

OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: 2 117 937
(21) Número de solicitud: 9501893
(51) Int. Cl. 6: C07F 9/50

(12)

SOLICITUD DE PATENTE

A1

(22) Fecha de presentación: 02.10.95

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

(43) Fecha de publicación de la solicitud: 16.08.98

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

(43) Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
16.08.98

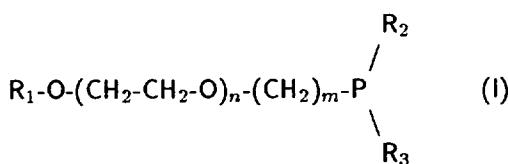
(74) Agente: **Ponti Sales, Adelaida**

(54) Título: Ligandos tensioactivos y método para su obtención.

(57) Resumen:

Ligandos tensioactivos y método para su obtención. Los ligandos tensioactivos comprenden una parte hidrofóbica, una cadena políeter, un grupo hidrofílico y un grupo donador o fosfina, y tienen la fórmula general I;

Los ligandos de fórmula general I se pueden utilizar en un gran número de aplicaciones, por ejemplo como componentes para obtener catalizadores tensioactivos en muchos procesos de catálisis homogénea y microheterogénea.



en la cual:

R₁ puede ser una cadena (C₆H₄)C_xH_{2x+1} o una cadena C_xH_{2x+1} con un valor de x comprendido entre 5 y 20.

R₂ puede ser un grupo C_yH_{2y}SO₃A, C_yH_{2y}N(C_mH_{2m+1})₃B, C₆H₄SO₃A, C₆H₄N(C_mH_{2m+1})₃B donde el valor de y puede estar comprendido entre 1 y 10 (A=contracción; B=contraanión).

R₃ puede ser un grupo alquilo C_xH_{2x+1}, un grupo arilo parcial o totalmente sustituido o el grupo R₁-O-(CH₂-CH₂-O)_n-(CH₂)_m-PR₂-(CH₂)_m.

n tiene un valor comprendido entre 1 y 99, y m tiene un valor comprendido entre 1 y 5.

El método comprende una primera síntesis de los productos clorados y una segunda síntesis de fosfinas.

ES 2 117 937 A1

DESCRIPCION

Ligandos tensioactivos y método para su obtención.

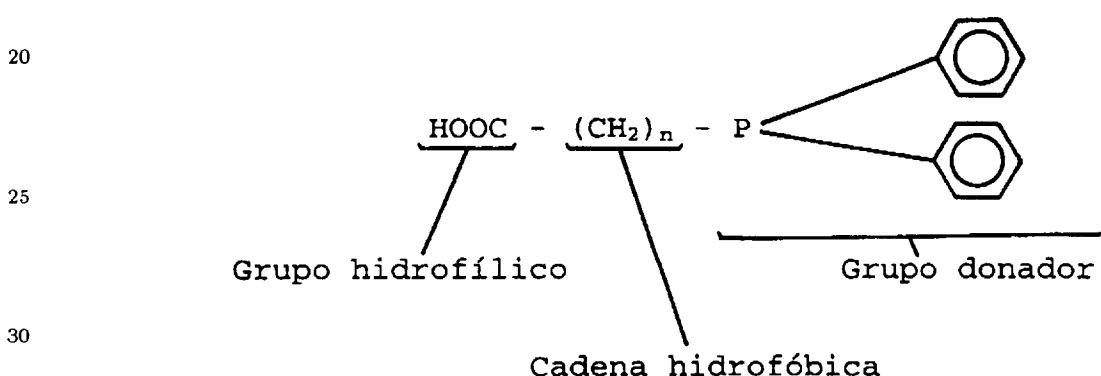
5 La presente invención se refiere a ligandos tensioactivos que permiten al mismo tiempo generar nuevos catalizadores mediante la formación de complejos metálicos con metales de transición. Se trata de ligandos del tipo que comprenden una parte hidrofóbica, una cadena poliéter, un grupo hidrofílico y un grupo donador.

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

Antecedentes de la invención

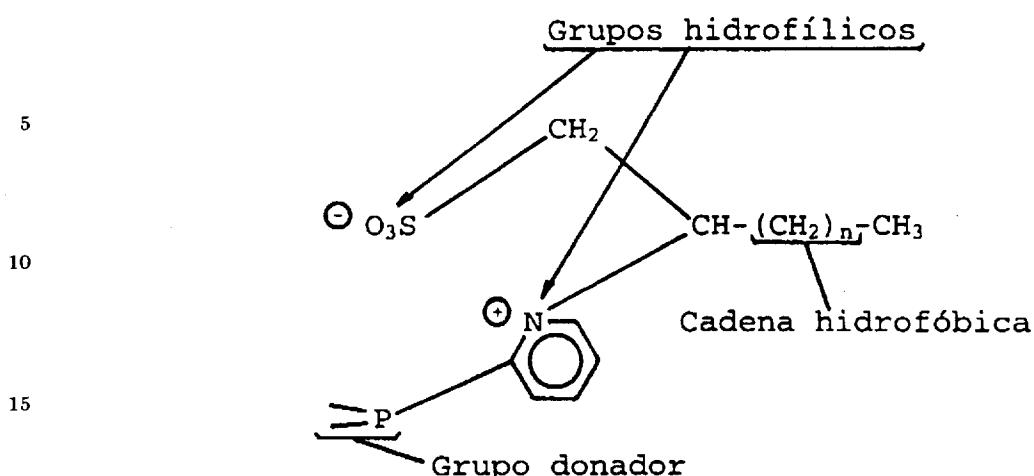
Son conocidos diferentes documentos que se refieren a ligandos del tipo descrito.

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:



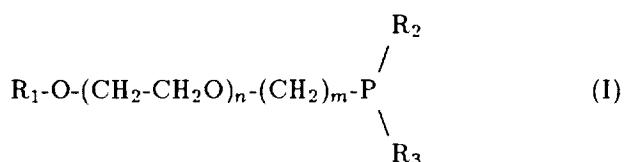
20 Todos estos documentos se refieren a ligandos ambifílicos formados por una cadena hidrofóbica y uno o dos grupos hidrofílicos. En todos estos casos, el carácter hidrofóbico/hidrofílico tan sólo puede ser modificado cambiando la longitud de la cadena hidrofóbica.

Descripción de la invención

25 Con la presente invención se consiguen resolver los inconvenientes citados y se proporcionan además otras ventajas que se describirán a continuación.

30 La invención se refiere a ligandos con propiedades tensioactivas que permiten a la vez generar catalizadores con estas propiedades tensioactivas.

35 Los ligandos de la invención tienen la fórmula general I:



40 en la cual:

45 R_1 puede ser una cadena $(C_6H_4)C_xH_{2x+1}$ o una cadena C_xH_{2x+1} con un valor de x comprendido entre 5 y 20,

R_2 puede ser un grupo $C_yH_{2y}SO_3A$, $C_yH_{2y}N(C_mH_{2m+1})_3B$, $C_6H_4SO_3A$, $C_6H_4N(C_mH_{2m+1})_3B$ en donde el valor de y puede estar comprendido entre 1 y 10 (A =contracación; B =contraanión).

50 R_3 puede ser un grupo alquilo C_xH_{2x+1} , un grupo arilo parcial o totalmente substituido o el grupo $R_1-O-(CH_2-CH_2O)_n-(CH_2)_m-PR_2-(CH_2)_m$

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

60 m tiene un valor comprendido entre 1 y 5.

Los ligandos de la invención tienen propiedades tensioactivas y también pueden generar catalizadores con una distribución microheterogénea en el medio de reacción mediante la formación de complejos metálicos con metales de transición.

Una característica de los ligandos de la invención es que la presencia del grupo R_2 en los ligandos hace aumentar considerablemente la solubilidad en agua de estos ligandos y también la de sus complejos en comparación con los ligandos de la solicitud de patente española P9401976, no publicada, presentada el 17 de septiembre de 1994.

El carácter tensioactivo de los ligandos de la invención se ha comprobado mediante medidas físicas de tensión superficial.

Por otro lado, con los ligandos de la invención, se pueden obtener catalizadores con propiedades tensioactivas.

Los átomos de oxígeno de la cadena poliéster hacen aumentar la solubilidad de los ligandos y permiten que la molécula actúe como hemilábil.

10 Estos átomos de oxígeno actúan como moléculas de solvente, que se pueden coordinar con los átomos metálicos estabilizando momentáneamente una especie insaturada para dejar paso posteriormente a una molécula de substrato.

Otra característica de los ligandos de la invención consiste en el hecho de que permite modular el carácter hidrofóbico/hidrofílico modificando la longitud de la cadena poliéster, así como la longitud y estructura de la cadena hidrofóbica. Esta diferencia permite aumentar las posibilidades de modulación de las propiedades de los ligandos de acuerdo con sus aplicaciones en catálisis.

Los ligandos de la invención permiten modular el campo de aplicación escogiendo la cadena poliéster y la longitud y estructura de la cadena hidrofóbica más adecuadas y así poder optimizar un determinado proceso catalítico.

Por otro lado, una característica importante del átomo de fósforo de los ligandos de la invención es que es un átomo quiral debido a que los tres grupos R_1 , R_2 y R_3 son distintos, lo cual hace posible utilizar estos ligandos en catálisis asimétrica.

El conjunto de características de los ligandos de fórmula general I permite utilizarlos en un gran número de aplicaciones, por ejemplo como componentes para obtener catalizadores tensioactivos en muchos procesos de catálisis homogénea y microheterogánea.

30 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, utilizando como producto de partida un tensioactivo no iónico de fácil acceso.

35 Los tensioactivos no iónicos pueden ser, por ejemplo, alguno de los pertenecientes al grupo IGEPAL^R:

Método experimental

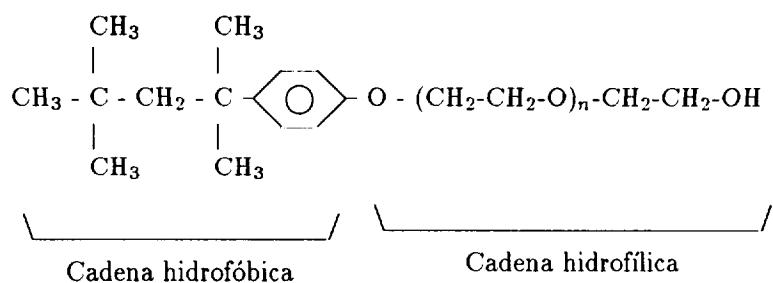
Como producto de partida se han utilizado tensioactivos no iónicos IGEPAL® de dos tipos diferentes:

40 1) IGEPAL R.

CA-210 n=1

45 CA-520 n=4

CA-720 n=11

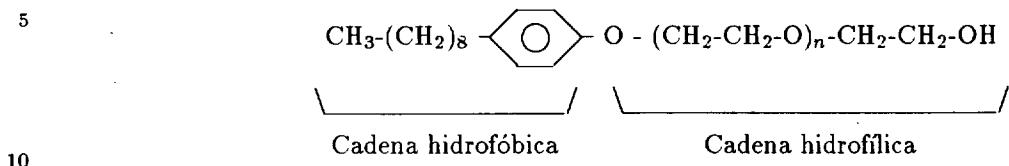


2) IGEPAL^R :

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 síntesis en dos etapas:

15 1) Síntesis de los productos clorados.

Se disolvieron 29,4 g de IGEPAL CA210 en 100 ml de CCl_4 y sobre esta disolución se añadieron 34,1 g (0,13 moles) de 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 ($\text{P}(\text{O})\text{Ph}_3$). Despues 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 trifenilfosfina y también el exceso de 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 descritas se obtuvieron los siguientes resultados:

30	IGEPAL CA 520:	42,7 g
	PPh ₃	34,1 g
	CCl ₄	90 ml
	Rendimiento:	44,5 g
35	IGEPAL CA 720:	29,4 g
	PPh ₃	13,6 g
	CCl ₄	90 ml
	Rendimiento:	31,1 g
40	IGEPAL CO210:	31,7 g
	PPh ₃ :	34,1 g
	CCl ₄ :	90 ml
	Rendimiento:	33,5 g
45	IGEPAL CO520:	20,0 g
	PPh ₃ :	16,0 g
	CCl ₄ :	90 ml
	Rendimiento:	18,7 g
50	IGEPAL CO720:	26,0 g
	PPh ₃ :	15,0 g
	CCl ₄ :	90 ml
	Rendimiento:	23,2 g

55 2) Síntesis de las fosfinas.

La primera etapa del método de síntesis de todas las fosfinas que se exponen a continuación es fundamentalmente la misma, la segunda etapa basada en la purificación de los productos es diferente y se especifica en los siguientes apartados para cada uno de los componentes. Se describe con detalle el caso correspondiente a CA210SO₃Na y para los restantes, se indican las cantidades utilizadas de cada uno de los reactivos, así como las diferencias en la purificación de los productos.

a)- *Síntesis y caracterización de CA210SO₃Na*

Trabajando en atmósfera inerte: N₂, se introducen 25,3 g (0,08 moles) de Ph₂PCH₂CH₂SO₃Na [Canguly, S.; Roundhill, D. M. Organometallics, 1993, 12 4825] en un matraz de 250 ml de capacidad. A continuación se enfria a -78 °C y se le condensan 150 ml de amoníaco. Una vez condensado el amoníaco y disuelto el sólido, se le añade 4,2 g (0,18 moles) de sodio en pequeñas proporciones y se deja reaccionar durante tres horas a -78 °C. Seguidamente se añade, poco a poco, 4,2 g (0,08 moles) de NH₄Cl, después de unos minutos, 28,2 g (0,09 moles) de CA210Cl disueltos en 50 ml de THF y se deja agitando durante 10 horas a temperatura ambiente. Seguidamente se evapora a sequedad y se hacen extracciones, primero con hexano sobre el residuo sólido obtenido y a continuación con hexano/agua. Se prepara la fase acuosa y se evapora a sequedad. El residuo obtenido se disolvió en éter dietílico, se filtró y se evaporó a sequedad. Rendimiento: 78%. El producto se caracterizó mediante técnicas de RMN (resonancia magnética nuclear).

b)- *Síntesis y caracterización de CO210SO₃Na*

20	Ph ₂ PCH ₂ CH ₂ SO ₃ Na:	31,6 g (0,10 moles)
	Na:	5,0 g (0,22 moles)
	NH ₄ Cl:	5,3 g (0,10 moles)
	CO210Cl:	29,8 g (0,09 moles)
	Masa obtenida:	36,3 g (0,07 moles-76%)

Purificación: Extracción del residuo con una solución acuosa de NaCl, con el fin de eliminar HPhPCH₂CH₂SO₃Na proveniente del exceso de Ph₂PCH₂CH₂SO₃Na. A continuación se hizo una extracción con éter dietílico, se filtró con el fin de separar el residuo sólido obtenido y se secó con Na₂SO₄. El producto se caracterizó utilizando técnicas de RMN.

c)- *Síntesis y caracterización de CA520SO₃Na*

30	Ph ₂ PCH ₂ CH ₂ SO ₃ Na:	15,8 g (0,05 moles)
	Na:	2,6 g (0,11 moles)
	NH ₄ Cl:	2,7 g (0,05 moles)
	CA520Cl:	22,3 g (0,05 moles)
35	Masa obtenida:	22,7 g (0,04 moles-70%)

Purificación: Se hizo una extracción con agua. El producto, de aspecto aceitoso, no se disolvió en la fase acuosa. A continuación se disolvió el producto en éter dietílico y se secó con Na₂SO₄. El producto se caracterizó utilizando técnicas de RMN.

d)- *Síntesis y caracterización de CO520SO₃Na*

45	Ph ₂ PCH ₂ CH ₂ SO ₃ Na:	19,9 g (0,06 moles)
	Na:	3,2 g (0,14 moles)
	NH ₄ Cl:	3,4 g (0,06 moles)
	CO520Cl:	27,4 g (0,06 moles)
	Masa obtenida:	34,6 g (0,05 moles-87%)

50 Purificación: Se hizo una primera extracción con agua del aceite obtenido. A continuación, para hacer una segunda extracción, se tuvo que añadir NaCl al agua para que se separaran dos fases (si no el producto se disolvía en agua). Seguidamente se disolvió el producto en éter dietílico y se secó con Na₂SO₄. El producto se caracterizó utilizando técnicas de RMN.

e)- *Síntesis y caracterización de CA720SO₃Na*

60	Ph ₂ PCH ₂ CH ₂ SO ₃ Na:	8,9 g (0,028 moles)
	Na:	1,3 g (0,056 moles)
	NH ₄ Cl:	1,50 g (0,028 moles)
	CA720Cl:	22,3 g (0,028 moles)
	Masa obtenida:	22,2 g (0,023 moles-83%)

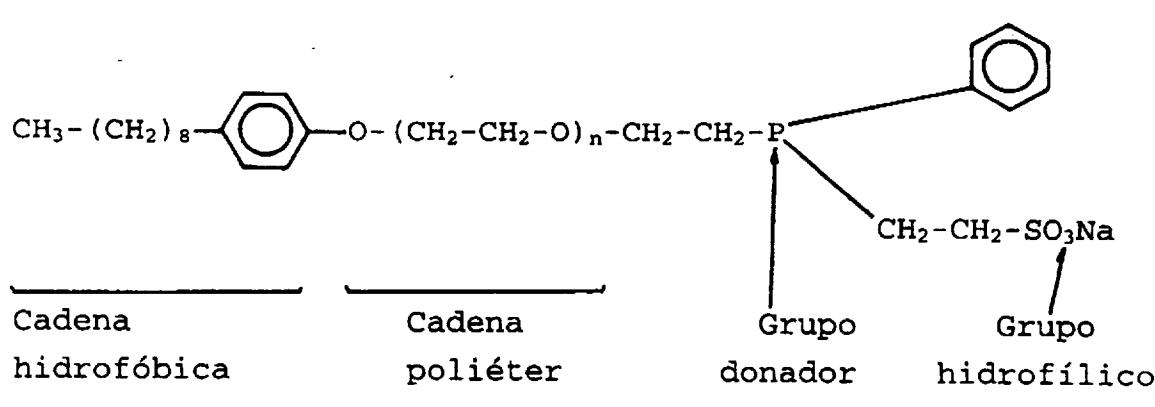
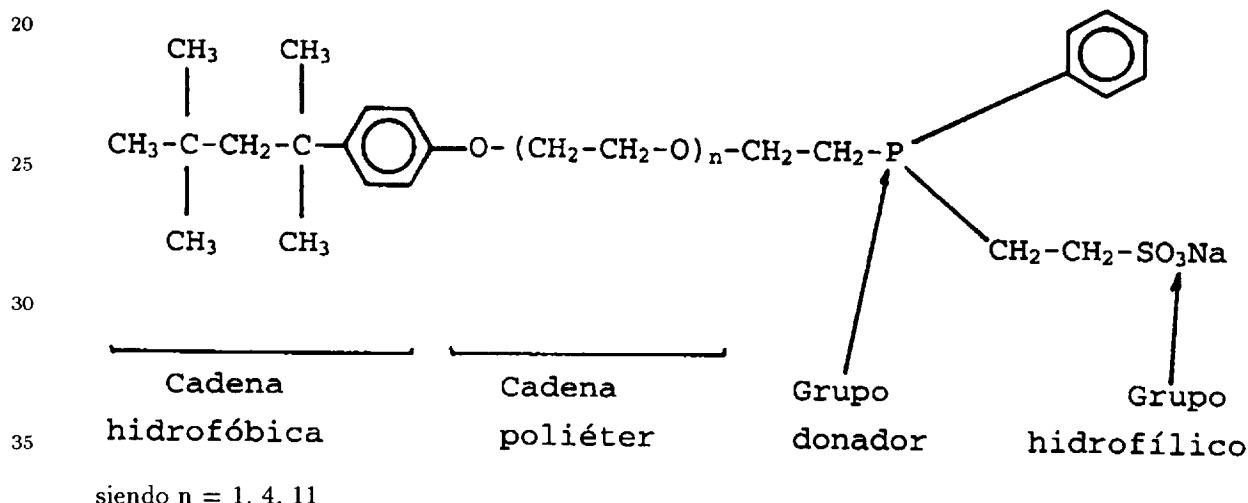
Purificación: Se hizo una primera extracción con agua del aceite obtenido. A continuación se disolvió el producto en éter dietílico y se secó con Na_2SO_4 . El producto se caracterizó utilizando técnicas de RMN.

5 f)- Síntesis y caracterización de $\text{CO720SO}_3\text{Na}$

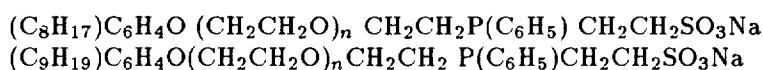
Ph ₂ PCH ₂ CH ₂ SO ₃ Na:	5,8 g (0,018 moles)
Na:	0,8 g (0,037 moles)
NH ₄ Cl:	1,0 g (0,018 moles)
CA720Cl:	13,6 g (0,018 moles)
Masa obtenida:	13,6 g (0,014 moles-78%)

Purificación: Se hizo una primera extracción con agua del aceite obtenido, se le añadió NaCl hasta que se decantaron las dos fases. A continuación se disolvió el producto en éter dietílico y se secó con Na_2SO_4 . El producto se caracterizó utilizando técnicas de RMN.

Las fórmulas estructurales de los productos preparados en los ejemplos anteriores son las siguientes:



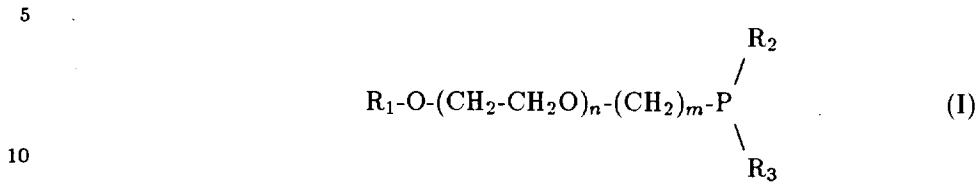
Las fórmulas estequiométricas son:



siendo $n = 1, 4, 11$

REIVINDICACIONES

1. Ligandos tensioactivos que comprenden una parte hidrofóbica, una cadena poliéter, un grupo hidrofílico y un grupo donador o fosfina, y que tienen la fórmula general I:



en la cual:

15 R_1 puede ser una cadena $-\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$ o una cadena $-\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$ con un valor de x comprendido entre 5 y 20,

16 R_2 puede ser un grupo $\text{C}_y\text{H}_{2y}\text{SO}_3\text{A}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{A}$ en donde el valor de y puede estar comprendido entre 1 y 10, siendo A un contracatión.

20 R_3 puede ser un grupo alquilo $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$, un grupo arilo parcial o totalmente substituido o el grupo $\text{R}_1-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_n-(\text{CH}_2)_m-\text{PR}_2-(\text{CH}_2)_m$

n tiene un valor comprendido entre 1 y 99, y

25 m tiene un valor comprendido entre 1 y 5.

26 2. Ligandos tensioactivos según la reivindicación 1, **caracterizados** por el hecho de que R_2 puede ser también un grupo $\text{C}_y\text{H}_{2y}\text{N}(\text{C}_m\text{H}_{2m+1})_3\text{B}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{C}_m\text{H}_{2m+1})_3\text{B}$ donde el valor de y puede estar comprendido entre 1 y 10, siendo B un contraanión.

30 3. Procedimiento para la obtención de ligandos tensioactivos de fórmula general I según la reivindicación 1, **caracterizado** porque se utiliza como producto de partida un tensioactivo no iónico de fácil acceso, en donde dicho procedimiento comprende:

- 35 - una primera etapa de síntesis de los productos clorados basada en la reacción de dicho tensioactivo no iónico de fácil acceso con un exceso de trifenilfosfino a reflujo en tetracloruro de carbono, y
- una segunda etapa de síntesis de fosfinas basada en la reacción de un fosfuro $[\text{PR}_2\text{R}_3]^-$, siendo R_2 y R_3 tal como se han definido en la reivindicación 1, con el correspondiente cloruro, en amoniaco líquido.

45

50

55

60



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

(11) ES 2 117 937

(21) N.º solicitud: 9501893

(22) Fecha de presentación de la solicitud: 02.10.95

(32) Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

(51) Int. Cl.⁶: C07F 9/50

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	EP-647647-A (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY) 12.04.95	1
A	US-4415500-A (MANASSEN et al.) 15.11.83	1

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 03.06.98	Examinador P. Fernández Fernández	Página 1/1
--	--------------------------------------	---------------