

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 746 840**

51 Int. Cl.:

C07C 45/29 (2006.01)

C07C 49/403 (2006.01)

C07C 49/78 (2006.01)

C07C 49/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.12.2016 PCT/PT2016/000019**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.07.2017 WO17116253**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.12.2016 E 16831646 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.07.2019 EP 3397609**

54 Título: **Proceso para la producción de cetonas a partir de alcoholes secundarios**

30 Prioridad:

29.12.2015 PT 2015109062

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

09.03.2020

73 Titular/es:

INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO (33.3%)

Avenida Rovisco Pais

1049-001 Lisboa, PT;

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA (33.3%) y

UNIVERSIDADE DO PORTO (33.3%)

72 Inventor/es:

L. DE OLIVEIRA POMBEIRO, ARMANDO JOSÉ;

DIAS R. DE SOUSA MARTINS, LUÍSA

MARGARIDA;

DA COSTA RIBEIRO, ANA PAULA;

CORREIA CARABINEIRO, SÓNIA ALEXANDRA y

CABRAL DA CONCEIÇÃO FIGUEIREDO, JOSÉ LUÍS

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 746 840 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

Proceso para la producción de cetonas a partir de alcoholes secundarios

5 **Campo de la invención**Campo técnico de la invención

10 La presente invención se refiere al proceso para la producción de cetonas a partir de alcoholes secundarios mediante el uso de un material híbrido formado por el complejo de diclorohidrotris(pirazol-1-il)metano/hierro (II) unido covalentemente a nanotubos de carbono de paredes múltiples funcionalizados con grupos carboxilato superficiales como catalizador eficiente y selectivo de oxidación peroxidativa, asistida por microondas y sin adición de disolvente.

Estado de la técnica

15 Últimamente, los procesos químicos de producción industrial han sido el foco de profundas transformaciones para satisfacer criterios de sostenibilidad, en los que se prefieren los procedimientos desarrollados según principios de química ecológica frente a los procedimientos antiguos [1-12]. Una realización de esto consiste en el desarrollo de procesos catalíticos de oxidación parcial eficientes, selectivos, ambientalmente tolerables y económicamente viables [1-12], que han atraído gran atención por la comunidad científica. Entre estos, destaca la oxidación parcial de alcoholes y cetonas, no solo debido a la relevancia de funcionalización, sino también por las importantes aplicaciones de las cetonas obtenidas [1, 2, 4, 7-9, 13-15].

25 Varma et al. en "Microwave-assisted oxidation of alcohols under solvent-free conditions using clayfen" divulga la oxidación de alcoholes a compuestos de carbonilo usando Clayfen (nitrato de hierro (III) soportado sobre arcilla montmorillonita K10) en condiciones libres de disolvente en un proceso que se acelera por irradiación de microondas.

30 Respecto a los procesos sintéticos conocidos, la mayoría necesita altas cantidades de catalizador [16, 17], largos tiempos de reacción [18-20] y/o aditivos (bases, agentes de transferencia de fase, etc.) [2, 16-20], así como oxidantes (p. ej., sales de manganeso cromatos) [13-15, 21, 22] y disolventes [19-24] que a menudo son costosos y/o tóxicos. La formación de subproductos es otra dificultad. Además, los catalizadores usados son frecuentemente difíciles de preparar, no muestran buena actividad en la oxidación de alcoholes alifáticos y no es posible reutilizarlos [2, 4, 18-20, 25, 26].

35 Por lo tanto, sigue existiendo la necesidad de nuevos procesos catalíticos para la oxidación parcial de alcohol que puedan mitigar algunas de las limitaciones importantes anteriormente mencionadas y, aunque se ha desarrollado últimamente mucho trabajo dirigido a estos problemas (a saber, el uso de microondas) [1, 2, 4], se necesitan nuevas soluciones.

40 El problema técnico en la base de la presente invención es proporcionar un sistema catalítico de alta eficacia y selectividad que permita la oxidación parcial de alcoholes secundarios a las cetonas respectivas de modo sostenible.

45 La presente invención resuelve este problema proporcionando un proceso para la producción de cetonas a partir de alcoholes secundarios que usa un catalizador eficiente y reutilizable compuesto de un material híbrido, basado en un complejo de diclorohidrotris(pirazol-1-il)metano/hierro (II) anclado en nanotubos de carbono funcionalizados con grupos carboxilato superficiales, sin adición de disolvente y usando irradiación de microondas de baja potencia.

50 El material híbrido de la presente invención actúa en condiciones catalíticas heterogéneas, siendo particularmente estable y fácilmente separable del medio de reacción, pero muestra propiedades de sistemas catalíticos homogéneos, a saber, con respecto a selectividad y actividad.

55 Las ventajas de esta invención son debidas al uso del material híbrido anteriormente descrito en la síntesis asistida por microondas de cetonas, que permite (i) crear una conversión casi cuantitativa del alcohol en cetona; (ii) reutilizar dicho material híbrido en un número significativo de ciclos catalíticos consecutivos sin pérdida de actividad; (iii) eliminar el uso de disolventes orgánicos y (iv) reducir significativamente el tiempo de reacción a 1 h.

Es por lo tanto un proceso sencillo, rápido y ecológico significativo en la química ecológica.

60 Antes de presentar esta solicitud, no era conocida ninguna solicitud de materiales híbridos constituidos por complejos de hierro, con ligandos escorpionato u otros, anclados en nanotubos de carbono de paredes múltiples, como catalizadores de procesos de oxidación de alcoholes a cetonas.

65 Se ha mostrado ahora sorprendentemente que el uso del material híbrido formado por el complejo de diclorohidrotris(pirazol-1-il)metano/hierro (II) unido covalentemente a nanotubos de carbono de paredes múltiples funcionalizados con grupos carboxilato superficiales en la oxidación de alcoholes secundarios es un sistema de alta eficacia y selectividad en tiempos de reacción muy cortos que puede reutilizarse fácilmente sin pérdida de actividad.

Se consiguió una conversión casi cuantitativa de los alcoholes en las cetonas respectivas durante al menos 6 ciclos consecutivos.

Aunque el complejo de diclorohidrotris(pirazol-1-il)metano/hierro (ii) se ha aplicado a la oxidación de ciclohexano en medio homogéneo [27] y medio heterogéneo [32], no se describe nada en la técnica anterior que prediga la posibilidad de usarse como catalizador activo y selectivo de oxidación peroxidativa asistida por microondas de alcoholes secundarios a cetonas. De hecho, el material híbrido usado en la presente invención se ha mostrado que es sorprendentemente robusto en las condiciones operativas usadas en la presente invención (*p. ej.*, temperaturas moderadas de hasta 100 °C y con irradiación de microondas), permitiendo su reciclado y reutilización durante una serie de ciclos catalíticos sucesivos.

Teniendo en consideración las ventajas anteriormente mencionadas, el proceso catalítico ahora desarrollado, resultante del uso del material híbrido anteriormente mencionado, parece muy prometedor desde el punto de vista económico y con gran potencial para aplicarse industrialmente.

Resumen de la invención

La presente invención se refiere al proceso para la producción de cetonas a partir de alcoholes secundarios mediante el uso innovador de un material híbrido compuesto por un complejo de diclorohidrotris(pirazol-1-il)metano/hierro (II) unido covalentemente a nanotubos de carbono de paredes múltiples funcionalizados con grupos carboxilato superficiales para la oxidación parcial de 1-feniletanol o ciclohexanol con hidroperóxido de terc-butilo en ausencia de disolventes, con tiempos de reacción reducidos y usando irradiación de microondas de baja potencia.

Por tanto, la presente invención es el resultado del uso sin precedentes del material híbrido anteriormente mencionado como catalizador de la oxidación de alcohol secundario asistida por microondas que se separa fácilmente del medio de reacción y se reutiliza en un nuevo ciclo catalítico sin pérdida de actividad. Esto sucede durante al menos seis ciclos catalíticos consecutivos.

La ruta de síntesis de cetonas de la presente invención evita una de las limitaciones más significativas del uso de catalizadores homogéneos, es decir, la imposibilidad de separación del medio de reacción, mientras que el material híbrido mantiene las características importantes de alta actividad y selectividad.

Descripción detallada de la invención

La invención se refiere a un proceso para la producción de cetonas a partir de alcoholes secundarios mediante el uso de una mezcla de material híbrido formada por el complejo de diclorohidrotris(pirazol-1-il)metano/hierro (II) unido covalentemente a nanotubos de carbono funcionalizados con grupos carboxilato superficiales, con un contenido de hierro entre 1 y 5 % (p/p), como catalizador eficiente y reciclable de la oxidación parcial de alcoholes secundarios con hidroperóxido de terc-butilo como agente oxidante, a una temperatura entre 60 y 100 °C e irradiación por microondas durante 1 hora, a las cetonas respectivas, llevándose a cabo el proceso en condiciones ambientalmente tolerables (sin disolventes y temperaturas moderadas) y con alto rendimiento y selectividad.

Se ha mostrado ahora que el uso del material híbrido formado por el complejo de diclorohidrotris(pirazol-1-il)metano/hierro (II) unido covalentemente a nanotubos de carbono de paredes múltiples funcionalizados con grupos carboxilato superficiales en la oxidación de 1-feniletanol o ciclohexanol es un sistema de alta eficacia y selectividad en tiempos de reacción muy cortos y que puede reutilizarse fácilmente sin pérdida de actividad. Se consiguió la conversión cuantitativa de los alcoholes en las cetonas respectivas durante al menos 6 ciclos consecutivos, con frecuencias de ciclos catalíticos, *es decir*, frecuencias de recambio (TOF) expresadas en moles de producto por mol de catalizador por hora, de hasta $1,8 \times 10^3 \text{h}^{-1}$.

Las ventajas asociadas con esta invención son debidas al uso del material híbrido anteriormente descrito en la síntesis asistida por microondas de cetonas, que permite (i) crear una conversión casi cuantitativa del alcohol en cetona; (ii) reutilizar dicho material híbrido en un número significativo de ciclos catalíticos consecutivos sin pérdida de actividad; (iii) eliminar el uso de disolventes orgánicos y (iv) reducir significativamente el tiempo de reacción a 1 h.

Por tanto, el proceso para producción ahora desarrollado, debido al uso del material híbrido anteriormente mencionado, parece muy prometedor desde el punto de vista económico y con gran potencial para aplicarse industrialmente, ya que permite superar las desventajas de los sistemas conocidos hasta ahora, tales como la necesidad de i) altas cantidades de catalizador [16, 17], ii) largos tiempos de reacción [18-20], iii) presencia de aditivos o cocatalizadores [2, 16-20], iv) altas cantidades de oxidantes tóxicos [13-15, 21, 22], v) disolventes [19-24] o la formación de subproductos. Además, los catalizadores conocidos son frecuentemente difíciles de preparar, no muestran buena actividad en la oxidación de alcoholes alifáticos y no es posible reutilizarlos [2, 4, 18-20, 25, 26].

Adicionalmente, el proceso para producción divulgado en la presente invención, debido al uso del material híbrido anteriormente mencionado, es también activo en la oxidación de o-, m- o p-cresoles, alcoholes lineales tales como 1-butanol, 2-butanol, 2-hexanol y dioles (*p. ej.*, 1,3-butanodiol), permitiendo también la reutilización de dicho material

híbrido en un número significativo de ciclos catalíticos consecutivos sin pérdida de actividad.

En una realización preferida de la presente invención, el material híbrido tiene un contenido de hierro del 2 % (p/p).

5 En otra realización preferida de la presente invención, la temperatura usada es de 80 °C.

Los disolventes y reactivos se adquirieron comercialmente (Aldrich) y se usan como se recibieron.

10 El complejo de diclorohidrotris(pirazol-1-il)metano/hierro (II) se preparó según el proceso descrito en la bibliografía [27] y los nanotubos de carbono de paredes múltiples se funcionalizaron por tratamiento con ácido nítrico 5 N durante 3 h seguido de hidróxido de sodio 20 mM durante 1 h, según procedimientos conocidos en la técnica [28-31]. Se obtuvo el material híbrido de la presente invención por heterogeneización del complejo de diclorohidrotris(pirazol-1-il)metano/hierro (II) en nanotubos de carbono de paredes múltiples funcionalizados, llevada a cabo según un protocolo conocido [32].

15 Se analizaron los productos de los ensayos catalíticos por cromatografía de gases (GC) usando un cromatógrafo FISIONS Instruments de serie GC 8000 con una columna capilar DB-624 (J&W) (detector FID) y software Jasco-Borwin v. 1.50. La temperatura de inyección era de 240 °C. La temperatura inicial se mantuvo a 100 °C durante 1 minuto, entonces se aumentó

20 a 10 °C/min hasta 180 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 1 minuto. Se usó helio como gas portador. Se llevaron a cabo los análisis de GC-MS usando un instrumento Perkin Elmer Clarus 600 C (helio como gas portador). El voltaje de ionización era de 70 eV. Se llevó a cabo la cromatografía de gases en el modo de programación de temperatura, usando una columna SGE BPX5 (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm). Se identificaron los productos de reacción por comparación de sus tiempos de retención con compuestos de referencia conocidos, y por comparación de sus espectros de masas con los patrones de fragmento obtenidos de la colección espectral NIST almacenada en el programa informático del espectrómetro de masas.

30 El material híbrido formado por el complejo de diclorohidrotris(pirazol-1-il)metano/hierro (II) unido covalentemente a nanotubos de carbono de paredes múltiples funcionalizados con grupos carboxilato superficiales, con un contenido de hierro del 2 % (p/p) es notablemente efectivo y selectivo en la oxidación asistida por microondas de alcoholes secundarios a las cetonas respectivas con hidroperóxido de terc-butilo y sin adición de disolvente.

35 EJEMPLOS

Se describe con más detalle la descripción del proceso catalítico de oxidación de los alcoholes secundarios ciclohexanol, 3-hexanol y 1-feniletanol por los siguientes ejemplos, solo con fines ilustrativos, y sin limitar el alcance de la presente invención.

40 Ejemplo 1

45 Proceso para oxidación peroxidativa asistida por microondas de ciclohexanol a ciclohexanona usando como catalizador el material híbrido formado por el complejo de diclorohidrotris(pirazol-1-il)metano/hierro (II) unido covalentemente a nanotubos de carbono de paredes múltiples funcionalizados con grupos carboxilato, con un contenido de hierro del 2 % (p/p).

50 Se colocaron en un tubo cilíndrico Pyrex del reactor de microondas Monowave 300 Anton Paar el sustrato (ciclohexanol, 5 mmol), solución acuosa al 70 % de hidroperóxido de terc-butilo (10 mmol) y 5 µmol de catalizador (basado en el complejo de hierro; 0,1 % mol frente al sustrato). Se cerró el sistema, se agitó y se irradió con microondas durante 60 minutos hasta 80 °C a 25 W de potencia. Después de la reacción, se dejó enfriar la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente.

55 Extracción y análisis por cromatografía de gases: Se trató la mezcla de reacción resultante con 5 ml de acetonitrilo y 300 µl de patrón interno (ej. benzaldehído). Se agitó durante 10 minutos y, después de envejecer, se tomó una muestra (4 µl de la fase orgánica y se analizó por GC (o GC-MS) usando el procedimiento de patrón interno.

Tabla 1- Oxidación asistida por microondas de ciclohexanol catalizada por el material híbrido compuesto por el complejo de diclorohidrotris(pirazol-1-il)metano/hierro (II) unido covalentemente a nanotubos de carbono de paredes múltiples funcionalizados con grupos carboxilato superficiales, con un contenido de hierro del 2 % (p/p).^a

Ciclo catalítico	Rendimiento ^b %	TOF ^c /h ⁻¹	Selectividad ^d %
1	98,3	984	99
2	97,8	978	99
3	97,7	977	99
4	97,7	977	99

(continuación)

5	97,6	976	98
6	94,1	941	96
7	88,4	884	97

^a Condiciones de reacción: 5 mmol de sustrato, 5 µmol de catalizador (basado en el complejo de hierro, 0,1 % mol frente a sustrato), 10 mmol de hidroperóxido de terc-butilo (2 eq., 70 % en H₂O), 80 °C, 60 minutos con irradiación de microondas (25 W).

5 ^b Basado en análisis de cromatografía de gases, moles de cetona por 100 moles de alcano, 100 % de selectividad en todos los casos.

^c Frecuencia de ciclos catalíticos= número de moles de cetona por moles de catalizador por hora.

^d Moles de cetona por mol de alcohol convertido.

10 Ejemplo 2

Proceso de oxidación peroxidativa asistida por microondas de 1-feniletanol a acetofenona usando como catalizador el material híbrido formado por el complejo de diclorohidrottris(pirazol-1-il)metano/hierro (II) unido covalentemente a nanotubos de carbono de paredes múltiples funcionalizados con grupos carboxilato, con un contenido de hierro del 2 % (p/p).

15

Se colocaron en un tubo cilíndrico Pyrex del reactor de microondas Monowave 300 Anton Paar el sustrato (1-feniletanol, 5 mmol), solución acuosa al 70 % de hidroperóxido de terc-butilo (10 mmol) y 5 µmol de catalizador (basado en el complejo de hierro; 0,1 % mol frente al sustrato). Se cerró el sistema, se agitó y se irradió con microondas durante 60 minutos hasta 80 °C a 25 W de potencia. Después de la reacción, se dejó enfriar la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente.

20

Extracción y análisis por cromatografía de gases: Se trató la mezcla de reacción resultante con 5 ml de acetonitrilo y 300 µl de patrón interno (ej. benzaldehído). Se agitó durante 10 minutos y, después de envejecer, se tomó una muestra (4 µl de la fase orgánica y se analizó por GC (o GC-MS) usando el procedimiento de patrón interno.

25

Tabla 2- Oxidación asistida por microondas de 1-feniletanol catalizada por el material híbrido compuesto por el complejo de diclorohidrottris(pirazol-1-il)metano/hierro (II) unido covalentemente a nanotubos de carbono de paredes múltiples funcionalizados con grupos carboxilato superficiales, con un contenido de hierro del 2 % (p/p).^a

Ciclo catalítico	Rendimiento ^b /%	TOF ^c /h-1	Selectividad ^d /%
1	94,2	942	98
2	93,5	935	98
3	93,3	933	98
4	93,3	933	98
5	92,8	928	97
6	92,1	921	97

30

^a Condiciones de reacción: 5 mmol de sustrato, 5 µmol de catalizador (basado en el complejo de hierro, 0,1 % mol frente a sustrato), 10 mmol de hidroperóxido de terc-butilo (2 eq., 70 % en H₂O), 80 °C, 60 minutos con irradiación de microondas (25 W).

35

^b Basado en análisis de cromatografía de gases, moles de cetona por 100 moles de alcano, 100 % de selectividad en todos los casos.

^c Frecuencia de ciclos catalíticos= número de moles de cetona por moles de catalizador por hora.

^d Moles de cetona por mol de alcohol convertido.

40 Ejemplo 3

Proceso de oxidación peroxidativa asistida por microondas de 3-hexanol a 3-hexanona usando como catalizador el material híbrido formado por el complejo de diclorohidrottris(pirazol-1-il)metano/hierro (II) unido covalentemente a nanotubos de carbono de paredes múltiples funcionalizados con grupos carboxilato, con un contenido de hierro del 2 % (p/p).

45

Se colocaron en un tubo cilíndrico Pyrex del reactor de microondas Monowave 300 Anton Paar el sustrato (3-hexanol, 5 mmol), solución acuosa al 70 % de hidroperóxido de terc-butilo (10 mmol) y 5 µmol de catalizador (basado en el complejo de hierro; 0,1 % mol frente al sustrato). Se cerró el sistema, se agitó y se irradió con microondas durante 60 minutos hasta 80 °C a 25 W de potencia. Después de la reacción, se dejó enfriar la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente.

50

Extracción y análisis por cromatografía de gases: Se trató la mezcla de reacción resultante con 5 ml de acetonitrilo y 300 µl de patrón interno (ej. benzaldehído). Se agitó durante 10 minutos y, después de envejecer, se tomó una muestra (4 µl de la fase orgánica y se analizó por GC (o GC-MS) usando el procedimiento de patrón interno.

- 5 Se obtuvo 3-hexanona como producto único (100 % de selectividad) con un rendimiento de 9,8 % y una TOF de 98 h⁻¹. La excelente selectividad obtenida con el presente proceso para oxidación parcial del sustrato 3-hexanol es digna de señalar.

Referencias

- 10 [1] A. Pombeiro (Ed.), *Advances in Organometallic Chemistry and Catalysis, The Silver/Gold Jubilee ICOMC Celebratory Book*, J. Wiley & Sons, 2014.
- 15 [2] M.N. Kopylovich, A.P.C. Ribeiro, E.C.B.A. Alegria, N.M.R. Martins, L.M.D.R.S. Martins, A.J.L. Pombeiro, *Adv. Organomet. Chem.*, 2015, 63, Ch. 3, 91-174.
- [3] L. Martins, A. Pombeiro, *Coord. Chem. Rev.*, 2014, 265, 74.
- 20 [4] M. Sutradhar, L.M.D.R.S. Martins, M.F.C. Guedes da Silva, A.J.L. Pombeiro, *Coord. Chem. Rev.*, 2015, 301-302, 200-239.
- [5] K. Weissermel, H.-J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, 2nd ed., VCH Press, Weinheim, 1993.
- 25 [6] R. Whyman, *Applied Organometallic Chemistry and Catalysis*, Oxford University Press, Oxford, 2001.
- [7] J.-E. Backvall, *Modern Oxidation Methods*, Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- [8] R.A. Sheldon, I. Arends, U. Hanefeld, *Green Chemistry and Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2007.
- 30 [9] G.P. Chiusoli, P.M. Maitlis (Eds.), *Metal-catalysis in Industrial Organic Processes*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2006.
- [10] P.T. Anastas, J.C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, Oxford, U.K., 1998.
- 35 [11] P.T. Anastas, M. Kirchhoff, *Acc. Chem. Res.*, 2002, 35, 686.
- [12] R.A. Smiley, H.L. Jackson, *Chemistry and the Chemical Industry*, CRC Press, 2002.
- 40 [13] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 6th edn., 2002.
- [14] R. A. Smiley, H. L. Jackson, *Chemistry and the Chemical Industry*, CRC Press, 2002.
- [15] *Process Chemistry in the Pharmaceutical Industry*. Vol. 2, ed. K. Gadamasetti, T. Braish, CRC Press, 2008.
- 45 [16] I. E. Marko, P. R. Giles, M. Tsukazaki, S. M. Brown, C. J. Urch, *Science* 1996, 274, 2044.
- [17] D. Bogda, M. Lukasiewicz, *Synlett*, 2000, 143.
- 50 [18] G. Ferguson, A. N. Ajjou, *Tetrahedron Lett.*, 2003, 44, 9139.
- [19] G. Rothenberg, L. Feldberg, H. Wiener, Y. Sasson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1998, 2, 2429.
- [20] R. Chakrabarty, P. Sarmah, B. Saha, S. Chakravorty, B. K. Das, *Inorg. Chem.* 2009, 48, 6371.
- 55 [21] J. Singh, M. Shana, M. Chibber, J. Kaur, G. L. Kad, *Synth. Commun.*, 2000, 30, 3941.
- [22] D. Pandey, D. S. Kotari, *Oxyd. Commun.*, 2009, 32, 371.
- 60 [23] L. Palombi, F. Bonadies, A. Scetti, *Tetrahedron*, 1997, 53, 15867.
- [24] C. Gonzalez-Arellano, J. M. Campelo, D. J. Macquarrie, J. M. Marinas, *ChemSusChem.*, 2008, 1,746.
- [25] A. Corma, H. Garcia, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, 37, 2096.
- 65 [26] L. Tonucci, M. Nicastro, N. d'Alessandro, M. Bressan, P. D'Ambrosio, A. Morvillo, *Green Chem.*, 2009, 11,816.

- [27] T.F.S. Silva, E.C.B.A. Alegria, L.M.D.R.S. Martins, A.J.L. Pombeiro, *Adv., Synth. Cat.* 2008, 350, 706.
- [28] J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas, J. J. M. Orfao, *Carbon*, 1999, 37, 1379.
- 5 [29] N. Mahata, M. F. R. Pereira, F. Suarez-Garcia, A. Martinez-Alonso, J. M. D. Tascon, J. L. Figueiredo, *J. Colloid Interface Sci.* 2008, 324, 150.
- [30] I. Gerber, M. Oubenali, R. Bacsa, J. Durand, A. Gongalves, M. F. R. Pereira, F. Jolibois, L. Perrin, R. Poteau, P. Serp, *Chem. Eur. J.*, 2011, 17, 11467.
- 10 [31] F. Maia, N. Mahata, B. Jarrais, A. R. Silva, M. F. R. Pereira, C. Freire, J. L. Figueiredo, *J. Mol. Catal. A*, 2009, 305, 135.
- 15 [32] L.M.D.R.S. Martins, M.P. Almeida, S.A.C. Carabineiro, J.L. Figueiredo, A.J.L. Pombeiro, *ChemCatChem*, 2013, 5, 3847.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Proceso para la producción de cetonas a partir de alcoholes secundarios asistido por radiación de microondas, que comprende el mezclado de un agente oxidante con un material híbrido de diclorohidrotris(pirazol-1-il)metano/hierro (II) unido covalentemente a nanotubos de carbono de paredes múltiples funcionalizados con grupos carboxilato superficiales como catalizador, a una temperatura de 80 °C.
- 10 2. Proceso según la reivindicación 1, en el que el agente oxidante es una solución acuosa al 70 % de hidroperóxido de terc-butilo.
- 15 3. Proceso según la reivindicación 1, en el que el complejo de diclorohidrotris(pirazol-1-il)metano/hierro (II) contiene un contenido de hierro del 2 % (p/p).
4. Proceso según la reivindicación 1, en el que los alcoholes secundarios se seleccionan de: ciclohexanol, 1-feniletanol, *o*-, *m*- o *p*-cresoles, alcoholes lineales tales como 2-hexanol, 3-hexanol, 1-butanol o 2-butanol y dioles, entre otros.
- 20 5. Proceso según la reivindicación 1, en el que el tiempo de reacción es de 1 hora.
6. Proceso según la reivindicación 1, que está libre de adición de disolvente.
7. Proceso según la reivindicación 1, en el que el catalizador diclorohidrotris(pirazol-1-il)metano/hierro (II) unido covalentemente a nanotubos de carbono de paredes múltiples funcionalizados con grupos carboxilato superficiales es reutilizable en al menos seis ciclos catalíticos posteriores.