agua (1 mL, 1:1) a temperatura ambiente bajo atmósfera de oxigeno (1 atm). Se calentó la mezcla a 120 ºC durante 24 horas bajo luz violeta (400-420 nm), manteniendo en todo momento una agitación vigorosa. Tras las etapas de elaboración y purificación descritas en el ejemplo 1.1 se obtuvo la acetofena como un líquido incoloro (31 mg, 26%).

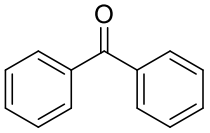
Ejemplo 2. Preparación de acetofenona desde 2-fenilpropanal empleando $VO(acac)_2$y 3,5-bis((1H-1,2,4-triazol-1-il)metil)benzoato de metilo

En un matraz de fondo redondo se mezclaron 2-fenilpropanal (133 µL, 1 mmol), acetato sódico (8 mg, 0.1 mmol), acetilacetonato de vanadilo (20µL de una disolución 5 x 10^{-4} M en PEG-400, 0.00001 mmol) y 3,5-bis((1H-1,2,4-triazol-1-il)metil)benzoato de metilo (20µL de una disolución 5 x 10^{-4} M en PEG-400, 0.00001 mmol) en PEG 400 (1 mL) a temperatura ambiente bajo atmósfera de oxigeno (1 atm). Se calentó la mezcla a 120 ºC durante 24 horas bajo luz violeta (400-420 nm), manteniendo en todo momento una agitación vigorosa. Tras las etapas de elaboración y purificación descritas en el ejemplo 1.1 se obtuvo la acetofena como un líquido incoloro (97 mg, 81%)

Ejemplo 3. Preparación de acetofenona desde cumeno empleando $VO(acac)_2$y 3,5-bis((1H-1,2,4-triazol-1-il)metil)benzoato de metilo

En un matraz de fondo redondo se mezclaron cumeno (139 µL, 1 mmol), acetato sódico (8 mg, 0.1 mmol), acetilacetonato de vanadilo (20µL de una disolución 5 x 10^{-4} M en PEG-400, 0.00001 mmol) y 3,5-bis((1H-1,2,4-triazol-1-il)metil)benzoato de metilo (20µL de una disolución 5 x 10^{-4} M en PEG-400, 0.00001 mmol) en PEG 400 (1 mL) a temperatura ambiente bajo atmósfera de oxigeno (1 atm). Se calentó la mezcla a 120 ºC durante 48 horas bajo luz violeta (400-420 nm), manteniendo en todo momento una agitación vigorosa. Tras las etapas de elaboración y purificación descritas en el ejemplo 1.1 se obtuvo la acetofena como un líquido incoloro (91 mg, 76%)

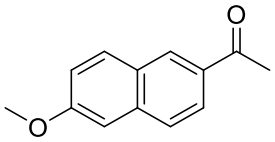
Ejemplo 4. Preparación de benzofenona empleando $VO(acac)_2$y 3,5-bis((1H-1,2,4-triazol-1-il)metil)benzoato de metilo



En un matraz de fondo redondo se mezclaron ácido difenilacético (212 mg, 1 mmol), acetato sódico (8 mg, 0.1 mmol), acetilacetonato de vanadilo (20µL de una disolución 5 x 10^{-4} M en PEG-400, 0.00001 mmol) y 3,5-bis((1H-1,2,4-triazol-1-il)metil)benzoato de metilo (20µL de una disolución 5 x 10^{-4} M en PEG-400, 0.00001 mmol) en. Se calentó la mezcla a 120 ºC

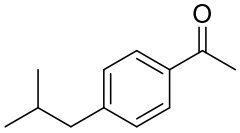
durante 24 horas bajo luz violeta (400-420 nm), manteniendo en todo momento una agitación vigorosa. Tras las etapas de elaboración y purificación descritas en el ejemplo 1.1 se obtuvo la benzofenona como un sólido blanco (164 mg, 90%). ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, δ_H, ppm) : 7.42-7.52 (m, 4H, H_{arom}), 7.54-7.62 (m, 2H, H_{arom}), 7.79-7.82 (m, 4H, Harom); ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, δ_C, ppm) : 128.2 (C_{arom}), 129.9 (C_{arom}), 132.3 (C_{arom}), 132.5 ($C_{q\text{-}arom}$), 196.6 (CO); EM (m/z): 183.2 (MH^+); EMAR calculado para $C_{13}H_{10}O$ 182,2220; encontrado para 182,2218.

Ejemplo 5. Preparación de 2-acetil-6-metoxinaftaleno empleando $VO(acac)_2$y 3,5-bis((1H-1,2,4-triazol-1-il)metil)benzoato de metilo



En un matraz de fondo redondo se mezclaron naproxeno sodico (212 mg, 1 mmol), acetato sódico (8 mg, 0.1 mmol), acetilacetonato de vanadilo (20µL de una disolución 5 x 10^{-4} M en PEG-400, 0.00001 mmol) y 3,5-bis((1H-1,2,4-triazol-1-il)metil)benzoato de metilo (20µL de una disolución 5 x 10^{-4} M en PEG-400, 0.00001 mmol) en PEG 400 (1 mL) a temperatura ambiente bajo atmósfera de oxigeno (1 atm). Se calentó la mezcla a 120 ºC durante 24 horas bajo luz violeta (400-420 nm), manteniendo en todo momento una agitación vigorosa. Tras las etapas de elaboración y purificación descritas en el ejemplo 1.1 se obtuvo el 2-acetil-6-metoxinaftaleno como un polvo beige (84 mg, 42%). ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, δ_H, ppm) : 2.71 (s, 3H, CH_3); 3.96 (s, 3H, OCH_3), 7.12-7.24 (m, 2H, H_{arom}), 7.78 (d, 1H, J = 9.7, H_{arom}); 7.86 (d, 1H, J = 9.1, H_{arom}), 8.01 (d, 1H, J = 10.4, H_{arom}); 8.40 (s, 1H, H_{arom}); ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, δ_C, ppm) :26.6 (CH_3), 55.4 (OCH_3), 105.7 (C_{arom}), 119.7 (C_{arom}), 124.7 (C_{arom}), 127.1 (C_{arom}), 17.8 (C_{arom}), 130.1 (C_{arom}), 131.1 (C_{arom}), 132.6 ($C_{q\text{-}arom}$), 137.3 ($C_{q\text{-}arom}$), 159.7 ($C_{q\text{-}arom}$), 197.9 (CO); EM (m/z): 201.2 (MH^+); EMAR calculado para $C_{13}H_{12}O_2$ 200,2370; encontrado para 200,2369.

Ejemplo 6. Preparación de 4´-isobutilacetofenona empleando $VO(acac)_2$y 3,5-bis((1H-1,2,4-triazol-1-il)metil)benzoato de metilo



En un matraz de fondo redondo se mezclaron ibuprofeno (206 mg, 1 mmol), acetato sódico (8 mg, 0.1 mmol), acetilacetonato de vanadilo (20µL de una disolución 5 x 10^{-4} M en PEG-400, 0.00001 mmol) y 3,5-bis((1H-1,2,4-triazol-1-il)metil)benzoato de metilo (20µL de una disolución 5 x 10^{-4} M en PEG-400, 0.00001 mmol) en PEG 400 (1 mL) a temperatura ambiente bajo atmósfera de oxigeno (1 atm). Se calentó la mezcla a 120 ºC durante 48 horas bajo luz violeta (400-420 nm), manteniendo en todo momento una agitación vigorosa. Tras las etapas de elaboración y purificación descritas en el ejemplo 1.1 se obtuvo el 4´-isobutilacetofenona como liquido incoloro (143 mg, 81%). ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, δ_H, ppm) : 0.91 (d, 6H, J = 6.7, CH_3); 1.81-1.97 (m, 1H, CH), 2.53 (d, 2H, J = 7.2, CH_2); 2.58 (s, 3H, CH_3); 7.23 (d, 2H, J = 8.1, H_{arom}); 7.88 (d, 2H, J = 8.2, H_{arom}); ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, δ_C, ppm) : 22.3 (CH_3), 26.5 (CH_3), 3.01 (CH),

45.4 (CH_2), 128.3 (C_{arom}), 129.3 (C_{arom}), 135.1 ($C_{q\text{-}arom}$), 147.6 ($C_{q\text{-}arom}$), 197.8 (CO); EM (m/z): 177.2 (MH^+); EMAR calculado para $C_{12}H_{16}O$ 176,2590; encontrado para 176,2591.

Ejemplo 7. Preparación de benzofenona desde trifenilmetano empleando $VO(acac)_2$ y 3,5-bis((1H-1,2,4-triazol-1-il)metil)benzoato de metilo

En un matraz de fondo redondo se mezclaron trifenilmetano (244 mg, 1 mmol), acetato sódico (8 mg, 0.1 mmol), acetilacetonato de vanadilo (20µL de una disolución 5 x 10^{-4} M en PEG-400, 0.00001 mmol) y 3,5-bis((1H-1,2,4-triazol-1-il)metil)benzoato de metilo (20µL de una disolución 5 x 10^{-4} M en PEG-400, 0.00001 mmol) en PEG 400 (1 mL) a temperatura ambiente bajo atmósfera de oxigeno (1 atm). Se calentó la mezcla a 120 ºC durante 48 horas bajo luz violeta (400-420 nm), manteniendo en todo momento una agitación vigorosa. Tras las etapas de elaboración y purificación descritas en el ejemplo 1.1 se obtuvo la benzofenona como sólido blanco (138 mg, 76%).

Ejemplo 8. Preparación de acetofenona desde ácido hidratópico empleando $VO(acac)_2$ y 3,5-bis((1H-1,2,4-triazol-1-il)metil)benzoato de metilo

En un matraz de fondo redondo se mezclaron ácido hidratópico (136 µL, 1 mmol), acetato sódico (8 mg, 0.1 mmol), acetilacetonato de vanadilo (20µL de una disolución 5 x 10^{-4} M en PEG-400, 0.00001 mmol) y 3,5-bis((1H-1,2,4-triazol-1-il)metil)benzoato de metilo (20µL de una disolución 5 x 10^{-4} M en PEG-400, 0.00001 mmol) en PEG 400 (1 mL) a temperatura ambiente bajo atmósfera de oxigeno (1 atm). Se calentó la mezcla a 120 ºC durante 24 horas bajo luz violeta (400-420 nm), manteniendo en todo momento una agitación vigorosa. Tras las etapas de elaboración y purificación descritas en el ejemplo 1.1 se obtuvo la acetofenona como liquido incoloro (102 mg, 85%).

Ejemplo 9. Preparación de acetofenona desde poliestireno MW 35000 empleando $VO(acac)_2$ y 3,5-bis((1H-1,2,4-triazol-1-il)metil)benzoato de metilo

En un matraz de fondo redondo se mezclaron poliestireno MW 35000 (150 mg, 4,28 x 10^{-3} mmol), acetato sódico (40µL de una disolución 1,07 x 10^{-5} M en PEG-400, 4,28 x 10^{-4} mmol), acetilacetonato de vanadilo (5 mg, 1,88 x 10^{-2} mmol) y 3,5-bis((1H-1,2,4-triazol-1-il)metil)benzoato de metilo (7 mg, 2.34 x 10^{-2} mmol) en PEG 400 (100 µL) a temperatura ambiente bajo atmósfera de oxigeno (1 atm). Se calentó la mezcla a 120 ºC durante 24 horas bajo luz violeta (400-420 nm), manteniendo en todo momento una agitación vigorosa. Tras las etapas de elaboración y purificación descritas en el ejemplo 1.1 se obtuvo la acetofenona como liquido incoloro (113 mg, 85%).

Ejemplo 10. Preparación de acetofenona desde poliestireno MW 35000 empleando $VO(acac)_2$ y 3,5-bis((1H-1,2,4-triazol-1-il)metil)benzoato de metilo a mayor escala

En un matraz de fondo redondo se mezclaron poliestireno MW 35000 (20 g, 0.57 mmol), acetato sódico (4 mg, 0.05 mmol), acetilacetonato de vanadilo (5 mg, 1,88 x 10^{-2} mmol) y 3,5-bis((1H-1,2,4-triazol-1-il)metil)benzoato de metilo (7 mg, 2.34 x 10^{-2} mmol) en PEG 400 (13 mL) a temperatura ambiente bajo atmósfera de oxigeno (1 atm). Se calentó la mezcla a 120 ºC durante 48 horas bajo luz violeta (400-420 nm), manteniendo en todo momento una agitación vigorosa. Tras las etapas de elaboración y purificación descritas en el ejemplo 1.1 se obtuvo la acetofenona como liquido incoloro (11.75 g, 66%).

Ejemplo 11. Preparación de acetofenona desde poliestireno MW 1951 empleando $VO(acac)_2$ y 3,5-bis((1H-1,2,4-triazol-1-il)metil)benzoato de metilo

En un matraz de fondo redondo se mezclaron poliestireno atáctico MW 1951 (150 mg, 7,68 x 10^{-2} mmol), acetato sódico (40µL de una disolución 1,07 x 10^{-5} M en PEG-400, 4,28 x 10^{-4} mmol), acetilacetonato de vanadilo (5 mg, 1,88 x 10^{-2} mmol) y 3,5-bis((1H-1,2,4-triazol-1-il)metil)benzoato de metilo (7 mg, 2.34 x 10^{-2} mmol) en PEG 400 (100 µL) a temperatura ambiente bajo atmósfera de oxigeno (1 atm). Se calentó la mezcla a 120 ºC durante 24 horas bajo luz violeta (400-420 nm), manteniendo en todo momento una agitación vigorosa. Tras las etapas de elaboración y purificación descritas en el ejemplo 1.1 se obtuvo la acetofenona como liquido incoloro (77 mg, 58%).

Ejemplo 12. Preparación de acetofenona desde poliestireno MW 269900 empleando $VO(acac)_2$ y 3,5-bis((1H-1,2,4-triazol-1-il)metil)benzoato de metilo

En un matraz de fondo redondo se mezclaron poliestireno atáctico MW 269900 (150 mg, 5,55 x 10^{-4} mmol), acetato sódico (40µL de una disolución 1,07 x 10^{-5} M en PEG-400, 4,28 x 10^{-4} mmol), acetilacetonato de vanadilo (5 mg, 1,88 x 10^{-2} mmol) y 3,5-bis((1H-1,2,4-triazol-1-il)metil)benzoato de metilo (7 mg, 2.34 x 10^{-2} mmol) en PEG 400 (100 µL) a temperatura ambiente bajo atmósfera de oxigeno (1 atm). Se calentó la mezcla a 120 ºC durante 48 horas bajo luz violeta (400-420 nm), manteniendo en todo momento una agitación vigorosa. Tras las etapas de elaboración y purificación descritas en el ejemplo 1.1 se obtuvo la acetofenona como liquido incoloro (94 mg, 70%).

Ejemplo 13. Preparación de acetofenona desde poliestireno MW 211300 empleando $VO(acac)_2$ y 3,5-bis((1H-1,2,4-triazol-1-il)metil)benzoato de metilo

En un matraz de fondo redondo se mezclaron poliestireno atáctico MW 211300 (150 mg, 7,09 x 10^{-4} mmol), acetato sódico (40µL de una disolución 1,07 x 10^{-5} M en PEG-400, 4,28 x 10^{-4} mmol), acetilacetonato de vanadilo (5 mg, 1,88 x 10^{-2} mmol) y 3,5-bis((1H-1,2,4-triazol-1-il)metil)benzoato de metilo (7 mg, 2.34 x 10^{-2} mmol) en PEG 400 (100 µL) a temperatura ambiente bajo atmósfera de oxigeno (1 atm). Se calentó la mezcla a 120 ºC durante 48 horas bajo luz violeta (400-420 nm), manteniendo en todo momento una agitación vigorosa. Tras las etapas de elaboración y purificación descritas en el ejemplo 1.1 se obtuvo la acetofenona como liquido incoloro (94 mg, 70%).

Ejemplo 14. Preparación de acetofenona desde poliestireno MW 353100 empleando $VO(acac)_2$ y 3,5-bis((1H-1,2,4-triazol-1-il)metil)benzoato de metilo

En un matraz de fondo redondo se mezclaron poliestireno atáctico MW 353100 (150 mg, 4,24 x 10^{-4} mmol), acetato sódico (40µL de una disolución 1,07 x 10^{-5} M en PEG-400, 4,28 x 10^{-4} mmol), acetilacetonato de vanadilo (5 mg, 1,88 x 10^{-2} mmol) y 3,5-bis((1H-1,2,4-triazol-1-il)metil)benzoato de metilo (7 mg, 2.34 x 10^{-2} mmol) en PEG 400 (100 µL) a temperatura ambiente bajo atmósfera de oxigeno (1 atm). Se calentó la mezcla a 120 ºC durante 48 horas bajo luz violeta (400-420 nm), manteniendo en todo momento una agitación vigorosa. Tras las etapas de elaboración y purificación descritas en el ejemplo 1.1 se obtuvo la acetofenona como líquido incoloro (114 mg, 85%).

Ejemplo 15. Preparación de acetofenona desde poliestireno MW 430600 empleando

$VO(acac)_2$y 3,5-bis((1H-1,2,4-triazol-1-il)metil)benzoato de metilo

En un matraz de fondo redondo se mezclaron poliestireno atáctico MW 430600 (150 mg, 3,48 x 10^{-4} mmol), acetato sódico (40µL de una disolución 1,07 x 10^{-5} M en PEG-400, 4,28 x 10^{-4} mmol), acetilacetonato de vanadilo (IV) (5 mg, 1,88 x 10^{-2} mmol) y 3,5-bis((1H-1,2,4-triazol-1-il)metil)benzoato de metilo (7 mg, 2.34 x 10^{-2} mmol) en PEG 400 (100 µL) a temperatura ambiente bajo atmósfera de oxigeno (1 atm). Se calentó la mezcla a 120 ºC durante 48 horas bajo luz violeta (400-420 nm), manteniendo en todo momento una agitación vigorosa. Tras las etapas de elaboración y purificación descritas en el ejemplo 1.1 se obtuvo la acetofenona como liquido incoloro (109 mg, 82%).

Ejemplo 16. Preparación de acetofenona desde poliestireno MW 5200 empleando $VO(acac)_2$y 3,5-bis((1H-1,2,4-triazol-1-il)metil)benzoato de metilo

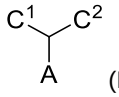
En un matraz de fondo redondo se mezclaron poliestireno atáctico MW 5200 (150 mg, 3,00 x 10^{-2} mmol), acetato sódico (40µL de una disolución 1,07 x 10^{-5} M en PEG-400, 4,28 x 10^{-4} mmol), acetilacetonato de vanadilo (5 mg, 1,88 x 10^{-2} mmol) y 3,5-bis((1H-1,2,4-triazol-1-il)metil)benzoato de metilo (7 mg, 2.34 x 10^{-2} mmol) en PEG 400 (100 µL) a temperatura ambiente bajo atmósfera de oxigeno (1 atm). Se calentó la mezcla a 120 ºC durante 48 horas bajo luz violeta (400-420 nm), manteniendo en todo momento una agitación vigorosa. Tras las etapas de elaboración y purificación descritas en el ejemplo 1.1 se obtuvo la acetofenona como liquido incoloro (92 mg, 66%).

Ejemplo 17. Preparación de acetofenona desde poliestireno MW 65000 empleando $VO(acac)_2$y 3,5-bis((1H-1,2,4-triazol-1-il)metil)benzoato de metilo

En un matraz de fondo redondo se mezclaron poliestireno atáctico MW 65000 (150 mg, 2,30 x 10^{-3} mmol), acetato sódico (40µL de una disolución 1,07 x 10^{-5} M en PEG-400, 4,28 x 10^{-4} mmol), acetilacetonato de vanadilo (5 mg, 1,88 x 10^{-2} mmol) y 3,5-bis((1H-1,2,4-triazol-1-il)metil)benzoato de metilo (7 mg, 2.34 x 10^{-2} mmol) en PEG 400 (100 µL) a temperatura ambiente bajo atmósfera de oxigeno (1 atm). Se calentó la mezcla a 120 ºC durante 48 horas bajo luz violeta (400-420 nm), manteniendo en todo momento una agitación vigorosa. Tras las etapas de elaboración y purificación descritas en el ejemplo 1.1 se obtuvo la acetofenona como líquido incoloro (77 mg, 58%).

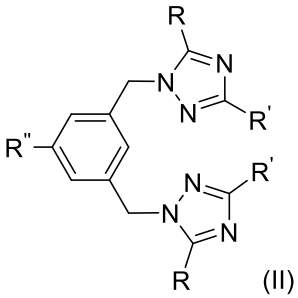
REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para obtener una aril cetona que comprende tratar con oxígeno un compuesto de fórmula (I)



(I)

que presenta al menos un carbono terciario –CH- unido directamente a un grupo arilo (A), y unido asimismo a dos átomos de carbono (C^1) y (C^2), de los cuales el primer átomo de carbono (C^1) forma parte de un grupo alifático o arilo, y el segundo átomo de carbono (C^2) forma parte de un grupo seleccionado de alifático, arilo, carbonilo y carboxilo,
en presencia de luz visible, un compuesto de vanadio, una sal alcalina de un ácido orgánico, y un compuesto derivado de triazol de fórmula (II)



(II)

donde
R y R' son iguales o diferentes entre sí, seleccionados de entre hidrógeno, alquilo y arilo; y R'' se selecciona de hidrógeno, alquilo, o alcoxicarbonilo (-O-C(O)-R'''), donde R''' es alquilo, en un disolvente,
para obtener dicha aril cetona de fórmula (III)

(III)

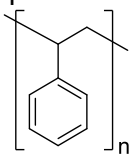
en la que el carbono terciario se ha transformado en un grupo carbonilo (C=O), y está directamente unido a dicho grupo arilo (A), y asimismo unido al primer átomo de carbono (C^1) que forma parte de un grupo alifático o arilo.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el compuesto que se trata presenta al menos un carbono terciario –CH- unido directamente a un grupo arilo (A), donde el grupo arilo se selecciona del grupo formado por fenilo y naftilo, opcionalmente sustituidos con uno o más grupos, preferiblemente con uno a 3 grupos, seleccionados de alquilo C_1-C_6 y alcoxi C_1-C_6, preferiblemente alquilo C_1-C_4 y alcoxi C_1-C_3, más preferiblemente isobutilo y metoxi.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que el compuesto que se trata presenta un primer átomo de carbono (C^1) que forma parte de un grupo seleccionado de alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, cicloalquenilo, heterocicloalquilo y arilo, preferiblemente seleccionado de alquilo y arilo, más preferiblemente seleccionado de alquilo C_1-C_6 y fenilo, y aún más preferiblemente de alquilo C_1-C_3 y fenilo.

4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el compuesto que se trata presenta un segundo átomo de carbono (C^2) que forma parte de un grupo seleccionado de alquilo, arilo, carbonilo y carboxilo, preferiblemente seleccionado de alquilo C_1-C_6, fenilo, -COOH y –C(O)H.

5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el compuesto que se trata es poliestireno de fórmula (IV)


n (IV)

donde n está comprendido entre 10 y 10,000.

6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto de vanadio se selecciona del grupo de sales de vanadio(III), vanadio(IV) y vanadio(V).

7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que la sal se selecciona de entre cloruro de vanadio(III), acetilacetonato de vanadilo y oxido de vanadio(V).

8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 y 6-7, en el que la cantidad de vanadio utilizado está comprendida entre 0.01% y 0.0001% molar respecto a los moles del compuesto de partida.

9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1, 5, 6-7, en el que la cantidad de vanadio utilizado está comprendida entre 1% y 5% en peso con respecto a la cantidad de poliestireno o derivado de poliestireno.

10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la sal alcalina de ácido orgánico es acetato de sodio.

11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la sal alcalina se emplea en una cantidad de 5% molar a 20% molar respecto a los moles del compuesto de partida.

12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el derivado de triazol es 3,5-bis-((1*H*-1,2,4-triazol-1-il)metil)benzoato de metilo.

13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, 6-7, 8, 10-12, en el que la cantidad de derivado de triazol utilizado está comprendida entre 0.01% y 0.0001% molar respecto a los moles del compuesto de partida.

14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1, 5, 6-7, 9, 10-12, en el que la cantidad de derivado de triazol utilizado está comprendida entre 1% y 5% en peso con respecto a la cantidad de poliestireno o derivado de poliestireno.

15. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la luz visible que se utiliza se selecciona entre rojo, naranja, amarillo, verde, cian, celeste, turquesa, azul y violeta, y preferentemente se utiliza la luz violeta vivo (400-420 nm).

16. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el tratamiento con oxígeno molecular se lleva a cabo a una presión total comprendida entre 81 y 141,85 kPa (0,8 y 1,4 atm).

17. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el disolvente empleado se selecciona de entre tolueno, agua, etilenglicol, propilenglicol, glicerol, polietilen glicol 400 (PEG-400), polietilen glicol 1500 (PEG-1500) y sus mezclas.

18. Un procedimiento según la reivindicación 17, en el que el disolvente se selecciona de PEG 400, PEG 1500, glicerol y sus mezclas.

OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(21) N.º solicitud: 201830218

(22) Fecha de presentación de la solicitud: 06.03.2018

(32) Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

(51) **Int. Cl. :** Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	(56) Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	STEPOVIK, L.P. & POTKINA, A.Y. "Oxidation of Alkylarene C–H Bonds by *tert*-Butyl Hydroperoxide in the Presence of Cobalt, Chromium, and Vanadium Acetylacetonates". Russian Journal of General Chemistry 2013, Volumen 83, Número 6, páginas 1047-1059. [Disponible en línea el 12.07.2013]. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1070363213060078>. ISSN: 1070-3632; en línea, 1608-3350. Ver página 1047, resumen; página 1048, tabla 1.	1-18
A	URGOITIA, G. et al. "Aerobic oxidation at benzylic positions catalyzed by a simple $Pd(OAc)_2$/bis-triazole system". RCS Advances 2015, Volumen 5, Número 125, Páginas 103210-103217. ISSN: 2046-2069. DOI: 10.1039/C5RA22251F. [Disponible en línea el 08.12.2015]. [Recuperado el 08.01.2019]. Recuperado de: <http://dx.doi.org/10.1039/C5RA22251F>. Ver página 103210, resumen y figura 1; página 103211, tablas 1 y 2; página 103212, tabla 3.	1-18
A	URGOITIA, G. et al. "Vanadium Oxidative Debenzylation of O-Benzyl Ethers at ppm Level". Advanced Synthesis and Catalysis 2016, Volumen 358, Número 20, páginas 3307-3312. Disponible en línea el 21.09.2016]. DOI: 10.1002/adsc.201600593. ISSN: 1615-4169; en línea, 1615-4169. Ver página 3307, resumen; página 3308, tabla 1; página 3309, tablas 2 y 3.	1-18
A	MAILHOT, B. at al. "Comparative analysis of the photo-oxidation of polystyrene and poly(α-methylstyrene)". Polymer Degradation and Stability 2000, Volumen 68, Número 3, páginas 321-326. ISSN: 0141-3910. [Recuperado el 10.01.2019]. Recuperado de: <http://dx.doi.org/10. 1016/S0141-3910(00)00016-1>. Ver página 321, resumen; página 326, esquema 1.	1-18
A	XIA, J.-B. et al. "A highly selective vanadium catalyst for benzylic C–H oxidation". Chemical Sicence 2012, Volumen 3, Número 7, páginas 2240-2245. [Disponible en línea el 13.04.2012]. ISSN: 2041-6520; en línea, 2041-6539. DOI: 10.1039/c2sc20178j. Ver página 2240, resumen; página 2241, tabla 1; página 2242, tabla 2.	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	Examinador	Página
16.01.2019	G. Esteban García	1/2

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C07C45/36 (2006.01)
C07C49/76 (2006.01)
C07D249/08 (2006.01)

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

C07C, C07D

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

INVENES, EPODOC, WPI, TXTE, REGISTRY, CASREACT, CAPLUS, BIOSIS, EMBASE, XPESP, NPL, GOOGLE SCHOLAR, NCBI