

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 291**

21 Número de solicitud: 201031109

51 Int. Cl.:

**C07C 39/04** (2006.01)

**C07C 37/60** (2006.01)

**B01J 31/22** (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

22 Fecha de presentación: **20.07.2010**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **02.02.2012**

Fecha de la concesión: **04.10.2012**

45 Fecha de anuncio de la concesión: **17.10.2012**

45 Fecha de publicación del folleto de la patente:  
**17.10.2012**

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD DE HUELVA  
C/ DR. CANTERO CUADRADO, 6  
21071 HUELVA, ES**

72 Inventor/es:

**PEREZ ROMERO, PEDRO JOSE;  
DIAZ REQUEJO, M<sup>a</sup> DEL MAR y  
CONDE ALCANTARA, ANA ISABEL**

74 Agente/Representante:

**Temiño Cenicerros, Ignacio**

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA OXIDACIÓN CATALÍTICA DE BENCENO A FENOL.**

57 Resumen:

La presente invención se refiere a un procedimiento para la oxidación catalítica de benceno hasta fenol donde el agente oxidante es peróxido de hidrógeno y el medio de reacción es una mezcla de acetonitrilo y agua, donde la oxidación catalítica del benceno se produce mediante un sistema catalítico basado en compuestos de cobre de fórmula  $Tp^x Cu (NCCH_3)$ . Mediante este procedimiento, se han alcanzado conversiones de los hidrocarburos de partida cercanas al 39% con selectividades en fenol superiores al 92% en procesos que tienen lugar a 60°C con tiempos de reacción de 2-4 h.

ES 2 373 291 B2

DESCRIPCION

PROCEDIMIENTO PARA LA OXIDACIÓN CATALÍTICA DE BENCENO A FENOL

CAMPO DE LA INVENCIÓN

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

ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR

10

El fenol es un producto de extraordinaria importancia en la industria química (Centi, G.; Perathoner, S. *Catal. Today* **2009**, 143, 145). Su síntesis se lleva a cabo mediante el denominado proceso del cumeno, que consiste en tres reacciones consecutivas: (i) alquilación de Friedel-Crafts de benceno con propeno para dar

15 cumeno, que (ii) se oxida con oxígeno para dar hidroperóxido de cumilo para, (iii) posteriormente generar fenol y acetona en medio ácido. Los inconvenientes de este proceso son varios, destacando un rendimiento inferior al 10%, la obtención de acetona como subproducto y un coste energético relativamente alto.

20

Los primeros sistemas catalíticos descritos para este tipo de transformaciones están basados en la reacción de Fenton, que emplea Fe(II) y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en un medio ácido (Shilov, A. E.; Shul'pin, G. B. *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2879). En estas condiciones se generan radicales hidroxilos a los que se ha atribuido la capacidad oxidante para la conversión de benceno en fenol. Sin embargo, la selectividad hacia éste último no es muy alta ya que tienen lugar otras reacciones colaterales de oxidación que conducen

25 a la obtención de una mezcla de productos (bifenilos, compuestos con varios grupos hidroxilos y otros de naturaleza polimérica).

30

Una variante posterior del sistema de Fenton es el denominado sistema de Gif, desarrollado por el grupo de Barton que también está basado en el uso de catalizadores de hierro y peróxido de hidrógeno en medio ácido, pero que emplea piridina como aditivo (Barton, D. H. R.; Doller, D. *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 504). Este sistema no es efectivo para la oxidación de sustratos aromáticos, sino para la de alifáticos.

35

Sobre la base de los trabajos anteriores, ENICHEM (R. Vignola, E. Battistel, D. Bianchi, R. Bortolo, R. Tassinari, EP 861688; Bianchi, D.; Bortolo, R.; Tassinari, R.;

Ricci, M.; Vignola, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 4321–4323) desarrolló un sistema catalítico basado en hierro para la oxidación de benceno en fenol, en un medio bifásico acetonitrilo/agua, en presencia de ácidos carboxílicos. En las mejores condiciones, este sistema proporciona conversiones del 8-10 % de benceno en fenol, con un 96 % de selectividad, que son, hasta el momento, los mejores valores descritos para sistemas catalíticos en fase homogénea en ausencia de medio ácido. La mayoría de los sistemas descritos en fase homogénea para este proceso emplean un ácido (acético glacial o nítrico) como disolvente (véase Molinari, R.; Poeria, T. *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* **2010**, *5*, 191–206 para este tipo de sistemas así como para otros en fase heterogénea).

Por tanto, existe la necesidad de contar con un sistema químico alternativo que permita la conversión directa del benceno en fenol mediante un oxidante asequible.

#### EXPLICACIÓN DE LA INVENCION

La presente invención describe un procedimiento para la conversión directa de benceno hasta fenol que supera los problemas descritos en el estado de la técnica.

Así pues, en un primer aspecto la presente invención proporciona un procedimiento para la oxidación catalítica de benceno hasta fenol donde el agente oxidante es peróxido de hidrógeno y el medio de reacción es una mezcla de acetonitrilo y agua, y en el que la oxidación catalítica del benceno se produce mediante un sistema catalítico que comprende la fórmula general (1)



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

En un aspecto más en particular, el sistema catalítico de fórmula general (1) comprende cobre en forma de compuesto de coordinación, en estado de oxidación +1.

En un aspecto más en particular, el ligando  $\text{Tp}^x$  es seleccionado de entre  $\text{Tp}^{\text{Br}3}$ ,  $\text{Tp}^{\text{Ph}}$ ,  $\text{Tp}^{\text{Ms}}$ ,  $\text{Tp}^{*,\text{Br}}$  y  $\text{Tp}^*$

Dicho sistema catalítico promueve la oxidación de benceno a fenol, utilizando peróxido de hidrógeno como oxidante, mientras que el medio de reacción es acetonitrilo y agua. Asimismo, se obtiene como producto minoritario la benzoquinona, derivada de una sobreoxidación del fenol.

5

En otro aspecto en particular, el procedimiento de la presente invención se lleva a cabo a una temperatura de trabajo comprendida entre 40-80 °C; en un aspecto más particular, el procedimiento de la presente invención se lleva a cabo a una temperatura de 60°C.

10

En otro aspecto en particular, el procedimiento de la presente invención se lleva a cabo en un tiempo de reacción comprendido entre 1-4 horas; en un aspecto más particular, el procedimiento de la presente invención se lleva a cabo en un tiempo de reacción de 4 horas.

15

En otro aspecto en particular, la síntesis de fenol se produce a partir de benceno.

En otro aspecto en particular, en el procedimiento de la presente invención, la relación molar entre el catalizador y el benceno es 1:200.

20

En otro aspecto en particular, en el procedimiento de la presente invención, la relación molar entre el benceno y el peróxido de hidrógeno es 0.66.

En otro aspecto en particular, en el procedimiento de la presente invención, el medio de reacción contiene sulfolano como co-disolvente.

25

En otro aspecto en particular, en el procedimiento de la presente invención, el peróxido de hidrógeno se encuentra en una cantidad comprendida entre 0.8—25 mmol, en otro aspecto más particular, la cantidad de peróxido de hidrógeno en el procedimiento de la presente invención es de 1.5 mmol.

30

En otro aspecto en particular, en el procedimiento de la presente invención, el benceno se encuentra en una cantidad comprendida entre 1-15 mmol; en otro aspecto más particular, la cantidad de benceno es de 1 mmol.

35

Gracias al procedimiento así descrito, se han alcanzado conversiones del benceno de partida cercanas al 39% con selectividades en fenol superiores al 92%, en

procesos que tienen lugar a 60 °C con tiempos de reacción de 2-4 h.

5 EXPOSICION DETALLADA DE LA INVENCION. MODOS DE REALIZACION Y EJEMPLOS.

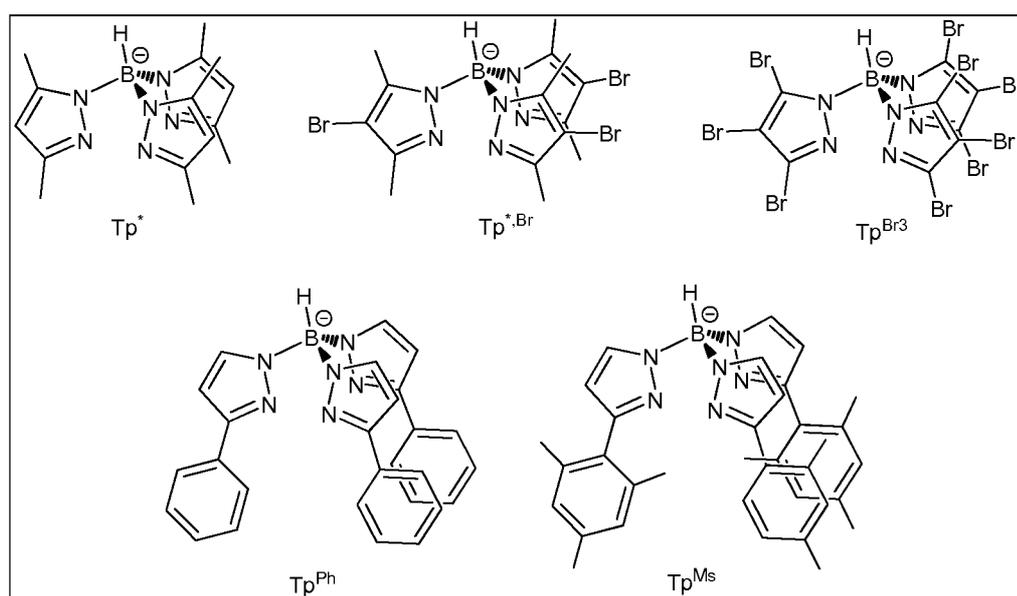
Como ha sido previamente indicado, la presente invención proporciona un procedimiento para la conversión directa de benceno hasta fenol, empleando peróxido de hidrógeno (30% v/v) como oxidante y un compuesto de cobre como catalizador, en una mezcla acetonitrilo-agua como medio de reacción.

El catalizador empleado es un complejo de cobre en estado de oxidación +1 de fórmula general  $Tp^x Cu(NCCH_3)$ , donde  $Tp^x$  representa a un ligando de la familia de los hidrotrospirazoliboratos.

15

En particular, los complejos con los ligandos  $Tp^{Br_3}$ ,  $Tp^{Ph}$ ,  $Tp^{Ms}$ ,  $Tp^{*,Br}$  y  $Tp^*$  tal y como se muestra a continuación, en la formulación [2], son los que han proporcionado los mejores resultados. La síntesis de estos compuestos ya ha sido descrita (véase Mairena, M. A.; Urbano, J.; Carbajo, J.; Maraver, J. J.; Álvarez, E.; Díaz-Requejo, M. M.; Pérez, P. J. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7428-7435 así como las referencias incluidas en este trabajo).

20



25

[2]

Este sistema simple constituido por el complejo de cobre, benceno, peróxido de hidrógeno (30% v/v), agua y acetonitrilo ha conducido a un 33% de conversión del benceno con una selectividad en fenol del 85%, sin que se requiera el uso de ningún aditivo (ácidos, agentes transferentes de fase o similar).

5

El catalizador empleado puede ser cualquiera de los complejos  $Tp^x Cu(NCCH_3)$ , siendo  $Tp^x$  un ligando de los mostrados en la formulación [2].

10

El sistema bifásico dispone a los reactivos y productos de la siguiente forma: el acetonitrilo contiene al benceno, al catalizador y, mayoritariamente, al fenol que se forma mientras que la fase acuosa sólo contiene al peróxido de hidrógeno y, una pequeña fracción del fenol que se forma.

15

Se ha comprobado que el acetonitrilo es el solvente orgánico más eficaz; para los propósitos de rendimiento y selectividad se considera un componente determinante para el sistema de reacción particular.

20

La reacción tiene lugar en acetonitrilo, siendo 2 mL el volumen total preferido. El volumen de agua se corresponde con el que acompaña al peróxido de hidrógeno empleado en cada experimento, y que corresponde al de una disolución comercial del 30% v/v.

25

La cantidad de benceno empleada puede variar entre 1 y 15 mmol, siendo 1 mmol la preferida.

La cantidad de peróxido de hidrógeno utilizada puede variar entre 0.8 y 25 mmol, siendo 1.5 mmol la preferida.

30

Los reactivos, el benceno y el peróxido de hidrógeno pueden estar presentes en la mezcla de reacción según una relación molar comprendida entre 0.2 y 1.25, siendo 0.66 la preferida.

35

La carga de catalizador puede variar entre 0.1% y 0.5% respecto al benceno, siendo 0.5% la preferida.

EJEMPLO 1

En una matraz de 25 mL de capacidad se disolvieron 0.005 mmol del complejo  $Tp^{*Br}Cu(NCCH_3)$ , en 2 mL de acetonitrilo, y se añadieron 1 mmol benceno y 1.5 mmol de peróxido de hidrógeno. Al matraz se le colocó una columna de reflujo y la mezcla se agitó durante 8 h calentando a 60 °C. Al final de la reacción, la mezcla de reacción se extrajo con cloroformo (1.5-2 mL). La concentración de los productos en esta fase orgánica se determinó por RMN, tomando una alícuota de la misma y empleando malonato de dietilo como patrón interno. La Tabla 1 contiene los resultados procedentes de tres experimentos, realizados variando la cantidad de oxidante añadida. La conversión de benceno representa la fracción de benceno consumida. La selectividad en fenol corresponde al porcentaje (en moles) de benceno convertido en fenol, el resto hasta 100% ha sido identificado como benzoquinona.

Tabla 1

Entrada	mmol C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	mmol H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Conversión C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (% en moles)	Selectividad fenol (% en moles)
1	1	1.5	18	78
2	1	2.5	17	82
3	1	5	26	73

EJEMPLO 2

Para evaluar el efecto de la proporción benceno:peróxido de hidrógeno, se repitió el procedimiento anterior empleando  $Tp^{*Br}Cu(NCCH_3)$  como catalizador, y dos tiempos de reacción, 2h y 4h, calentando a 60 °C. Los resultados se muestran en las Tablas 2 y 3, respectivamente.

Tabla 2

Entrada	mmol de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Tiempo de reacción (h)	Conversión C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (% en moles)	Selectividad fenol (% en moles)
1	1.5	2	19	80
2	2.5	2	20	80
3	5	2	15	73

Tabla 3

Entrada	mmol de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Tiempo de reacción (h)	Conversión C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (% en moles)	Selectividad fenol (% en moles)
1	0.8	4	11	91
2	1	4	30	87
3	1.5	4	33	85
4	2.5	4	30	80
5	5	4	19	79

EJEMPLO 3

- 5 Se repitió el procedimiento descrito en el ejemplo 1 empleando distintos complejos Tp<sup>x</sup>Cu(NCCH<sub>3</sub>) como catalizadores, calentando la mezcla de reacción durante 4 h a 60 °C. Los resultados se muestran en las Tabla 4 y 5, para dos proporciones distintas de benceno y peróxido de hidrógeno.

10

Tabla 4

Entrada	Catalizador	mmol C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	mmol H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	conversión C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (% en moles)	selectividad fenol (% en moles)
1	Tp <sup>*Br</sup> Cu(NCCH <sub>3</sub> )	1	5	19	79
2	Tp <sup>*</sup> Cu(NCCH <sub>3</sub> )	1	5	15	73

Tabla 5

Entrada	Catalizador	mmol C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	mmol H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Conversión C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (% en moles)	Selectividad fenol (% en moles)
1	Tp <sup>*</sup> Cu(NCCH <sub>3</sub> )	1	1.5	19	79
2	Tp <sup>*Br</sup> Cu(NCCH <sub>3</sub> )	1	1.5	33	85
3	Tp <sup>Ms</sup> Cu(NCCH <sub>3</sub> )	1	1.5	27	78
4	Tp <sup>Ph</sup> Cu(NCCH <sub>3</sub> )	1	1.5	27	85
5	Tp <sup>Br3</sup> Cu(NCCH <sub>3</sub> )	1	1.5	18	72

EJEMPLO 4

15

Para evaluar el efecto de la temperatura, se repitió el procedimiento anterior empleando  $\text{Tp}^{*\text{Br}}\text{Cu}(\text{NCCH}_3)$  como catalizador y 1.5 mmol de  $\text{H}_2\text{O}_2$  como oxidante, a distintas temperaturas. Los resultados se muestran en la Tabla 6.

5

Tabla 6

Entrada	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Conversión $\text{C}_6\text{H}_6$ (% en moles)	Selectividad fenol (% en moles)
1	20	4	<1	--
2	40	4	26	77
3	60	4	33	85
4	80	4	11	91
5	80	2	25	92

EJEMPLO 5

Se disolvieron 0.015 mmol del complejo  $\text{Tp}^{*\text{Br}}\text{Cu}(\text{NCCH}_3)$ , en 6 mL de acetonitrilo, y se añadieron 3 mmol de benceno y 4.5 mmol de peróxido de hidrógeno (0.45 mL de 30% v/v en agua). Tras 4 h de agitación a 60 °C, el análisis de la mezcla de reacción condujo a los resultados que aparecen en la Tabla 7.

10

El experimento de la entrada 2 corresponde al de la entrada 1 multiplicada por tres en todos sus componentes, con objeto de escalar la reacción.

15

Tabla 7

Entrada	mmol $\text{C}_6\text{H}_6$	mmol $\text{H}_2\text{O}_2$	Catalizador (mmol)	mL de MeCN	Conversión $\text{C}_6\text{H}_6$ (% en moles)	Selectividad fenol (% en moles)
1	3	4.5	0.015	6	21	82
2	9	13.5	0.045	12	11	81

20

EJEMPLO 6

Se repitió el procedimiento anterior con  $\text{Tp}^*\text{Cu}(\text{NCCH}_3)$ , variando la concentración del catalizador en la reacción, usando distintas cantidades de benceno, peróxido de hidrógeno y acetonitrilo en la mezcla. Tras 1 h de agitación a 80 °C, el análisis de la mezcla de reacción al cabo de dicho tiempo condujo a los resultados que aparecen en las Tablas 8 y 9 donde se han empleado los complejos  $\text{Tp}^*\text{Cu}(\text{NCMe})$  y  $\text{Tp}^{*\text{Br}}\text{Cu}(\text{NCMe})$  como catalizadores, respectivamente.

Tabla 8. Catalizador  $\text{Tp}^*\text{Cu}(\text{NCMe})$ 

Entrada	mmol $\text{C}_6\text{H}_6$	mmol $\text{H}_2\text{O}_2$	Catalizador (mmol)	mL de MeCN	Conversión $\text{C}_6\text{H}_6$ (% en moles)	Selectividad fenol (% en moles)
1	3	4.5	0.015	3	17	80
2	10	15	0.015	4	10	85
3	10	20	0.015	4	14	85

10

Tabla 9. Catalizador  $\text{Tp}^{*\text{Br}}\text{Cu}(\text{NCMe})$ 

Entrada	mmol $\text{C}_6\text{H}_6$	mmol $\text{H}_2\text{O}_2$	Catalizador (mmol)	mL de MeCN	Conversión $\text{C}_6\text{H}_6$ (% en moles)	Selectividad fenol (% en moles)
1	10	15	0.015	4	12	80
2	10	20	0.015	4	12	81
3	10	25	0.01	3	12	88
4	15	10	0.015	4	7	80

### EJEMPLO 7

15

De acuerdo con los trabajos de Ricci y colaboradores (Bianchi, D.; Balducci, L.; Bortolo, R.; D'Aloisio, R.; Ricci, M.; Span, G.; Tassinari, R.; Tonini, C.; Ungarellia, R. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 979 – 986 y referencias contenidas en este trabajo), la adición de sulfolano ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{SO}_2$ ) al medio de reacción permite elevar la selectividad de los productos hacia el fenol. Para evaluar el efecto de este aditivo, se han empleado mezclas acetonitrilo-sulfolano como medio de reacción.

20

En un matraz de 25 ml se disolvieron 0.005 mmol del complejo  $\text{Tp}^{*\text{Br}}\text{Cu}(\text{NCCH}_3)$  en 2 mL de acetonitrilo, y se añadieron 1 mmol de benceno, 4 mmol de sulfolano y por

- último, 1.5 mmol de peróxido de hidrógeno (0.15 mL de 30% v/v en agua). Al matraz se le colocó una columna de reflujo y la mezcla se agitó durante 4 h a 60°C. Al final de la reacción, la mezcla de reacción se deja enfriar a temperatura ambiente y se extrae con cloroformo (1.5-2 ml); la concentración de los productos de oxidación en la fase orgánica se determinó por RMN, tomando una alícuota de la misma y usando malonato de dietilo como patrón interno).

Tabla10

Entrada	Catalizador	Tiempo (h)	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> /sulfolano (1:4 mmol)	MeCN/sulfolano (2/0.38mL)	Conversión C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (% en moles)	Selectividad fenol (% en moles)
1	Tp <sup>Br</sup> Cu(NCCH <sub>3</sub> )	4	1:4	2/0.38	14	93

## 10 EJEMPLO 8

Se repitió el procedimiento anterior empleando distintos complejos Tp<sup>X</sup>Cu(NCCH<sub>3</sub>) como catalizador, calentando la mezcla de reacción durante 2 h a 80 °C. Los resultados se muestran en la tabla 11.

15

Tabla11

Entrada	Catalizador	Tiempo (h)	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> /sulfolano (1:4 mmol)	MeCN/sulfolaoe (2/0.38 mL)	Conversión C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (% en moles)	Selectividad fenol (% en moles)
1	Tp <sup>Br</sup> Cu(NCCH <sub>3</sub> )	2	1:4	2/0.38	16	94
2	Tp <sup>Ms</sup> Cu(NCCH <sub>3</sub> )	2	1:4	2/0.38	23	83
3	Tp <sup>Ph</sup> Cu(NCCH <sub>3</sub> )	2	1:4	2/0.38	24	92
4	Tp <sup>Br<sup>3</sup></sup> Cu(NCCH <sub>3</sub> )	2	1:4	2/0.38	34	91

## EJEMPLO 9

- 20 Se repitió el procedimiento anterior empleando distintos complejos Tp<sup>X</sup>Cu(NCCH<sub>3</sub>) como catalizador, calentando la mezcla de reacción durante 2 h a 80 °C, variando las cantidades de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Los resultados se muestran en la tabla12.

Tabla12

Entrada	Catalizador	Tiempo (h)	mmol H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> /sulfolano (1:4 mmol)	MeCN/sulfolano (2/0.38 mL)	Conversión C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (% en moles)	Selectividad fenol (% en moles)
1	Tp <sup>Ph</sup> Cu(NCCH <sub>3</sub> )	2	1.5	1:4	2/0.38	24	92
2		2	2.5	1:4	2/0.38	33	85
3		2	5	1:4	2/0.38	28	89
4	Tp <sup>Br<sub>3</sub></sup> Cu(NCCH <sub>3</sub> )	2	1.5	1:4	2/0.38	34	91
5		2	2.5	1:4	2/0.38	39	92

A modo de comparación se ha repetido el experimento de la entrada 5, pero sin añadir sulfolano:

5

Tabla 13

Entrada	T(°C)	Tiempo (h)	mmol H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Conversión C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (% en moles)	Selectividad fenol (% en moles)
1	80	2	2.5	17	71

### EJEMPLO 10

10 Para evaluar el efecto de la proporción benceno:peróxido de hidrógeno, se repitió el procedimiento anterior empleando Tp<sup>Br<sub>3</sub></sup>Cu(NCCH<sub>3</sub>) como catalizador, calentando la mezcla de reacción a 2h durante 80°C. Los resultados se muestran en la tabla 14.

Tabla 14

Entrada	mmol C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	mmol H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Catalizador (mmol)	mL de MeCN	Sulfolano (mmol)	Conversión C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (% en moles)	Selectividad fenol (% en moles)
1	10	15	0.015	4	5	12	83
2	10	25	0.01	3	10	15	87
3	10	25	0.01	4	20	14	91

15

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la oxidación catalítica de benceno hasta fenol donde el agente oxidante es peróxido de hidrógeno y el medio de reacción es una mezcla de acetoniitrilo y agua, caracterizado porque la oxidación catalítica del benceno se produce mediante un sistema catalítico que comprende la fórmula general (1)



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

2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde el ligando  $\text{Tp}^x$  del sistema catalítico es seleccionado de entre  $\text{Tp}^{\text{Br}3}$ ,  $\text{Tp}^{\text{Ph}}$ ,  $\text{Tp}^{\text{Ms}}$ ,  $\text{Tp}^{*\text{Br}}$  y  $\text{Tp}^*$ .
3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-2 donde la temperatura de trabajo está comprendida entre 40-80°C.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el tiempo de reacción está comprendido entre 1-4 horas.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la síntesis de fenol se produce a partir de benceno.
6. Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, donde la relación molar entre el catalizador y el benceno es 1:200.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde la relación molar entre el benceno y el peróxido de hidrógeno es 0.66.
8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8 en el que el medio de reacción contiene sulfolano como co-disolvente.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el peróxido de hidrógeno se encuentra en una cantidad comprendida entre 0.8-25 mmol.
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el benceno se en una cantidad comprendida entre 1-15 mmol.



OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201031109

②② Fecha de presentación de la solicitud: 20.07.2010

③② Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	US 6180836 B1 (S.CHENG et al.) 30.01.2001, todo el documento.	1-10
A	C. DETONI et al., "Oxidation of benzene catalyzed by 2,2'-bipyridine and 1,1-phenantroline Cu(II) complexes", Catalysis Letters, 2009, vol. 129, páginas 79-84, ver Tabla 1.	1-10
A	PT 104713 A (INST. SUP. TECN. GALTEC/GAPI DO INST.) 24.11.2009, reivindicaciones 1,3.	1-10
A	N. K. RENUKA, "A green approach for phenol synthesis over Fe <sup>3+</sup> /MgO catalysts using hydrogen peroxide", Journal Molecular Catalysis A: Chemical, 2010 [accessible en línea el 14.10.2009], vol. 316, páginas 126-130, ver página 127-128, Tabla 2.	1-10
A	EP 894783 A1 (ENICHEM) 03.02.1999, todo el documento.	1-10

#### 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 n.º:

Fecha de realización del informe  
07.12.2011

Examinador  
E. Dávila Muro

Página  
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**C07C39/04** (2006.01)

**C07C37/60** (2006.01)

**B01J31/22** (2006.01)

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

C07C, B01J

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

INVENES, EPODOC, XPESP, WPI, REGISTRY, CAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 07.12.2011

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-10	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-10	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión.-**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 6180836 B1	30.01.2001
D02	C. DETONI et al., Catalysis Letters, 2009, vol. 129, páginas 79-84	
D03	PT 104713 A	24.11.2009
D04	N. K. RENUKA, Journal Molecular Catalysis A: Chemical, 2010 [accesible en línea el 14-10-2009], vol. 316, páginas 126-130	

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

El objeto de la invención es un procedimiento para la oxidación catalítica de benceno a fenol con peróxido de hidrógeno como oxidante y un sistema catalítico de fórmula  $Tp^xCu(NCCH_3)$ , donde  $Tp^x$  es un ligando hidrotrispirazoliilborato, en una mezcla acetonitrilo/agua.

El documento D01 divulga un método para la preparación de fenol mediante oxidación de benceno con peróxido de hidrógeno en acetonitrilo a temperatura de 30°-80°C y catalizado por un tamiz molecular de tipo AIPO4-5, ZSM-5, VIP-5, y MCM-41 que contiene iones  $Cu^{2+}$ .

El documento D02 divulga un proceso para obtener fenol mediante oxidación de benceno con peróxido de hidrógeno e hidroperóxido de terc-butilo en mezclas acetonitrilo/agua a 25-50°C en el que se emplean complejos mononucleares de Cu(II) con ligandos 2,2'-bipiridina y 1,10-fenantrolina.

El documento D03 divulga el uso de complejos de Cu(II) con ligandos tris(pirazolil)metano funcionalizados con susituyentes hidrofílicos en el carbono metínico  $CuCl_2[HOCH_2C(pz)_3]$  y  $CuCl_2[CH_3SO_2OCH_2C(pz)_3]$  siendo pz=pirazolilo. Estos complejos se utilizan como catalizadores en la oxidación de ciclohexano a ciclohexanona y ciclohexanol con peróxido de hidrógeno en agua o acetonitrilo a temperatura ambiente.

El documento D04 divulga la síntesis de fenol a partir de benceno con un catalizador  $Fe^{3+}/MgO$  con peróxido de hidrógeno en acetonitrilo a 60°C.

No se han encontrado en el estado de la técnica documentos que describan procedimientos de obtención de fenol mediante oxidación de benceno con peróxido de hidrógeno en los que se que utilice un catalizador de tipo  $Tp^xCu(NCCH_3)$ . Tampoco existen indicios que lleven al experto en la materia a concebir el uso de dichos catalizadores en procesos de oxidación de compuestos aromáticos con las características del procedimiento de la invención.

En consecuencia, la invención recogida en las reivindicaciones 1-10 de la solicitud es nueva, se considera que implica actividad inventiva y que tiene aplicación industrial (arts. 6.1 y 8.1 LP/1986).