

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 415 529**

21 Número de solicitud: 201230085

51 Int. Cl.:

C07F 17/00 (2006.01)

C07F 7/18 (2006.01)

C07F 7/21 (2006.01)

C07C 315/02 (2006.01)

B01J 21/06 (2006.01)

B01J 31/22 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

22 Fecha de presentación:

23.01.2012

43 Fecha de publicación de la solicitud:

25.07.2013

Fecha de modificación de las reivindicaciones:

04.10.2013

Fecha de la concesión:

18.03.2014

45 Fecha de publicación de la concesión:

25.03.2014

73 Titular/es:

UNIVERSIDAD DE ALCALÁ (75.0%)
Plaza de San Diego, s/n
28801 Alcalá de Henares (Madrid) ES y
INSTITUTO DE TECNOLOGIA QUIMICA E
BIOLOGICA (25.0%)

72 Inventor/es:

VENTURA SÁNCHEZ-HORNEROS, María;
JIMÉNEZ PINDADO, Gerardo;
CUENCA ÁGREDA, Tomás y
ROYO CANTABRANA, Beatriz

74 Agente/Representante:

GUTIÉRREZ DE MESA, José Antonio

54 Título: **Catalizadores tipo silsesquioxano de titanio para la oxidación de grupos sulfuro a sulfóxido o sulfona**

57 Resumen:

Catalizadores tipo silsesquioxano de titanio para la oxidación de grupos sulfuro. La presente invención consiste en un procedimiento mejorado para la oxidación selectiva de grupos sulfuro a sulfóxido o sulfona. En concreto, se trata de la síntesis compuestos silsesquioxano de titanio (3 y 4) y de las aplicaciones que estos compuestos tienen en la oxidación de moléculas orgánicas con el grupo funcional sulfuro utilizando como oxidante peróxidos como terc-butilhidroperóxido y peróxido de hidrógeno.

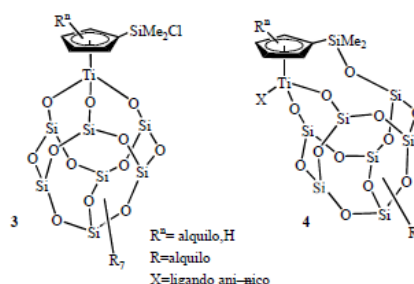


Figura 1

ES 2 415 529 B2

DESCRIPCIÓN

CATALIZADORES TIPO SILSESQUIOXANO DE TITANIO PARA LA OXIDACIÓN DE GRUPOS SULFURO A SULFÓXIDO O SULFONA

- 5 Síntesis de compuestos silsesquioxano de titanio y sus aplicaciones en procesos catalíticos de sulfoxidación de compuestos orgánicos.

SECTOR DE LA TÉCNICA

- La presente invención se encuadra dentro de la química básica en el subsector de la
10 química inorgánica, en concreto dentro del grupo de las reacciones de oxidación de grupos sulfuro a sulfonas o sulfóxido. Clasificación Internacional CNAE-2009:20.5.

ESTADO DE LA TÉCNICA

- Los silsesquioxanos oligoméricos poliédricos completamente condensados (POSS) son
15 unos materiales híbridos inorgánicos-orgánicos únicos de dimensiones nanométricas y con composición química $(\text{RSiO}_{1.5})_n$, que se pueden sintetizar fácilmente mediante la condensación hidrolítica de monómeros organosilícicos trifuncionales RSiX_3 (R = grupo orgánico; X = halógeno o grupo alcóxido). Combinados con metales o no, han sido utilizados para multitud de aplicaciones en catálisis homogénea y como modelos de
20 soportes en catálisis heterogénea. (David B. Cordes, Paul D. Lickiss and Franck Rataboul; *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2081–2173).

- Conviene resaltar sus aplicaciones en procesos de polimerización de olefinas, (Zhang, Y.; Ye, Z. *Chem. Commun.* **2008**, 1178; Kim, K.-M. *Polymer (Korea)* **2006**, *30*, 380) y
25 en procesos de oxidación de olefinas para su transformación en epóxidos (Shuko Sakugawa, Kenji Wada ., Masashi Inoue, *Journal of Catalysis* *275*, **2010**, 280–287; Faveri, G. D. and G. I. a. M. Watkinson, *Chemical Society reviews*, **2011**, *40*, 1722-1760).

- 30 El proceso de oxidación de grupos sulfuro implica la reacción mediante la cual se oxida un grupo sulfuro, de manera suave, a grupos sulfóxido, o de manera más fuerte a sulfona. Para que tenga lugar la transformación debe haber en el medio una fuente de

oxígeno, como los peróxidos. Se pueden usar muchos tipos de peróxidos pero los más usados son el terc-butilhidroperóxido (TBHP) y el peróxido de hidrógeno (H_2O_2). Como consecuencia del proceso catalítico, se generan productos secundarios derivados de estos peróxidos. En concreto, cuando se utiliza TBHP se forma el terc-butanol como subproducto y cuando se usa H_2O_2 se genera agua. De esto se deduce que preferiblemente se usa peróxido de hidrógeno como fuente de oxígeno para reducir los subproductos y para que estos sean respetuosos con el medioambiente. (Wang, Y., M. Wang, et al. *Appl. Organomet. Chem.*, **2011**, 5, 325-330).

10 Otro aspecto a tener en cuenta en este tipo de catálisis es la selectividad del proceso, puesto que se pueden generar dos tipos de compuestos, sulfóxido y sulfona. Dependiendo del uso que se quiera dar se prefiere uno u otro compuesto. Las sulfonas son muy usadas en la industria farmacéutica como principios activos (drapsona para la lepra) y los sulfóxidos como intermedios en procesos de síntesis orgánica.

15

Otra de las aplicaciones más importantes en este tipo de proceso es la desulfuración de fuel-oil. En la patente WO2009120238A1 se describe un proceso mejorado para la eliminación de compuestos de azufre del fuel usando como catalizador bis(poliol)oxotitanio(IV). La patente WO/2002904486 se refiere al mismo proceso, en la que oxidan los tioéteres presentes hasta la sulfona correspondiente, con peróxido de hidrógeno y un silicato metálico como catalizador.

20

No se encuentran ejemplos de silsesquioxanos de titanio en su uso como catalizadores de oxidación de grupos sulfuro.

25

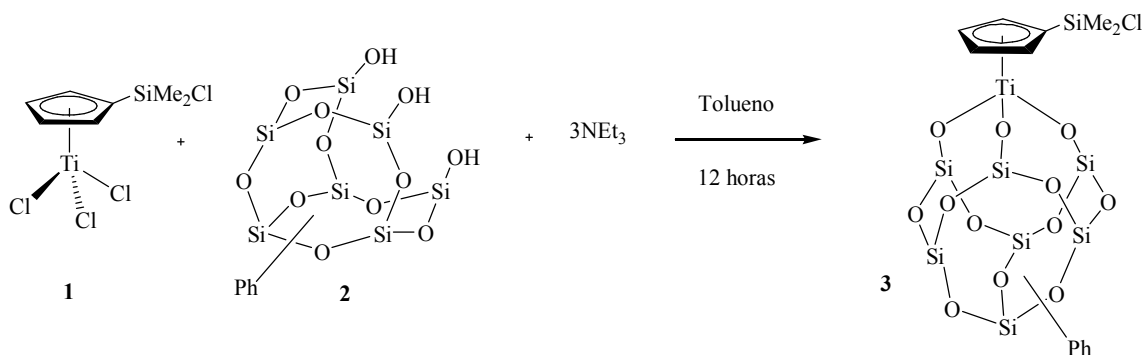
DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

La presente invención trata, de la síntesis de compuestos silsesquioxano de titanio y de su uso en catálisis de oxidación de compuestos orgánicos de azufre utilizando como oxidante terc-butilhidroperóxido y peróxido de hidrógeno.

30

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a la síntesis de los catalizadores. A continuación se describe un ejemplo de síntesis general ampliable a cualquiera de ellos.

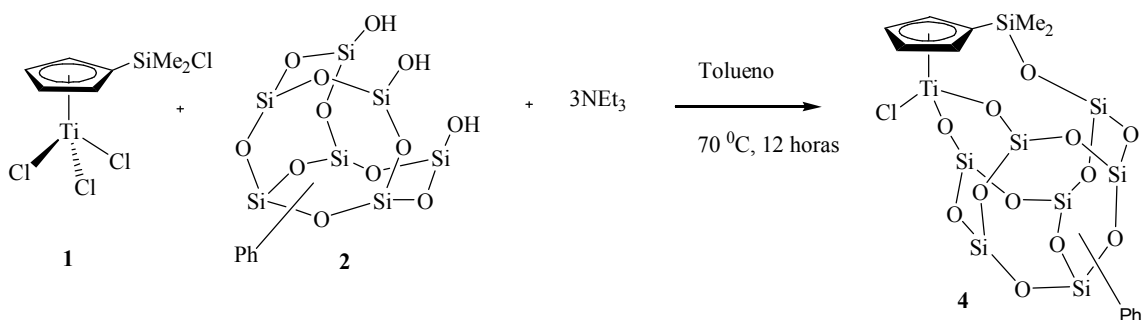
- 5 El procedimiento general que se recoge en el esquema 1, consiste en la reacción del compuesto de titanio 1 con el compuesto silsesquioxano parcialmente condensado 2, en presencia de una base como la trietilamina, todo ello disuelto en un disolvente apolar como tolueno. Al cabo de doce horas de reacción a temperatura ambiente, se obtiene el compuesto 3.



Esquema 1: síntesis del compuesto 3

Cuando esta misma reacción se lleva a cabo a temperatura elevada, 70 °C, durante 72 horas se obtiene cuantitativamente el compuesto 4, tal y como se muestra en el esquema

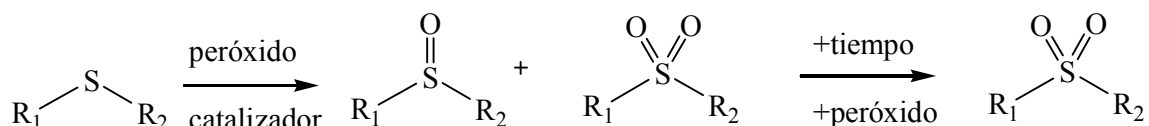
15 2.



Esquema 2: síntesis del compuesto 4

La reacción de síntesis de estos compuestos es imprescindible llevarla a cabo en atmósfera inerte. Una vez sintetizados resultan ser estables frente al oxígeno y la humedad.

La catálisis de oxidación de sulfuros, se lleva a cabo como se muestra en el esquema 3. Se trata de la oxidación del grupo funcional sulfuro al grupo funcional sulfóxido o sulfona, o ambos. Se lleva a cabo en presencia de uno de los catalizadores de titanio que aparece en la figura 1 y de un peróxido, como fuente de oxígeno, que puede ser TBHP o H₂O₂. Se utiliza como disolvente, o bien un medio apolar o aprótico si el peróxido es TBHP, o un medio polar o prótico si el peróxido es H₂O₂. El proceso se lleva a cabo a presión atmosférica y temperatura ambiente. En el supuesto que se obtengan ambos productos de oxidación, al añadir otro equivalente de peróxido, la reacción evoluciona con el tiempo hacia el producto de máxima oxidación, es decir sulfona. Los productos se obtienen con elevado rendimiento y pureza.



Esquema 3: síntesis de sulfóxidos y/o sulfonas

El procedimiento descrito en esta invención muestra las siguientes ventajas, con respecto a los que ya están descritos:

- Los catalizadores son fáciles de sintetizar y en el proceso de síntesis se genera cloruro de trietilamonio, una sal inorgánica inerte, como único subproducto derivado de la misma. Dicha sal es fácilmente desechable por filtración.
- Los catalizadores son resistentes a la degradación en las condiciones de catálisis.
- Los catalizadores de titanio son poco tóxicos. Según la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC), el titanio no es clasificable como elemento cancerígeno para los humanos.
- El procedimiento de catálisis, se puede realizar sin necesidad de atmósfera inerte.
- El procedimiento muestra una mejora en cuanto a la selectividad del proceso, alcanzándose rendimientos del 100% en la obtención del sulfóxido. Por adición posterior, al medio de reacción, de un equivalente más de oxidante se obtienen también rendimientos del 100% en la obtención de sulfona.

- Una vez generado el sulfóxido, el mismo catalizador se puede usar para la síntesis de la sulfona.
 - El oxidante usado, preferiblemente el H₂O₂, es seguro para el medioambiente puesto que el producto secundario generado es agua.
- 5
- Las condiciones de presión y temperatura son fácilmente accesibles.
 - El procedimiento es sencillo, eficiente y barato, puesto que el compuesto que representaría un mayor coste, que es el catalizador, se utiliza en muy baja proporción.

10 DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

En la figura 1 se representan los catalizadores usados en estos procesos. Son catalizadores de titanio en estado de oxidación +4, el estado de oxidación máximo para titanio. Unido al metal se encuentra un anillo de cinco miembros, denominado ciclopentadienilo, en el que se sustituye uno de sus átomos de hidrógeno por un grupo

15 clorodimetilsilicio. El resto de átomos de hidrógeno, puede estar sustituido o no por grupos alquilo. En el compuesto 3, el fragmento silsesquioxano, con sustituyentes alquilo, queda unido por tres enlaces covalentes a través de puentes “oxo” al centro metálico de titanio. Si se trata del compuesto 4, el ligando silsesquioxano está unido por dos enlaces covalentes al centro metálico y un enlace al silicio que actúa de sustituyente

20 en el ciclopentadienilo, también unidos todos por puentes “oxo”.

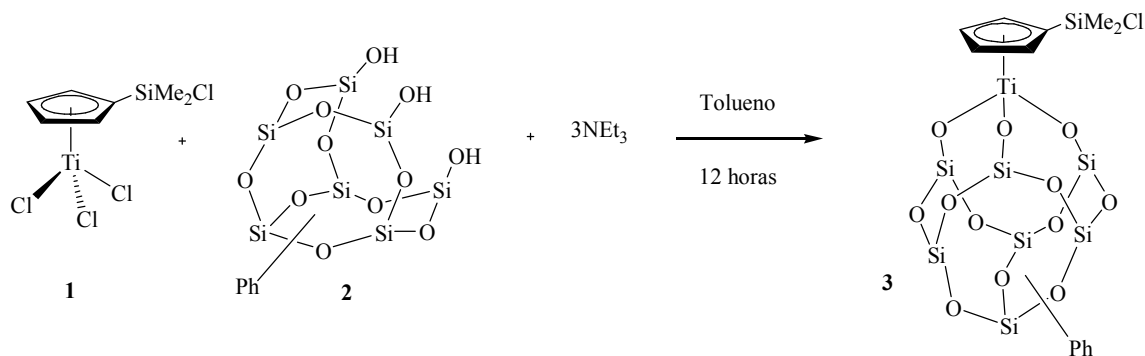
En los esquemas 1, 2 y 3 se muestran los esquemas de síntesis química.

En los esquemas 1 y 2 se recoge un ejemplo de la síntesis de los compuestos 3 y 4, en presencia de tolueno como disolvente y trietilamina como base que impulsa la cinética

25 de la reacción. En ese caso se utiliza como compuesto de partida de titanio el que tiene como sustituyentes hidrógeno en el anillo ciclopentadienilo y como ligando aniónico unido al titanio un cloro. Como silsesquioxano se utiliza el que tiene sustituyentes fenilo.

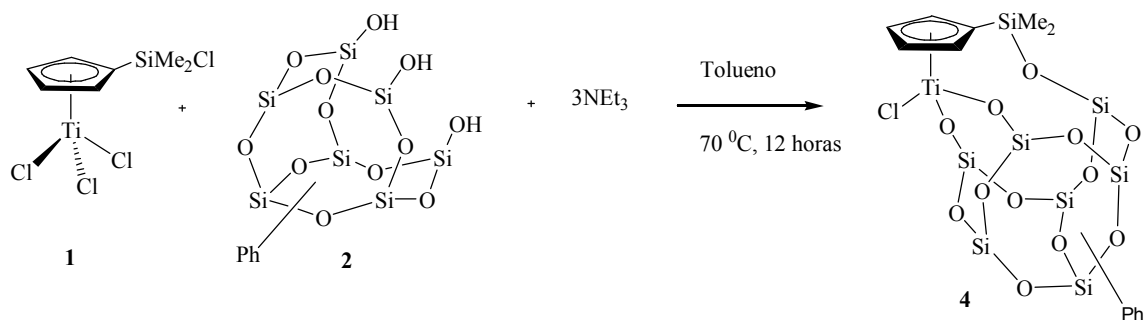
30

Esquema 1



Esquema 2

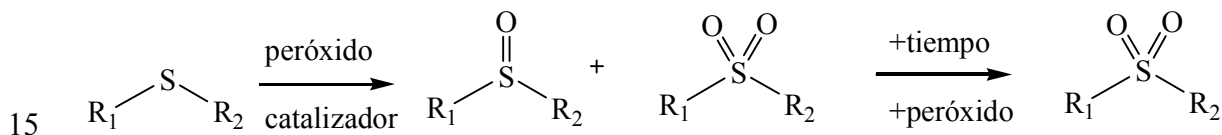
5



En el esquema 3, se muestra el proceso de oxidación de una molécula orgánica con el grupo sulfuro. Esta reacción se lleva a cabo en presencia de los catalizadores 3 y 4, de un peróxido como TBHP o H_2O_2 y de disolvente, apolar o aprótico o polar o prótico. El proceso de oxidación da lugar a un grupo sulfóxido, si el azufre se oxida en dos unidades o un grupo sulfona si el azufre se oxida en cuatro unidades.

10

Esquema 3



MODO DE REALIZACIÓN

A continuación se describe detalladamente la síntesis de los catalizadores y uno de los procesos catalíticos de la invención.

20

- *Síntesis de los catalizadores, compuestos 3 y 4.*

Compuesto 3:

En una ampolla de capacidad 100 mL se añaden el compuesto de titanio [Ti (η^5 -
 5 C₅H₄SiMe₂Cl)Cl₃] (0.3g; 0.96 mmol) y el compuesto tipo silsesquioxano (c-
 C₆H₅)₇Si₇O₉(OH)₃ (0.89g; 0.96 mmol). Se homogeneizan los sólidos hasta que queda
 una mezcla de color amarilla. A continuación a temperatura ambiente, se añade tolueno
 (30 mL) y NEt₃ (0.40 mL; 2.88 mmol) con lo que precipita un sólido. Esta mezcla se
 10 mantiene en agitación a esa temperatura durante doce horas, tras las cuales se filtra para
 eliminar la sal de trietilamonio obteniéndose una disolución marrón. Se evapora el
 disolvente para generar así un sólido parduzco. Este sólido se extrae con tolueno (5 x
 15 mL) precipitando los restos de sal de trietilamonio. La disolución resultante se
 evapora para obtener un sólido final que se lava con hexano (2 x 15 mL) aislando así un
 sólido puro de color marrón claro caracterizado como el compuesto 3, [{{{(c-
 15 C₆H₅)₇Si₇O₁₂)(η^5 -C₅H₄SiMe₂Cl)} Ti] (0.96 g; 0.85 mmol). (Rendimiento = 89%).

Compuesto 4:

En una ampolla de capacidad 100 mL se añaden el compuesto de titanio [Ti (η^5 -
 C₅H₄SiMe₂Cl)Cl₃] (0.3g; 0.96 mmol) y el compuesto tipo silsesquioxano (c-
 20 C₆H₅)₇Si₇O₉(OH)₃ (0.89g; 0.96 mmol). Se homogeneizan los sólidos hasta que quede
 una mezcla de color amarilla. A continuación a temperatura ambiente, se añade tolueno
 (30 mL) y a 77 °C se añade NEt₃ (0.40 mL; 2.88 mmol) con lo que precipita un sólido.
 Esta mezcla se mantiene en agitación a esa temperatura durante tres días, tras los cuales
 se filtra para eliminar la sal de trietilamonio quedando una disolución marrón. Se
 25 evapora el disolvente obteniendo así un sólido amarillento. Este sólido se extrae con
 tolueno (5 x 15 mL) precipitando los restos de sal de trietilamonio. La disolución
 resultante se evapora para obtener un sólido final que se lava con hexano (2 x 15 mL)
 aislando así un sólido de color amarillo caracterizado como el compuesto 4, [{{{(c-
 C₆H₅)₇Si₇O₁₂)(η^5 -C₅H₄SiMe₂)} TiCl] (1.1 g; 0.95 mmol). (Rendimiento = 99%).

30

- *Oxidación de metilfenilsulfuro.*

La cantidad de catalizador usado puede variar desde 1 a 0.5% mol con respecto al sustrato, aunque preferiblemente se usa 1%.

La cantidad de peróxido puede variar entre 1 y 2 equivalentes del mismo, con respecto
5 al sustrato, aunque preferiblemente se usan 1.5 equivalentes.

Se realiza a temperatura ambiente, es decir, a 25 °C.

Se realiza en tubo de resonancia magnética nuclear, utilizando cantidades mínimas del
10 orden de mmol y mg. A nivel preparativo la catálisis también resulta igual de eficaz.

Cuando se obtienen mezclas de sulfóxido/sulfona al añadir 1 equivalente adicional de peróxido se obtiene cuantitativamente el producto sulfona.

Catálisis:

15 En un tubo de teflón de resonancia magnética nuclear se añaden 1.99 mg ($1.76 \cdot 10^{-3}$ mmol) del catalizador 3 disueltos en 0.3 mL de acetonitrilo deuterado. Se le añaden en este orden 20.7 μ L del sustrato metilfenilsulfuro, 2 μ L de tioanisol (estándar para la medición por resonancia magnética nuclear que no interfiere en el curso de la reacción) y 26.9 μ L de H₂O₂/H₂O al 30% v/v. La reacción se mantiene a temperatura ambiente
20 durante 60 minutos, tras los cuales se obtiene un rendimiento del 100% con respecto al sulfóxido.

A nivel preparativo se realiza de la siguiente forma:

En un vial provisto con agitador magnético, se añaden en el siguiente orden, 20 mg
25 (0.018 mmol) del catalizador 3 que se disuelven en 3 mL de diclorometano, 206.8 μ L del sustrato metilfenilsulfuro, 20 μ L de tioanisol (para poder comprobar, por resonancia magnética nuclear, que el sustrato ha reaccionado completamente) y 80.9 μ L de H₂O₂/H₂O al 30% v/v. La reacción se mantiene a temperatura ambiente durante 60 minutos. Por extracción con tolueno (3 x 5 mL) se consigue separar el sulfóxido de la
30 mezcla de reacción. Se obtiene un rendimiento del 100% con respecto al sulfóxido.

En la siguiente tabla se muestran los tiempos de reacción, el catalizador usado y los rendimientos sulfóxido/sulfona, además del oxidante utilizado y los equivalentes del mismo.

| Entrada | % catalizador | Peróxido | tiempo (min) | Rendimiento Total % | Rendimiento Sulfóxido % | Rendimiento Sulfona % |
|---------|---------------|----------|--------------|---------------------|-------------------------|-----------------------|
| 1 | 0.5% cat. 3 | 1 TBHP | 20 | 75 | 100 | 0 |
| 2 | 1% cat3 | 2 TBHP | 20 | 94 | 97 | 3 |
| 3 | 1% cat3 | 1 TBHP | 80 | 75 | 100 | 0 |
| 4 | 1% cat3 | 1.3 TBHP | 120 | 84 | 98 | 2 |
| 5 | 1% cat3 | 1.5 TBHP | 120 | 90 | 100 | 0 |
| 6 | 0.5% cat3 | 1 H2O2 | 360 | 70 | 84 | 16 |
| 7 | 1% cat3 | 1.5 H2O2 | 60 | 100 | 100 | 0 |
| 8 | 1% cat4 | 1.5 TBHP | 60 | 81 | 100 | 0 |
| 9 | 1% cat4 | 1.5 H2O2 | 10 | 100 | 89 | 11 |
| 10 | 1% cat4 | 1 H2O2 | 75 | 62 | 91 | 9 |

5

APLICACIÓN INDUSTRIAL

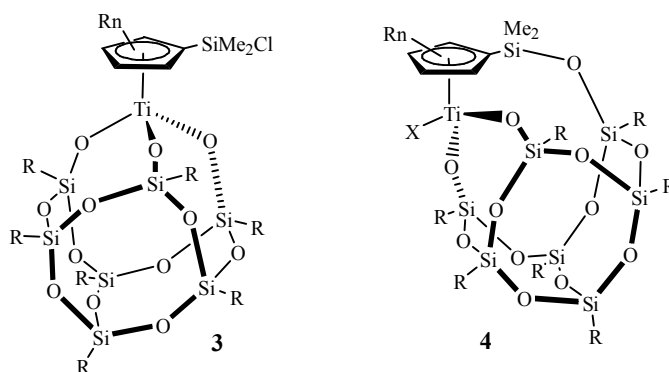
En cuanto al sector industrial, los beneficios derivados de esta patente encontrarían aplicabilidad en la industria farmacéutica, la industria de la preparación de fertilizantes y productos para el tratamiento de problemas medioambientales, y la industria petroquímica.

10

REIVINDICACIONES

1. Uso de los compuestos de fórmula 3 y 4 como catalizadores en el proceso de oxidación de grupos sulfuro a sulfóxido y/o sulfona.

5

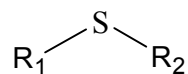


2. Procedimiento de oxidación de un grupo sulfuro a sulfóxido y/o sulfona caracterizado porque comprende llevar a cabo la oxidación del sulfuro en un tubo de resonancia magnética nuclear (con tapón de teflón) o en un vial, con un oxidante que es el compuesto terc-butilhidroperóxido y el compuesto peróxido de hidrógeno y un catalizador que consiste en un compuesto de titanio de fórmula 3 y 4.

10

3. Procedimiento, según la reivindicación 2, caracterizado porque el producto que se oxida es un sulfuro de fórmula :

15



Donde R₁ y R₂ pueden ser grupos alquilo o arilo.

20

4. Procedimiento de oxidación, según la reivindicación 2, caracterizado porque las cantidades a usar de los catalizadores varían entre el 0.5 y el 1%.

25

5. Procedimiento de oxidación, según la reivindicación 2, caracterizado porque las cantidades a usar de terc-butilhidroperóxido y peróxido de hidrógeno varían entre 1 y 2 equivalentes.

6. Procedimiento de oxidación, según la reivindicación 2, caracterizado por el uso de disolventes apolares o apróticos, con TBHP y polares o próticos con H₂O₂.
- 5 7. Procedimiento de oxidación, según la reivindicación 2, caracterizado porque la temperatura de catálisis, es temperatura ambiente.
8. Procedimiento de oxidación, según la reivindicación 2, caracterizado porque al obtener la mezcla de compuestos de oxidación y añadir otro equivalente de peróxido se obtiene cuantitativamente el compuesto sulfona.

10

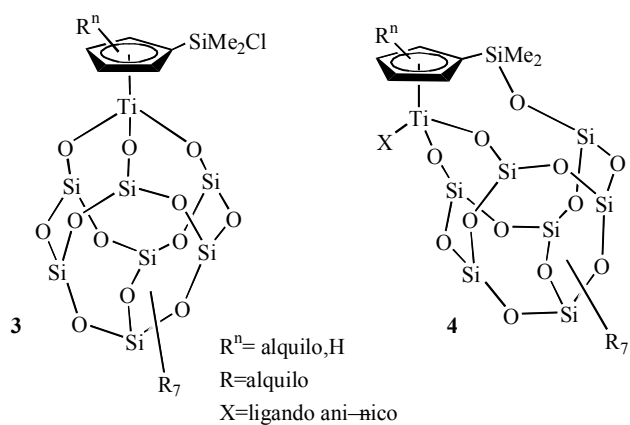
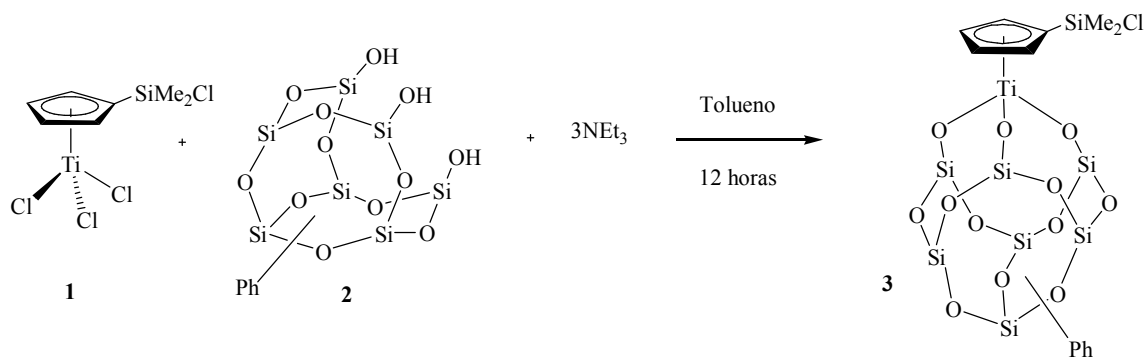
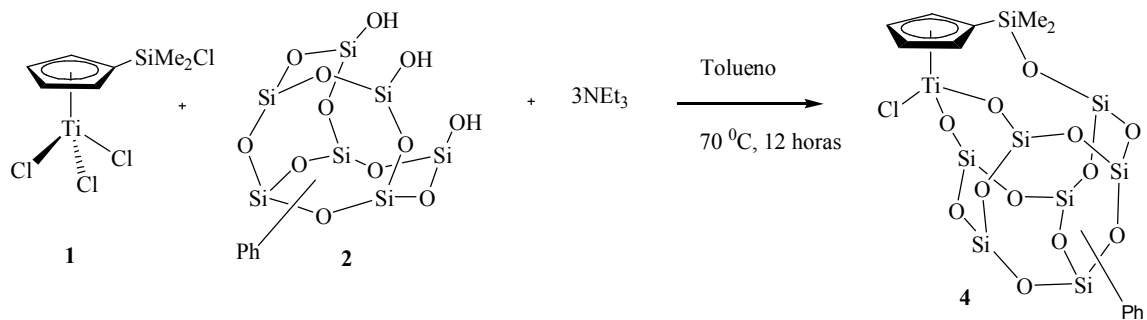


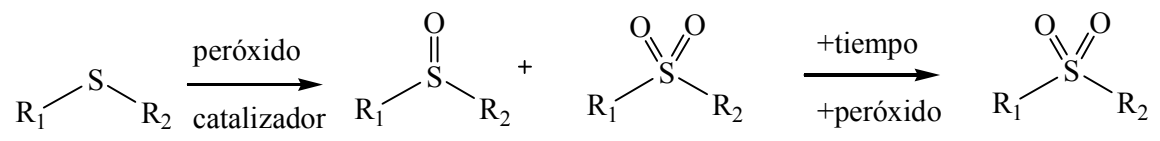
Figura 1



Esquema 1



Esquema 2

**Esquema 3**



②① N.º solicitud: 201230085

②② Fecha de presentación de la solicitud: 23.01.2012

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 |
|-----------|--|----------------------------|
| X | US 6127557 A1 (R. A. VAN SANTEN et al.) 03.10.2000, columna 1, línea 43 – columna 2, línea 39; columna 4, líneas 37-66, ejemplo 2; reivindicaciones 1,10. | 1,3 |
| X | I. E. BUYS et al., "Models of surface-confined metallocene derivatives", Journal of Molecular Catalysis, 1994, vol. 86, nº 1-3, páginas 309-318, ver páginas 310-311. | 1,3 |
| X | C. GARCIA et al., "Monocyclopentadienyl(niobium) compounds with imido and silsesquioxane ligands: Synthetic, structural and reactivity sites", European Journal of Inorganic Chemistry, 2009, vol. 29-30, páginas 4401-4415, ver Esquemas 4 y 5 y página 4410. | 1-3 |
| A | T. GIOVENZANA et al., "Synthesis and catalytic activity of titanium silsesquioxane frameworks as models of titanium active surface sites of controlled nuclearity", Organometallics, 2010, vol. 29, páginas 6687-6694, ver Figura 2. | 1-11 |
| A | K. WADA et al., "Synthesis and catalytic activity of group 4 metallocene containing silsesquioxanes bearing functionalized silyl groups", Organometallics, 2004, vol. 23, páginas 5824-5832, ver Esquema 1, compuestos 2b-d. | 1-11 |
| A | M. VENTURA et al., "Synthesis and structural characterization of novel tetranuclear organotitanoxane derivatives", Dalton Transactions, 2011, vol. 40, páginas 5728-5733. | 1-11 |

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
30.01.2013

Examinador
E. Dávila Muro

Página
1/5

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C07F17/00 (2006.01)

C07F7/18 (2006.01)

C07F7/21 (2006.01)

C07C315/02 (2006.01)

B01J21/06 (2006.01)

B01J31/22 (2006.01)

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

C07F, 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, WPI, XPESP, NLP, REGISTRY, CAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 30.01.2013

Declaración

| | | |
|---|-----------------------|-----------|
| Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986) | Reivindicaciones 4-11 | SI |
| | Reivindicaciones 1,3 | NO |
| Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986) | Reivindicaciones 4-11 | SI |
| | Reivindicaciones 1-3 | NO |

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

Base de la Opinión.-

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

1. Documentos considerados.-

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

| Documento | Número Publicación o Identificación | Fecha Publicación |
|-----------|--|-------------------|
| D01 | US 6127557 A1 | 03.10.2000 |
| D02 | I. E. BUYS et al., J. Mol. Catal., 1994, vol. 86, nº 1-3, pp. 309-318 | |
| D03 | C. GARCIA et al., Eur.J. Inorg. Chem., 2009, vol. 29-30, pp. 4401-4415 | |
| D04 | T. GIOVENZANA et al., Organometallics, 2010, vol. 29, pp. 6687-6694 | |
| D05 | K. WADA et al., Organometallics, 2004, vol. 23, pp. 5824-5832 | |

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

La invención se refiere a los compuestos silsesquioxanos de Ti de fórmulas 3 y 4, así como su preparación y aplicación en procesos catalíticos de oxidación de compuestos con grupos sulfuro a sulfóxido y/o sulfona.

El documento D01 divulga unos complejos metálicos de silsesquioxanos de fórmula general II que se preparan por reacción de silsesquioxanos parcialmente condensados con compuestos de metales de los grupos 4 a 7 de la Tabla periódica, preferentemente Ti, V, Zr, en un disolvente orgánico, preferentemente hidrocarburos aromáticos alquilados, y opcionalmente en presencia de una base (ver columna 1, línea 43 a columna 2, línea 39). Estos complejos metálicos se utilizan como catalizadores para la oxidación de hidrocarburos insaturados o alcoholes en medio acuoso. En concreto, en D01 se divulga la síntesis del compuesto $Ti(\eta^5-C_5H_3(SiMe_3)_2-1,3)((c-C_5H_9)_7Si_7O_{12})$ que se obtiene por reacción del compuesto de titanio $TiCl_3(\eta^5-C_5H_3(SiMe_3)_2-1,3)$ con el silsesquioxano parcialmente condensado $(c-C_5H_9)_7Si_7O_9(OH)_3$ en tolueno en presencia de piridina y a temperatura ambiente (ver columna 7, ejemplo 2, reivindicaciones 1,10). El compuesto $Ti(\eta^5-C_5H_3(SiMe_3)_2-1,3)((c-C_5H_9)_7Si_7O_{12})$ es estructuralmente idéntico al compuesto de fórmula 3 de la invención y se obtiene por el mismo procedimiento.

El documento D02 divulga la reacción entre silsesquioxanos parcialmente condensados $(c-C_6H_{11})_7Si_7O_9(OH)_3$ con compuestos metálicos de tipo $M(C_5H_5)_2Cl_2$ (siendo $M=Ti,Zr,Hf$) y $Ti(C_5H_5)_2Cl_3$, obteniéndose los complejos metálicos de fórmulas III y V en los que el fragmento $Ti(C_5H_5)$ está coordinado con la estructura de silsesquioxano. Como en el caso anterior, el compuesto III (ver página 311) es idéntico al compuesto de fórmula 3 de la invención.

El documento D03 divulga unos complejos metálicos de Nb con ligandos monociclopentadienilo y silsesquioxanos entre los que hay que destacar los compuestos 12 y 10 (ver Esquema 4) cuya estructura es casi idéntica a los compuestos de fórmulas 3 y 4 de la invención aunque en este caso el metal es Nb en lugar de Ti. Según el documento D03, el compuesto 10 se formaría por alcoholisis de los enlaces Nb-Cl dando la estructura A, análoga al compuesto 3 de la invención con el anillo ciclopentadienilo unido al metal, o la estructura B, análoga al compuesto 4 de la invención en la que el anillo ciclopentadienilo está unido al fragmento silsesquioxano a través de un átomo de Si de los sustituyentes sililo (ver Esquema 5 y página 4410).

Aunque no se ha encontrado divulgado en el estado de la técnica anterior el compuesto de fórmula 4 de la invención, a la vista de lo descrito en el documento D03 los complejos de Ti con el ciclopentadienilo unido al fragmento silsesquioxano serían una mera variación estructural de los mismos, sobre todo teniendo en cuenta que los análogos de Nb se obtienen por un procedimiento muy similar al de la invención.

Las características de las reivindicaciones 1-3 ya son conocidas a partir de lo que divulgan los documentos D01-D03. Por lo tanto, estas reivindicaciones no se considera nuevas ni con actividad inventiva a la vista del estado de la técnica conocido (artículos 6.1 y 8.1 LP 11/1986).

El documento D04 divulga la síntesis y actividad catalítica de complejos de titanio que incorporan silsesquioxanos parcialmente condensados que se utilizan como catalizadores en procesos de epoxidación de ciclohexeno con hidroperóxido de terc-butilo. Entre los complejos descritos destacan los compuestos $Cy_6Si_6O_{12}Ti_2(Cp)_2$ y $Cy_6Si_6O_{12}Ti_2(Cp)(OH)$ (ver Figura 2) similares estructuralmente a los compuestos 3 y 4 de la invención pero con dos átomos de Ti o con un grupo OH libre no enlazado al metal.

El documento D05 divulga la síntesis y actividad catalítica de metalocenos de metales del grupo 4 que incorporan silsesquioxanos parcialmente condensados y funcionalizados con grupos sililo, y que también se utilizan como catalizadores en la epoxidación de ciclohexeno con hidroperóxido de terc-butilo. Entre los complejos descritos destacan los compuestos 2b-d (ver Esquema 1) similares estructuralmente a los compuestos 3 y 4 de la invención pero con dos grupos ciclopentadienilo en el átomo de Ti o con un grupo OH sililado no enlazado al metal.

No se han encontrado en el estado de la técnica documentos que recojan el uso de complejos metálicos de titanio de fórmulas estructurales 3 y 4 como catalizadores en procesos de oxidación de grupos sulfuro a sulfóxido y /o sulfona. En consecuencia, la invención recogida en las reivindicaciones 4-11 se considera nueva, que implica actividad inventiva y con aplicación industrial (arts. 6.1 y 8.1 LP/1986).