

OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA



(11) N.º de publicación: **ES 2 094 092**  
(21) Número de solicitud: **9401976**  
(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **C07F 9/50**

(12)

## SOLICITUD DE PATENTE

A1

(22) Fecha de presentación: **14.09.94**

(71) Solicitante/s:  
**Universitat Autònoma de Barcelona  
Bellaterra, Barcelona, ES**

(43) Fecha de publicación de la solicitud: **01.01.97**

(72) Inventor/es: **Suades, Juan;  
Esteve, Valls y  
René, Mathieu**

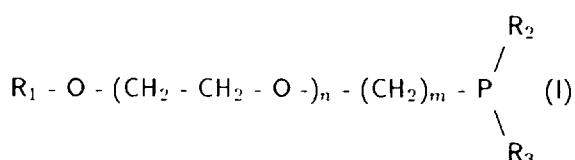
(43) Fecha de publicación del folleto de la solicitud:  
**01.01.97**

(74) Agente: **Ponti Sales, Adelaida**

(54) Título: **Ligados para la formación de catalizadores ambifílicos y método para su obtención.**

(57) Resumen:

Ligandos para la formación de catalizadores ambifílicos y método para su obtención.  
Comprenden una parte hidrofóbica, una parte hidrofílica y un grupo donador o fosfina, y que tienen la fórmula general I:



en la cual:

R<sub>1</sub> puede ser una cadena —<O>— C<sub>x</sub>H<sub>2x+1</sub>

C<sub>x</sub>H<sub>2x+1</sub> o una cadena -C<sub>x</sub>H<sub>2x+1</sub> con un valor de x comprendido entre 5 y 20.

R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> pueden ser un grupo alquilo o arilo, n tiene un valor comprendido entre 1 y 99, y m tiene un valor comprendido entre 1 y 5.

El método que comprende una primera etapa de síntesis de los productos clorados y una segunda etapa de síntesis de fosfinas se caracteriza por el hecho de que el producto de partida es un tensioactivo no iónico de fácil acceso.

**ES 2 094 092 A1**

## DESCRIPCION

Ligandos para la formación de catalizadores ambifílicos y método para su obtención.

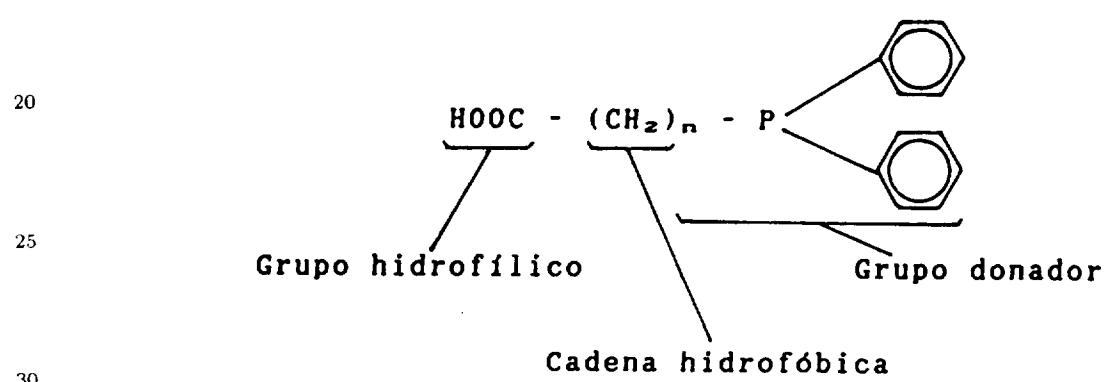
5 La presente invención se refiere a ligandos que permiten generar nuevos catalizadores mediante la formación de complejos metálicos con metales de transición. Se trata de ligandos del tipo que comprenden una parte hidrofóbica, una parte hidrofílica y un grupo donador o fosfina.

La invención también se refiere a un método para la obtención de estos ligandos.

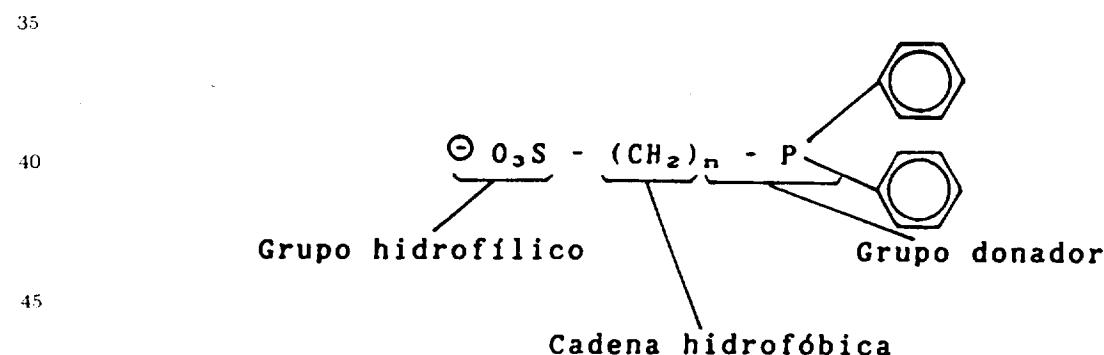
10 **Antecedentes de la invención**

Son conocidos diferentes documentos que se refieren a ligandos del tipo descrito.

15 Por ejemplo la patente americana US 4 415 500 se refiere a un ligando de fórmula general:



La patente de la república democrática alemana DD-A1-259 194 se refiere a un ligando de fórmula general:

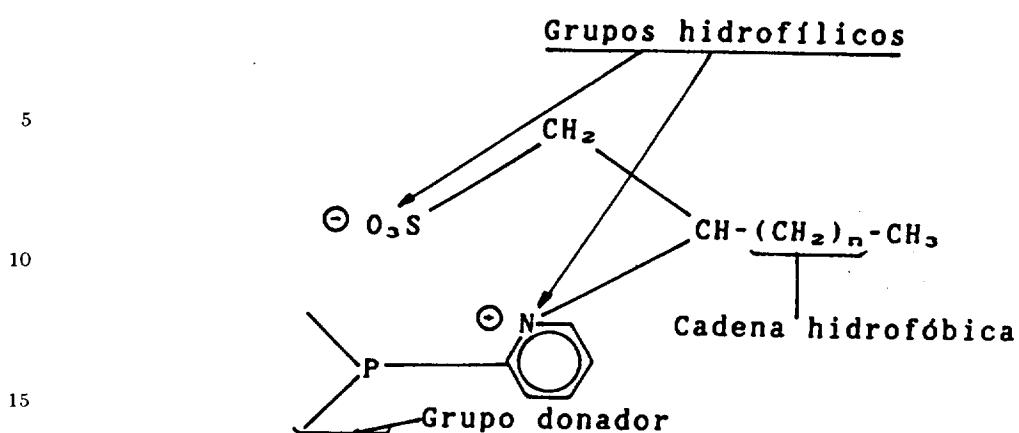


50 El trabajo publicado en la revista Journal of Molecular Catalysis, 66 (1991) 143-154 se refiere a un ligando de fórmula general:

(La Fórmula pasa a la página siguiente)

55

60

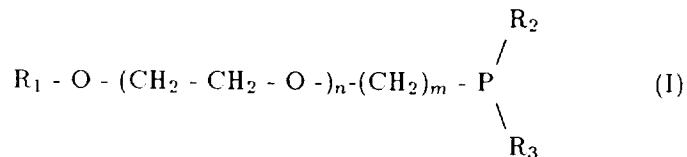


Todos estos documentos se refieren a ligandos ambifílicos formados por una cadena hidrofóbica y uno o dos grupos hidrofílicos. En todos estos casos, el carácter hidrofóbico/hidrofílico tan sólo puede ser  
20 modificado cambiando la longitud de la cadena hidrofóbica.

#### Descripción de la invención

La invención se refiere a ligandos ambifílicos que permiten generar nuevos catalizadores modulando su carácter hidrofóbico/hidrofílico.  
25

Los ligandos de la invención tienen la fórmula general I:



35 en la cual:

R<sub>1</sub> puede ser una cadena — $\langle \text{O} \rangle$ — C<sub>x</sub>H<sub>2x+1</sub> o una cadena -C<sub>x</sub>H<sub>2x+1</sub> con un valor de x comprendido  
40 entre 5 y 20,

R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> pueden ser un grupo alquil o aril,

n tiene un valor comprendido entre 1 y 99, y

45 m tiene un valor comprendido entre 1 y 5.

Con los ligandos de la presente invención, se puede modular la longitud de las cadenas hidrofóbicas y también la de las cadenas hidrofílicas. Esta diferencia permite aumentar las posibilidades de modulación de las propiedades de los ligandos con respecto a sus aplicaciones en catálisis.  
50

Los ligandos de la invención permiten modular el campo de aplicación escogiendo las cadenas hidrofílicas e hidrofóbicas más adecuadas y así poder optimizar un determinado proceso catalítico.

55 La invención también se refiere a un método para la obtención de ligandos de fórmula general I que comprende una primera etapa de síntesis de los productos clorados y una segunda etapa de síntesis de fosfinas, caracterizado por el hecho de que el producto de partida es un tensioactivo no iónico de fácil acceso.

60 Los tensioactivos no iónicos pueden ser, por ejemplo, alguno de los pertenecientes al grupo IGEPAL<sup>R</sup>.

### *Método experimental*

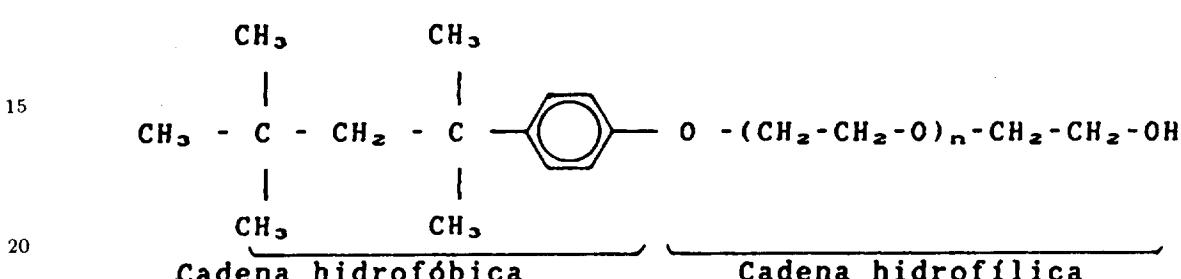
Como producto de partida se han utilizado tensioactivos no iónicos IGEPAL<sup>R</sup> de dos tipos de diferentes:

## **5 1) IGEPAL<sup>R</sup>:**

CA-210 n=1

CA-520 n=4

CA-720 n=11

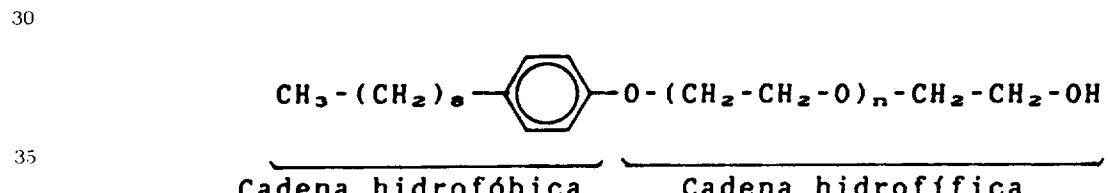


### 25 2) IGEPAL<sup>R</sup>:

CO-210 n=1

CO-520 n=4

CO-720 n=11



El método de la invención es válido para la síntesis de los productos descritos, y consiste en una  
40 síntesis en dos etapas:

### 1) Síntesis de los productos clorados

Se disolvieron 29,4 g de IGEAPL CA210 en 100 ml de  $\text{CCl}_4$  y sobre esta disolución se añadieron 34,1 g (0,13 moles) de  $\text{PPh}_3$ . A continuación se calentó a reflujo la mezcla de reacción. Una vez transcurridos aproximadamente 10 minutos desde el inicio del reflujo apareció repentinamente un precipitado sólido de color blanco ( $\text{P}(\text{O})\text{Ph}_3$ ). Después de estar refluxando aproximadamente una hora se dejó de calentar y se permitió que la mezcla alcanzara la temperatura ambiente. A continuación se añadió 100 ml de hexano para acabar de precipitar el óxido de trifenilfosina y también el exceso de  $\text{PPh}_3$ . Se dejó reposar para que acabara de precipitar y se filtró. Se limpió el sólido con unos 50 ml de hexano. Finalmente, se evaporó el filtrado de manera que se obtuvo  $(\text{C}_8\text{H}_{17})\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  en forma de aceite prácticamente incoloro. Masa obtenida: 31,7 g.

Las síntesis con los otros compuestos se efectuaron con el mismo procedimiento. Con las cantidades 55 descriptas se obtuvieron los siguientes resultados:

60	IGEPAL CA 520:	42.7 g
	PPh <sub>3</sub>	34.1 g
	CCl <sub>4</sub>	90 ml
	Rendimiento:	44.5 g

# ES 2 094 092 A1

	IGEPAL CA 720:	29,4 g
5	PPh <sub>3</sub> :	13,6 g
	CCl <sub>4</sub> :	90 ml
	Rendimiento:	31,1 g
	IGEPAL CO210:	31,7 g
10	PPh <sub>3</sub> :	34,1 g
	CCl <sub>4</sub> :	90 ml
	Rendimiento:	33,5 g
	IGEPAL CO520:	20,0 g
15	PPh <sub>3</sub> :	16,0 g
	CCl <sub>4</sub> :	90 ml
	Rendimiento:	18,7 g
	IGEPAL CO720:	26,0 g
20	PPh <sub>3</sub> :	15,0 g
	CCl <sub>4</sub> :	90 ml
	Rendimiento:	23,2 g

25 2) *Síntesis de las fosfinas*

Trabajando en atmósfera inerte se preparó una solución de disifenilfosfuro de litio, añadiendo gota a gota 80 ml de butilitio 1.6M (0.11 moles) a una solución de 18.6 g de HPPH<sub>2</sub> (0.1 moles) en 100 ml de éter etílico a 0°C. La adición duró 30 min. Se dejó agitando durante 30 minutos más. A continuación se adicionó 30 gota a gota la solución obtenida sobre una disolución de 31,7 g de (C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl en 100 ml de éter dietílico refrigerada en un baño de agua/hielo, se dejó agitando unos minutos en el baño de hielo, después dejó durante unos minutos a temperatura ambiente, y seguidamente se reflujo durante 3 h. Una vez fría la mezcla de reacción, se hidrolizó el exceso de BuLi o bien de LiPPh<sub>2</sub> que pudiera quedar adicionando gota a gota 2 ó 3 ml de etanol y finalmente 2 ó 3 ml de agua. Se eliminó el éter dietílico y el etanol por evaporación, se añadio 70 ml de agua y se hicieron tres extracciones con 35 60 ml de hexano. Se secó el conjunto de la fase orgánica con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, se filtró y se evaporó a sequedad. Una vez evaporado el solvente, se obtuvo el producto en forma de aceite, al cual se añadieron 100 ml de etanol y se agitó. Rápidamente apareció un precipitado blanco de (C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> que se filtró y se lavó con etanol frío. Masa obtenida: 29.3 g.

40 Las síntesis con los otros compuestos se efectuaron con el mismo procedimiento. Con las cantidades descritas se obtuvieron los siguientes resultados (A diferencia del caso anterior, en que el producto es sólido, en estas reacciones el producto se obtiene en forma de líquido viscoso):

	CA520Cl:	44,5 g en 100 ml de Et <sub>2</sub> O
45	HPPH <sub>2</sub> :	19,1 g (0,10 moles) en 10 ml de Et <sub>2</sub> O
	BuLi 1.6M:	69 ml (0,11 moles)
	Masa obtenida:	55,8 g
	CA720Cl:	31,1 g en 100 ml de Et <sub>2</sub> O
50	HPPH <sub>2</sub> :	7,7 g (0,04 moles) en 100 ml de Et <sub>2</sub> O
	BuLi 1.6M:	32 ml (0,05 moles)
	Masa obtenida:	34,0 g
	CO210Cl:	33,5 g en 100 ml de Et <sub>2</sub> O
55	HPPH <sub>2</sub> :	19,1 g (0,10 moles) en 100 ml de Et <sub>2</sub> O
	BuLi 1.6M:	75 ml (0,12 moles)
	Masa obtenida:	44,9 g

CO520Cl: 18,7 g en 100 ml de Et<sub>2</sub>O  
 HPPh<sub>2</sub>: 7,5 g (0,04 moles) en 80 ml de Et<sub>2</sub>O  
 BuLi 1,6M: 28 ml (0,04 moles)  
 Masa obtenida: 22,4 g

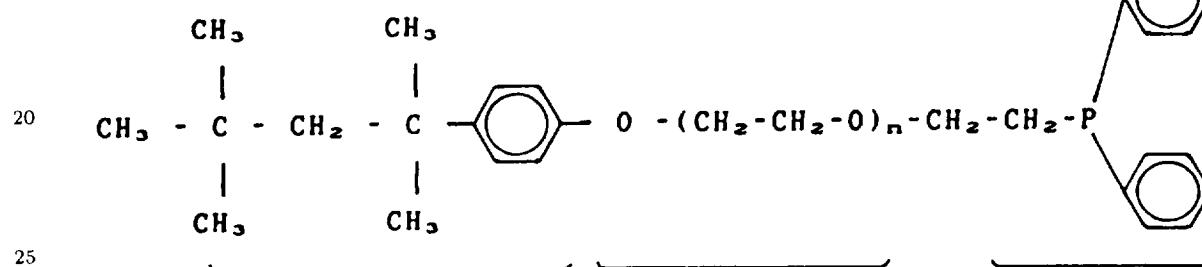
5

CO720Cl: 23,2 g en 100 ml de Et<sub>2</sub>O  
 HPPh<sub>2</sub>: 5,6 g (0,03 moles) en 100 ml de Et<sub>2</sub>O  
 BuLi 1,6M: 21 ml (0,03 moles)  
 Masa obtenida: 24,3 g

10

Las fórmulas estructurales de los productos preparados son la siguientes:

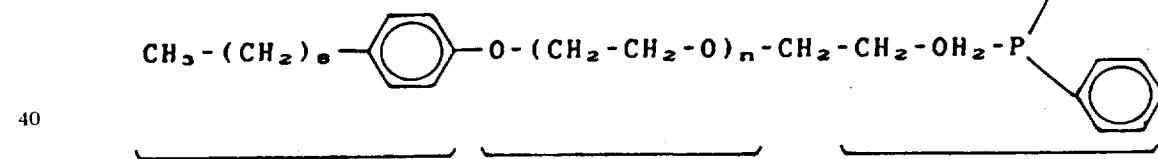
15



25

30 siendo n = 1, 4, 11

35

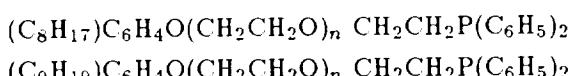


40

45 siendo n = 1, 4, 11

Las fórmulas estequiométricas son:

50



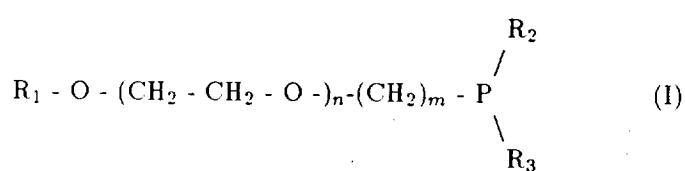
siendo n = 1, 4, 11

55

60

## REIVINDICACIONES

1. Ligandos para la formación de catalizadores, que comprenden una parte hidrofóbica, una parte hidrofílica y un grupo donador o fosfina, y que tienen la fórmula general I:



en la cual:

15       $R_1$  puede ser una cadena —  —  $C_xH_{2x+1}$  o una cadena  $-C_xH_{2x+1}$  con un valor de  $x$  comprendido entre 5 y 20,

20       $R_2$  y  $R_3$  pueden ser un grupo alquilo o arilo,

$n$  tiene un valor comprendido entre 1 y 99, y

$m$  tiene un valor comprendido entre 1 y 5.

25      2. Método para la obtención de ligandos de fórmula general I que comprende una primera etapa de síntesis de los productos clorados y una segunda etapa de síntesis de fosfinas, **caracterizado** por el hecho de que el producto de partida es un tensioactivo no iónico de fácil acceso.

30

35

40

45

50

55

60



OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA

(11) ES 2 094 092

(21) N.º solicitud: 9401976

(22) Fecha de presentación de la solicitud: 14.09.94

(32) Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: C07F 9/50

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	WO-9418211-A (EASTMAN CHEMICAL COMPANY) 18.08.94	
A	EP-254277-A (UNION CARBIDE CORPORATION) 21.07.87	
A	EP-196742-A (STAUFFER CHEMICAL COMPANY) 08.10.86	
A	US-4399312-A (RUSSELL et al.) 16.08.83	

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

O: referido a divulgación no escrita

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

A: refleja el estado de la técnica

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 25.11.96	Examinador N. Vera Gutiérrez	Página 1/1
--	---------------------------------	---------------