

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 663 853**

51 Int. Cl.:

B01J 31/06	(2006.01)
B01J 23/40	(2006.01)
B01J 35/00	(2006.01)
B01J 37/02	(2006.01)
C07C 45/38	(2006.01)
C07C 15/14	(2006.01)
C07C 47/54	(2006.01)
C07C 1/32	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.03.2015 PCT/EP2015/056315**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **08.10.2015 WO15150173**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.03.2015 E 15734305 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.01.2018 EP 3126048**

54 Título: **Proceso para preparar partículas de polifenileno cargadas de catalizador, las partículas de polifenileno resultantes y su uso como catalizadores**

30 Prioridad:

31.03.2014 EP 14162958

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

17.04.2018

73 Titular/es:

**STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH (100.0%)
Kaiser-Wilhelm-Platz 1
45470 Mülheim, DE**

72 Inventor/es:

**SCHUETH, FERDI;
FÜRSTNER, ALOIS y
WANG, FENG**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 663 853 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 preparar partículas de polifenileno cargadas de catalizador, las partículas de polifenileno resultantes y su uso como catalizadores

5 La presente invención se refiere a procesos preparar partículas de polifenileno cargadas de catalizador, a las partículas así obtenidas y a su uso como catalizadores en diversos procesos químicos.

10 En comparación con los sistemas moleculares los catalizadores sólidos tienen ventajas importantes, tales como una separación más fácil y una mejor facilidad de reciclaje. Sin embargo el 90% de los procesos en la industria química fina y farmacéutica son homogéneos debido a las dificultades para encontrar catalizadores sólidos adecuados. Un objetivo principal de la catálisis es el de combinar las ventajas de los catalizadores moleculares y de los procesos heterogéneos, a fin de mantener o incluso mejorar la reactividad y la selectividad de los catalizadores moleculares, facilitar la recuperación del producto y el reciclado del catalizador, lo cual permitiría la realización de procesos que son actualmente difíciles o imposibles con el uso de catalizadores moleculares.

15 Debido a su idoneidad para los procesos continuos en reactores de lecho fijo, los catalizadores sólidos se utilizan en ~ el 75% de todos los procesos catalíticos para la síntesis de productos químicos a granel. Sin embargo se utilizan con menos frecuencia para la producción de sustancias de química fina o moléculas farmacéuticas, debido al hecho de que muchas de las reacciones orgánicas tradicionales requieren un entorno apolar o menos polar, para el cual los típicos catalizadores sólidos con materiales soporte basados en óxidos no son la elección ideal. Un entorno orgánico apto para dichas reacciones se obtiene más fácilmente con complejos metálicos y ligandos y disolventes adecuados, que proporcionen la geometría requerida y estabilicen el estado transitorio de la reacción.

20 Los soportes inorgánicos típicos no proporcionan efectos de ligando ni un entorno similar a un disolvente, lo cual suele disminuir la actividad de los catalizadores sólidos necesaria para las transformaciones químicas que requiere normalmente la producción de las sustancias de química fina. En cambio, los soportes poliméricos del tipo de los polialquenos o los poliéteres tienen baja polaridad y pueden incrementar las interacciones soporte-reactivo/sustrato, lo cual se ha demostrado por primera vez en la síntesis de péptidos y proteínas. Los polímeros crean un entorno de reacción orgánica, como "disolvente", sobre los cuales pueden injertarse los ligandos y los complejos metálicos para proporcionar la funcionalidad catalítica. Los sólidos poliméricos basados en poliestireno, polidivinilbenceno (PDVB), derivados de poliacrilatos, estructuras orgánicas covalentes (COF) o estructuras híbridas organometálicas también se han explorado recientemente como vehículos para nanoaglomerados y nanopartículas metálicas catalíticas.

25 Sin embargo, las aplicaciones prácticas de los soportes catalíticos poliméricos están limitadas hasta la fecha a los catalizadores de resinas de intercambio iónico, ya que los polímeros no ofrecen las ventajas típicas de los materiales inorgánicos, tales como gran estabilidad térmica y resistencia a la tensión mecánica. Por otra parte muchos soportes inorgánicos producen efectos sinérgicos debido a las interacciones metal-soporte, y la carga del componente activo por impregnación o mediante deposición-precipitación es un método de síntesis bien establecido para estos soportes catalíticos.

30 En la actualidad, los materiales carbonados se emplean más ampliamente cuando se requiere un material soporte apolar para alojar las funciones catalíticas del metal. Los polímeros 3D reticulados que incluyen elementos alifáticos y aromáticos son estructuras parcialmente hidrogenadas análogas a los materiales carbonados. La presencia de átomos de hidrógeno en su superficie mejora notablemente su capacidad de establecer interacciones sinérgicas con moléculas reactivas orgánicas en la proximidad de las especies catalíticas. Sin embargo muestran una estabilidad térmica y mecánica mucho menor que los equivalentes de carbono, lo que restringe su aplicación en la catálisis.

35 Según los presentes inventores, se advierte una situación intermedia en el polifenileno (PPhen) y en este polímero todos los átomos de carbono tienen una hibridación sp^2 . La estabilidad térmica y química del M-PPhen (M = metal) es mayor que la de los polímeros que incluyen partes alifáticas, aunque el M-PPhen todavía conserva la capacidad de servir como "disolvente" en las reacciones gracias a la presencia de átomos de hidrógeno en su estructura.

40 En la patente US 3.974.095 los polifenilenos como catalizadores de la hidrogenación, isomerización e hidrosililación de alquenos con 2-16 átomos de carbono en la molécula se preparan por policiclotrimerización de p-dietinilbenceno o a partir de cetales o acetales por sustitución de benceno con acetileno y posterior carga con Pd, Pt, Ru y Rh como metales activos. La copolimerización del dietinilbenceno con diferentes derivados de acetileno permite introducir distintos grupos funcionales en los polifenilenos, con el fin de modificar sus propiedades. Se demuestra que esto es importante cuando se emplean polifenilenos como ligandos en los sistemas catalíticos. Long Chen y otros describen en J. AM. CHEM. SOC. 2010, 132, 6742-6748, polímeros microporosos conjugados que captan la luz con un marco de polifenileno poroso como antena, proporcionando un flujo rápido y muy eficiente de energía lumínica. El PPhen, tal como se prepara, revela una cantidad de Pd como resto del catalizador utilizado en la estructura del PPhen. La publicación destaca la estructura microporosa del PP-CMP, que permite el confinamiento espacial de las moléculas de cumarina 6ceptoras de energía en los poros y la síntesis de alto rendimiento de los sistemas de captación de luz mediante composiciones realizables como dador-aceptor. En esta publicación no se menciona ninguna actividad catalítica de dicha estructura de PPhen.

En cambio los presentes inventores han encontrado que el PPhen sirve de plataforma ideal de soporte catalítico para las síntesis de química fina. Por tanto la presente invención ofrece un catalizador compuesto por nanopartículas metálicas, por ejemplo de paladio, soportadas sobre una red porosa de PPhen, el cual, en una forma de ejecución de la presente invención se sintetiza mediante reacciones de acoplamiento cruzado, como el acoplamiento entre 1,2,4,5-tetrabromobenceno y ácido benceno-1,4-diborónico, tal como representa la fig. 1. La presente invención se define en y por las reivindicaciones adjuntas.

Las partículas de polifenileno cargadas de catalizador según la presente invención pueden sintetizarse mediante una reacción de acoplamiento de Suzuki catalizada por paladio entre compuestos de di-, tri- o tetrabromo-arilo con los correspondientes compuestos arílicos de ácido di-, tri- o tetraborónico, o preferiblemente mezclas estequiométricas de ellos, que da lugar a la formación directa de nanopartículas de paladio confinadas en una red de polifenileno poroso. El catalizador sintetizado es a su vez muy activo para otras reacciones de acoplamiento de Suzuki.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a partículas poliméricas de polifenileno cargadas con catalizador, en particular cargadas con metal, que se pueden obtener mediante una reacción de acoplamiento de Suzuki entre un compuesto de polihaloarilo, tal como los compuestos de di-, tri- o tetrahalo-arilo o mezclas de ellos, y los respectivos compuestos arílicos de poliácido di-, tri- o tetraborónico, tales como los compuestos arílicos del ácido di-, tri- o tetraborónico o mezclas de los mismos, en presencia de un compuesto de paladio-fosfina y una base.



Como la presente invención permite la preparación de diversas partículas poliméricas de polifenileno cargadas con catalizador, que llevan nanopartículas del material catalíticamente activo dispersado en la red polimérica, la presente invención cubre de modo muy general dicho polímero de polifenileno cargado con catalizador. Dichas nanopartículas de catalizador tienen un tamaño de partícula de 0,25 hasta 10 nm, preferiblemente de 0,25 hasta 8 nm, con mayor preferencia de 0,25 hasta 6 nm, con aun mayor preferencia de 0,25 hasta 5 nm, y sobre todo de 0,25 hasta 4 nm, y el material catalíticamente activo se elige del grupo formado por metales escogidos entre Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Mo, Se, Sn, Pt, Ru, Pd, W, Ir, Os, Rh, Nb, Ta, Pb, Bi, Au, Ag, Sc, Y, así como aleaciones y compuestos de los mismos seleccionados entre óxidos, fosfuros, nitruros o sulfuros.

El material activo de las partículas poliméricas de polifenileno cargadas con catalizador según la presente invención puede ser un metal, escogido preferiblemente del grupo formado por Co, Ni, Pt, Ru, Pd, Ag, Au y sus aleaciones.

Las partículas poliméricas de polifenileno cargadas con catalizador según la presente invención contienen dichas nanopartículas en una proporción del 0,25 hasta el 15% en peso, preferiblemente del 2,5 hasta el 10% en peso, sobre el peso total del polímero.

Si las partículas poliméricas de polifenileno que contienen catalizador se cargan con metales elegidos entre Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Mo, Se, Sn, Pt, Ru, Pd, W, Ir, Os, Rh, Nb, Ta, Pb, Bi, Au, Ag, Sc, Y y sus aleaciones, las partículas poliméricas de polifenileno cargadas con catalizador se pueden obtener en una primera etapa mediante una reacción de acoplamiento de Suzuki de compuestos di-, tri- o tetrahalo-arílicos con compuestos arílicos de ácido di-, tri- o tetraborónico en presencia de un compuesto de paladio-fosfina y una base, siendo la relación molar del compuesto de halógeno-arilo al compuesto arílico de ácido borónico preferiblemente estequiométrica, en función del número de halógenos reaccionantes y de grupos de ácido borónico, y podría estar comprendida preferiblemente en el intervalo de 2,5 : 1,0 a 1,0 : 2,5, con mayor preferencia de 2,0 : 1,0 a 1,0 : 2,0, y sobre todo de 1,5 : 1,0 a 1,0 : 1,5. Si el Pd debe ser reemplazado por otro metal, como los ejemplificados anteriormente, entonces la eliminación del Pd de la red de PPhen es la siguiente etapa para que las partículas poliméricas de polifenileno queden libres de metal.

En una segunda etapa, dichas partículas poliméricas de polifenileno cargadas con catalizador se pueden obtener impregnando las partículas poliméricas de polifenileno libres de metal con una solución de un compuesto metálico, preferiblemente de un complejo organometálico o de una sal metálica, y evaporando el disolvente y, si es necesario, convirtiendo el metal en la forma activa. Partículas poliméricas de polifenileno libres de metal significa en este caso que dichas partículas están básicamente libres de Pd como metal catalítico usado como catalizador para preparar la red de polifenileno mediante la reacción de acoplamiento de Suzuki en presencia de una sal de paladio.

Por lo tanto, el proceso preferido para preparar las partículas poliméricas de polifenileno cargadas con catalizador incluye una primera etapa en la cual los compuestos de di-, tri- o tetrahalo-arilo o sus mezclas se hacen reaccionar con compuestos arílicos del ácido di-, tri- o tetraborónico en presencia de un compuesto de paladio y una base en un rango de temperatura de 130°C hasta 250°C, mediante una reacción de acoplamiento de Suzuki, estando la relación molar de compuesto de halógeno-arilo a compuesto arílico de ácido borónico comprendida dentro del intervalo de 2,5 : 1,0 a 1,0 : 2,5, preferiblemente de 2,0 : 1,0 a 1,0 : 2,0, y con mayor preferencia de 1,5 : 1,0 a 1,0 : 1,5.

En el proceso de preparación de partículas poliméricas de polifenileno cargadas con catalizador, dichos compuestos de di-, tri- o tetrahalo-arilo se seleccionan en particular entre los compuestos de di-, tri- o tetrahalo-fenilo o -bifenilo o mezclas de los mismos. Según la presente invención, arilo puede ser generalmente cualquier hidrocarburo aromático como fenilo, bifenilo, terfenilo, naftilo, fenantrilo, antraceno y también un sistema de anillos aromáticos condensados o derivados sustituidos de los mismos, siempre que puedan someterse a una reacción de acoplamiento de Suzuki con un compuesto de halo-arilo o con un compuesto arílico de ácido borónico.

En el proceso de preparación de partículas poliméricas de polifenileno cargadas con catalizador, dichos compuestos arílicos del ácido di-, tri- o tetraborónico se seleccionan preferiblemente entre los compuestos fenílicos o bifenílicos del ácido di-, tri- o tetraborónico o mezclas de ellos.

Por consiguiente, en los procesos preferidos de preparación de partículas poliméricas de polifenileno cargadas con catalizador se usan compuestos de di-, tri- o tetrabromofenilo o -bifenilo o mezclas de ellos, que se hacen reaccionar con compuestos de fenílicos o bifenílicos del ácido di-, tri- o tetraborónico o mezclas de ellos.

Como se ha señalado arriba, el proceso de la presente invención para preparar partículas poliméricas de polifenileno cargadas con catalizador puede comprender las etapas de reacción consistentes en obtener partículas poliméricas de polifenileno cargadas con catalizador mediante la impregnación de partículas poliméricas de polifenileno exentas de metal con una disolución de un compuesto metálico, preferiblemente de un complejo organometálico o de una sal metálica, y la evaporación del disolvente, transformando opcionalmente el metal en el deseado compuesto metálico catalíticamente activo, cuyo metal se elige entre Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Mo, Se, Sn, Pt, Ru, Pd, W, Ir, Os, Rh, Nb, Ta, Pb, Bi, Au, Ag, Sc, Y o sus aleaciones.

Mediante el proceso de la presente invención es posible preparar casi cualquier compuesto catalíticamente activo para ser dispersado en la red polimérica de polifenileno, si el PPhen libre de metal - como se ha explicado arriba - se impregna con una solución de dicho compuesto metálico y luego, en una segunda etapa, el compuesto metálico se convierte en la especie catalíticamente activa, si es necesario, antes o después de la evaporación del disolvente de la disolución de dicho compuesto metálico.

Por lo tanto la presente invención revela por primera vez el uso de una red polimérica de polifenileno como soporte para compuestos catalíticamente activos, de manera que las partículas poliméricas de polifenileno cargadas con catalizador llevan nanopartículas del material catalíticamente activo dispersadas en la red polimérica que pueden ser empleadas como catalizador en un proceso químico, siendo el material catalíticamente activo un metal elegido entre Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Mo, Se, Sn, Pt, Ru, Pd, W, Ir, Os, Rh, Nb, Ta, Pb, Bi, Au, Ag, Sc, Y o aleaciones o compuestos de los mismos, y escogiendo dichos compuestos entre óxidos, fosfuros, nitruros o sulfuros.

El proceso químico en el que pueden usarse las partículas poliméricas de polifenileno cargadas con catalizador es cualquier proceso en el que la acción catalítica pueda promover la reacción química. Como ejemplos cabe citar las reacciones de acoplamiento de Suzuki o reacciones de oxidación, preferiblemente como reacción en fase gaseosa.

Gracias a su estabilidad, las partículas poliméricas de polifenileno cargadas con catalizador se pueden reciclar con facilidad de dicho proceso catalítico y reutilizarse en un ciclo posterior de reacción.

En una forma de ejecución especial la presente invención se refiere a partículas poliméricas de polifenileno cargadas de metal que contienen nanopartículas metálicas dispersadas en la red polimérica, las cuales tienen un tamaño de partícula de 0,25 a 10 nm, preferiblemente de 0,25 a 8 nm, con mayor preferencia 0,25 a 6 nm, con aun mayor preferencia de 0,25 a 5 nm, y sobre todo de 0,25 a 4 nm, y el metal se selecciona del grupo formado por Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Mo, Se, Sn, Pt, Ru, Pd, W, Ir, Os, Rh, Nb, Ta, Pb, Bi, Au, Ag, Sc, Y y sus aleaciones. Las nanopartículas pueden estar en forma nanocristalina, amorfa o nanoaglomerada, dependiendo del metal concreto o de su compuesto.

Además de los metales, que solo podrían obtenerse después de una etapa de hidrogenación, dependiendo de la sal metálica o del compuesto metálico utilizado para la impregnación, también es posible emplear en ella compuestos metálicos que finalmente se encuentren en el PPhen como óxidos, fosfuros, nitruros o mezclas de distintos metales o compuestos.

Dichas nanopartículas metálicas tienen preferentemente un tamaño de partícula de 0,25 a 10 nm, preferiblemente de 0,25 a 8 nm, con mayor preferencia de 0,25 a 6 nm, con aun mayor preferencia de 0,25 a 5 nm, y sobre todo de 0,25 a 4 nm, medido en todos los casos por microscopía electrónica. Para un polímero cargado con nanopartículas de Pd el tamaño de éstas puede tener una distribución bimodal con máximos comprendidos entre 0,5 y 1,5 nm y entre 2,5 y 3,5 nm, y preferiblemente más del 50% de las partículas tienen un tamaño comprendido en el rango inferior, entre 0,5 y 1,5 nm.

El metal se elige preferiblemente del grupo formado por Co, Ni, Pt, Ru, Pd, Ag y Au y aleaciones de los mismos, y las nanopartículas metálicas están en una proporción del 0,25 al 15% en peso, preferiblemente del 2,5 al 10% en peso respecto al peso total de la red polimérica.

En una forma de ejecución preferida las partículas poliméricas de polifenileno cargadas de metal pueden obtenerse por dicha reacción de acoplamiento de Suzuki entre compuestos de di-, tri- o tetrahalo-arilo y compuestos arílicos de ácido di-, tri- o tetraborónico en presencia de un compuesto de paladio-fosfina y un base, estando la relación molar del compuesto de halógeno-arilo al compuesto arílico de ácido borónico comprendida en el intervalo de 2,5 : 1,0 a 1,0 : 2,5, preferiblemente de 2,0 : 1,0 a 1,0 : 2,0, y con mayor preferencia de 1,5 : 1,0 a 1,0 : 1,5. En dicha reacción entre el compuesto de halógeno-arilo y el compuesto arílico de ácido borónico la relación molar de halógeno reactivo en el compuesto de halógeno-arilo al grupo de ácido borónico en el compuesto del mismo debe estar comprendida preferiblemente en el intervalo de 0,8 : 1,2, con mayor preferencia de 0,9 : 1,1 y sobre todo debe ser equimolar. En dicha reacción de Suzuki, el compuesto de paladio-fosfina se descompone y precipita en nanopartículas de paladio que están incrustadas y confinadas dentro de la red polimérica sólida. La reacción se lleva a cabo preferiblemente en un intervalo de temperatura de 130°C hasta 250°C bajo un gas protector tal como argón, a presión ambiente y preferiblemente en un disolvente orgánico inerte que tenga un punto de ebullición en el intervalo de 130°C a 250°C, incluso en un disolvente orgánico polar como DMF. La elección del disolvente no es decisiva, siempre que no afecte negativamente a la reacción o reaccione con alguno de los reactantes.

Según otra forma de ejecución, las partículas poliméricas de polifenileno cargadas con metal se pueden obtener impregnando las partículas poliméricas de polifenileno exentas de metal con una disolución de una sal metálica y evaporando el disolvente. Dichas partículas poliméricas de polifenileno exentas de metal pueden obtenerse llevando a cabo la reacción descrita anteriormente a una temperatura inferior a 120°C, preferiblemente entre 90°C y 110°C, para que el catalizador metálico - tal como un compuesto de paladio-fosfina - no se descomponga y sea eliminado del polímero por arrastre.

Dichas partículas poliméricas de polifenileno exentas de metal también se pueden obtener mediante una lixiviación oxidativa de la red polimérica cargada con metal, por ejemplo, tratando el polímero con peróxido de hidrógeno en presencia de un ácido inorgánico tal como el ácido clorhídrico.

En la siguiente etapa - una vez obtenida la red polimérica esencialmente libre de metales - se puede aplicar a la red polimérica la solución impregnadora que lleva un compuesto metálico soluble o mezclas de dos o más compuestos metálicos, por ejemplo sales metálicas de Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Mo, Se, Sn, Pt, Ru, Pd, W, Ir, Os, Rh, Nb, Ta, Pb, Bi, Au, Ag, Sc, Y, preferiblemente, pero no limitadas a sus compuestos de halogenuro, nitruro, acetato, acetilacetato y metal-fosfina, y cuando aumenta la temperatura, la sal metálica se descompone y las partículas metálicas quedan confinadas en los poros de la red y entre las capas de la estructura de polifenileno .

Los compuestos de di-, tri- o tetrahalo-arilo se escogen preferiblemente entre di-, tri- o tetrahalo-fenilo o -bifenilo o mezclas de ellos, y los compuestos arílicos de ácido di-, tri- o tetraborónico se escogen preferiblemente entre ácido fenil- o bifenil-di-, tri- o tetraborónico o mezclas de ellos, los cuales se hacen reaccionar entre sí.

Los presentes inventores han encontrado que el tetrakis(trifenilfosfina)paladio ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$), utilizado como catalizador de acoplamiento cruzado en una opción particular, se descompone en nanopartículas de paladio, con una amplia distribución de tamaño de partícula, a una temperatura superior a 120°C, preferiblemente superior a 150°C tal como se ilustra en la fig. 2. Los presentes inventores han considerado que el acoplamiento de la descomposición de un precursor metálico, por ejemplo de paladio, con la reacción de polimerización por acoplamiento C-C catalizada *in situ* conduce a la formación de una red polimérica para limitar el tamaño de las nanopartículas de paladio nacientes, obteniéndose así un material compuesto de Pd/PP que puede servir de catalizador para posteriores reacciones en una etapa. De este modo, el paladio cataliza primero la síntesis de los soportes poliméricos y luego actúa como una fuente de nanopartículas metálicas catalíticas dispersadas en el material soporte sintetizado *in situ*.

Las partículas poliméricas de polifenileno cargadas con catalizador se pueden emplear como catalizador en diversos procesos químicos. Como ejemplos de los procesos químicos cabe citar las reacciones de acoplamiento de Suzuki, así como reacciones de oxidación, preferiblemente como reacción en fase gaseosa.

La reacción de acoplamiento de Suzuki se puede llevar a cabo en sistemas bifásicos (acuosos y orgánicos) o solo en entornos acuosos. También se pueden utilizar sistemas disolventes que incluyen tolueno, THF, dioxano y dimetilformamida, aunque sin limitarse a ellos.

Además, en la reacción de acoplamiento de Suzuki según la presente invención se puede usar una amplia variedad de bases. Las bases empleadas con mayor frecuencia son K_2CO_3 , KO^tBu , Cs_2CO_3 , K_3PO_4 , NaOH , NEt_3 .

Después de un primer ciclo de reacción, el catalizador se puede reciclar y conserva su morfología original, y no se observa ningún crecimiento o agregación significativa de partículas tras varios ciclos de catálisis. La red polimérica de PPhen muestra una excelente capacidad para retener dentro del entorno altamente hidrófobo del material sólido compuesto, en condiciones de reacción, las especies de paladio que actúan como catalizadores o precursores de especies activas de paladio más pequeñas. Este efecto mitiga la lixiviación de las especies de paladio a los medios de reacción acuosos, facilitando la recuperación y el reciclado del catalizador.

Con el fin de expandir el campo de reacción del catalizador soportado por polímero sólido, los presentes inventores también han estudiado el rendimiento del Pd/PPhen en procesos de oxidación selectiva, ejemplificados mediante la oxidación de alcohol bencílico tanto en fase líquida como gaseosa libre de disolvente. Los procesos en fase líquida permiten el estudio de la selectividad a distintos grados de conversión. Los procesos en fase gaseosa son fáciles de ampliar y se pueden realizar sin dificultad de modo continuo. Por lo tanto, la oxidación del alcohol bencílico en fase gaseosa es interesante para la aplicación práctica de los nuevos catalizadores.

En cambio el Pd/C catalizó principalmente la desproporción y solo se obtuvo un 46% de selectividad a benzaldehído con un grado de conversión similar. Según el mejor conocimiento del inventor, este es el primer ejemplo de uso de un catalizador basado en polímero para reacciones orgánicas en un reactor de flujo de pistón en fase gaseosa. La oxidación continua del alcohol bencílico en fase gaseosa se ha referido con poca frecuencia. La buena selectividad del Pd/PPhen sugiere un gran potencial de aplicación práctica.

Caracterización y propiedades de los catalizadores de la presente invención

Los presentes inventores encontraron que, después de 20 horas de reacción, la reacción de acoplamiento cruzado para preparar el Pd/PPhen da como resultado un sólido gris que puede aislarse fácilmente del medio de reacción. La difracción de rayos X (DRX) indica que el PPhen es amorfo, pero las nanopartículas de paladio están cristalizadas, tal como se muestra en la fig. 3. La densidad del compuesto Pd/PPhen es de $1,38 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$. La carga de paladio en el sólido resultante es del 2,7% en peso, según determinación por espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente. La figura 4 proporciona una visión general de la estructura del compuesto metal-polímero resultante. La microscopía electrónica de barrido (MEB) muestra partículas de forma irregular con una superficie lisa y muy curvada. El tamaño y la ubicación espacial de las nanopartículas de paladio se investigaron por microscopía electrónica de barrido tomográfico y transmisión de alta resolución (tomografía HR-STEM).

Como se ilustra en la fig. 4, el protocolo de síntesis produce nanopartículas de paladio muy pequeñas, comprendidas principalmente en el rango de tamaño de 0,5-3 nm y distribuidas uniformemente por todo el polímero soporte. La cuantificación del tomograma reconstruido en 3D evidenció que la mayor parte de las nanopartículas de paladio (87%) están confinadas en la red polimérica del material soporte. Estos resultados indican que la matriz polimérica desarrollada *in situ* limita eficazmente el crecimiento de los cristales de paladio tras la descomposición del precursor metálico, estabilizando los cristales de paladio confinados en el polímero, cuyo tamaño disminuye hasta el rango subnanométrico. La carga de paladio del compuesto Pd/PPhen puede ajustarse con facilidad regulando simplemente la cantidad de Pd(PPh₃)₄ en el medio de reacción inicial (figura 5). La realización de la reacción a una temperatura inferior a 100°C produjo un sólido polimérico exento de Pd (fig. 6), lo cual destaca la importancia de combinar adecuadamente la cinética de la reacción de acoplamiento C-C y la descomposición del Pd(PPh₃)₄, a fin de sintetizar satisfactoriamente un material compuesto de Pd/PPhen con alto grado de dispersión.

El espectro de resonancia magnética nuclear de C¹³ en estado sólido (RMN-C¹³) del producto presenta dos señales a 140,3 y 129,6 ppm, que corresponden respectivamente a los átomos de carbono conectados y no conectados de la estructura de polifenileno (fig. 4g). La estabilidad térmica y química del compuesto Pd/PPhen se examinó por análisis termogravimétrico (ATG). El material es estable y no muestra una pérdida de masa evidente hasta aprox. 400°C en el aire y hasta 600°C en atmósferas de argón (fig. 4h). Los experimentos de adsorción física de nitrógeno evidenciaron una notable porosidad en el material compuesto. El área superficial específica equivalente-BET llega a 1.010 m²/g, el 10% de los cuales corresponde aprox. a la superficie externa de las partículas poliméricas. Al volumen total de poro de 0,46 cm³/g contribuyen de modo igual los intervalos de tamaño microporoso (< 1,5 nm) y supermicroporoso (1,5 ~ 2 nm), lo cual confirma la porosidad sustancial de la matriz polimérica. Esta porosidad permite la entrada del paladio, como confirma el hecho de que al tratar el compuesto Pd/PPhen en soluciones líquidas de H₂O₂ y HCl se lixivió cuantitativamente el metal, dejando un resto polimérico libre de Pd (fig. 7). La síntesis del compuesto Pd/PPhen es totalmente reproducible, incluso a una escala en gramos. En general estas determinaciones respaldan la estructura polimérica sugerida en la figura 1 y confirman que los materiales compuestos sintetizados a base de metal Pd/PPhen, fácilmente dispersables en todos los disolventes orgánicos usuales (tabla 1), muestran una notable porosidad y estabilidad térmica, como es de desear para las aplicaciones catalíticas.

Tabla 1. Dispersión de Pd/PPhen en diferentes disolventes

Disolvente	Dispersión
Benceno	Sí
Tolueno	Sí
CH ₂ Cl ₂	Sí
CH ₃ OH	Sí
CH ₂ H ₅ OH	Sí
Alcohol bencílico	Sí
Acetona	Sí
THF	Sí
Diglima	Sí
DMF	Sí
H ₂ O	Sí
H ₂ O (PVP) ¹	Sí

¹: se añade 10% en peso de PVP para dispersar Pd/PPhen en agua

El PPhen libre de metales también se usa como soporte para cargar otros metales tales como nanopartículas de Ru, Cu, Au, Ni, VOx, Pt y Co mediante de métodos de impregnación. Las nanopartículas de Pt resultantes se encuentran en el intervalo de tamaños de 0,5-1,5 nm. Las nanopartículas de Co resultantes se encuentran en el intervalo de tamaños de 4-8 nm, tal como se ilustra en la figura 8.

Utilidad de los catalizadores de la presente invención

Sorprendentemente, los inventores de la presente invención han encontrado que un soporte de polifenileno puede servir de excelente plataforma para varias reacciones catalizadas por metales, que normalmente se llevan a cabo en condiciones homogéneas. Por tanto los catalizadores M/PPhen de la presente invención se pueden usar para varias reacciones catalíticas. Entre ellas se mencionan las reacciones de acoplamiento de Suzuki C-C, que se encuentran entre las reacciones más importantes de síntesis orgánica. La mayoría de ellas se lleva a cabo en fase homogénea, catalizadas por complejo de paladio tales como Pd(PPh₃)₄, el cual se empleó en este estudio en su doble papel de catalizador para la síntesis del soporte de polifenileno y como precursor de las nanopartículas de paladio para el compuesto Pd/PPhen. Como la cadena principal del soporte de polifenileno es exclusivamente aromática, se podría anticipar que el empleo de este material como catalizador de las reacciones de acoplamiento de Suzuki conduciría a una interacción favorable de los sustratos de las reacciones de acoplamiento con la superficie del soporte poroso en la proximidad de las nanopartículas catalíticas de paladio.

Inicialmente, la reacción de acoplamiento de Suzuki entre 4-clorotolueno y ácido fenilborónico se llevó a cabo para comparar el rendimiento del catalizador de Pd/PPhen con catalizadores de acoplamiento de Suzuki convencionales. Los requisitos estéricos no son muy exigentes para estos reactivos, pero los compuestos cloroaromáticos suelen ser muy difíciles de activar. Se sabe que el Pd(PPh₃)₄ es activo para esta reacción en fase orgánica. De forma similar a sus equivalentes homogéneos, el Pd/PPhen convierte el 79% del 4-clorotolueno a 4-metil-1,1'-bifenilo en una mezcla de etanol/agua (1:1) en 3 h con una relación catalizador/sustrato del 0,8% molar (tabla 3, entrada 1). Además se usó agua pura como disolvente en lugar de disolventes orgánicos volátiles, porque es más favorable para el medio ambiente y facilita la elaboración de la mezcla de reacción. Se añadió polivinilpirrolidona (PVP, PM = 55.000) a los catalizadores sólidos para facilitar la dispersión en agua. Un 2,7% en peso de Pd/PPhen da un rendimiento del 82% de 4-metil-1,1'-bifenilo en 3 horas (tabla 3, entrada 2). El uso de 5,9% en peso de Pd/PPhen da como resultado un rendimiento menor, posiblemente debido al aumento del tamaño de las nanopartículas de paladio (tabla 3, entrada 3 y fig. 5). Esta reactividad de los sólidos de Pd/PPhen no se puede atribuir a las especies residuales de Pd(PPh₃)₄.

Como se muestra en la fig. 9, la espectroscopía de RMN-P³¹ en estado sólido descartó la presencia de Pd(PPh₃)₄ en el compuesto metal-polímero. La DRX indicó la presencia de nanopartículas de paladio cristalizadas (fig. 3). En línea con estos resultados, los espectros fotoelectrónicos de rayos X del catalizador Pd/PPhen muestran dos señales, que corresponden al Pd(0) 3d_{5/2} (335,9 eV) y 3d_{3/2} (341,2 eV), lo cual confirma el carácter metálico de la especie metálica responsable de la actividad catalítica.

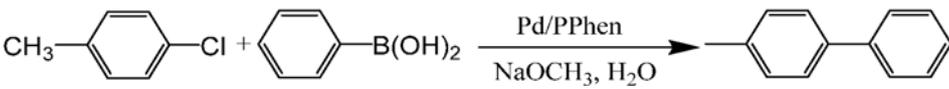
El notable rendimiento catalítico proporcionado por los materiales de Pd/PPhen contrasta con los pobres resultados obtenidos en las mismas condiciones de reacción mediante una variedad de catalizadores de referencia, incluyendo complejos metálicos solubles tales como Pd(PPh₃)₄ y Na₂PdCl₄, así como nanopartículas de paladio sobre soportes de carbono y de otro polímero (polidivinilbenceno, PDVB, que corresponde esencialmente a la columna vertebral de los catalizadores de Amberlyst, ampliamente aplicados) como vehículos sólidos. El uso de los complejos metálicos Pd(PPh₃)₄ y Na₂PdCl₄ como catalizadores da como resultado la formación no mensurable de 4-metil-1,1'-bifenilo en fase acuosa (tabla 3, entrada 4,5). No se pudo detectar ninguna traza del producto 4-metil-1,1'-bifenilo con el uso de un Pd/C comercial como catalizador (tabla 3, entrada 6).

Debido al tamaño relativamente mayor de las nanopartículas de paladio del Pd/C comercial (fig. 10), el Pd(PPh₃)₄, precursor del Pd/PPhen, también se usó para la impregnación con nanopartículas ultra-pequeñas de paladio sobre carbono (fig. 11) (2,7% en peso, intervalo de tamaño: 0,5-2,5 nm) y sobre PDVB (fig. 11) (2,7% en peso, intervalo de tamaño: 0,5-3,5 nm) como materiales soporte. Sin embargo, en claro contraste con el Pd/PPhen, los catalizadores de Pd/C y Pd/PDVB resultantes no son activos (tabla 3, entrada 7,8).

Por tanto el nuevo material de Pd/PPhen muestra una actividad catalítica excepcional, que no se ve alterada ni por complejos solubles ni por nanopartículas de paladio de tamaños análogos, soportados sobre vehículos de referencia formados por partículas de morfología y textura similar, pero de naturaleza química distinta. Esto sugiere claramente un papel dominante del material soporte de PPhen en el rendimiento catalítico. El fuerte efecto de soporte asociado con el PPhen se puede atribuir a la presencia de grupos biarilo, que están ausentes en el carbono y en el PDVB y que podrían permitir fuertes interacciones π-π con los substratos cercanos a las especies catalíticas de paladio.

El material compuesto de Pd/PPhen también muestra una notable capacidad para retener las especies de paladio catalítico dentro de la matriz polimérica portadora, lo cual permitiendo reciclar satisfactoriamente los catalizadores. La naturaleza de la "verdadera" especie catalítica en las reacciones de acoplamiento de Suzuki ha sido largamente debatida. En las condiciones experimentales elegidas por los presentes inventores, la eliminación del catalizador sólido del medio de reacción por filtración en caliente reveló que no se podía detectar ni producto ni 4-clorotolueno en la solución restante (para el análisis se extrajeron los reactivos y los productos). Este resultado demuestra que el vehículo sólido de PPhen tiene la capacidad de proporcionar localmente un entorno similar a un disolvente orgánico para las nanopartículas de paladio. Cuando se añadieron substratos frescos de 4-clorotolueno y ácido fenilborónico y base a esta solución libre de sólidos, junto con TBAB para transferir 4-clorotolueno a la fase acuosa, no se detectó ninguna reacción después de 3 horas a 80°C. El análisis elemental de la solución libre de catalizador reveló unas concentraciones de paladio por debajo de 10 ppm. Esta resistencia a la lixiviación del paladio permitió el reciclado eficiente del catalizador Pd/PPhen. La eficiencia de reciclado permanece entre 78% y 84% hasta la cuarta reacción de reciclaje, tal como muestra la tabla 2.

Tabla 2 - Reciclaje del catalizador Pd/PPhen para la reacción de acoplamiento de Suzuki

	
Tiempos de reciclado	Rendimiento (%)
0	82
1	79
2	82
3	84
4	78

Para ampliar el ámbito de reacción del catalizador soportado sobre polímero sólido, los presentes inventores han estudiado asimismo el rendimiento del Pd/PPhen en la oxidación de alcohol bencílico, tanto en fase líquida libre de disolvente como en fase gaseosa. Los procesos en fase líquida permiten estudiar la selectividad a distintos grados de conversión. Los procesos en fase gaseosa son sencillos de escalar y se pueden realizar fácilmente en régimen continuo. Por lo tanto, la oxidación del alcohol bencílico en fase gaseosa podría ser interesante para la aplicación práctica.

La elevada selectividad hacia el benzaldehído es el objetivo más importante de esta reacción, que tiene una gran importancia industrial. Se deben suprimir reacciones secundarias tales como la sobreoxidación a ácido benzoico con posterior descarboxilación y desproporción a tolueno. En fase líquida, la selectividad de benzaldehído en la reacción catalizada por Pd/PPhen es un 10-15% más alta que en la reacción catalizada por Pd/C a conversiones entre el 20% y el 80%. En fase gaseosa la selectividad fue inferior al 50% al emplear Pd/PPhen a 190°C y 160°C. Se observó benceno como producto principal, resultante de una sobreoxidación y posterior descarboxilación. A 120°C se obtuvo un rendimiento del 47% y un 79% de selectividad, pues se restringió tanto la sobreoxidación como la desproporción.

Figuras

La presente invención se ilustra más detalladamente en las figuras anexas. En ellas se muestra:

Figura 1: esquema de la formación de Pd/PPhen por acoplamiento de 1,2,4,5-tetrabromobenceno y ácido benceno-1,4-diborónico catalizado por (Ph₃P)₄Pd;

Figura 2: condiciones de reacción para precipitar paladio a partir de Pd(PPh₃)₄ e imagen TEM de las nanopartículas de paladio;

Figura 3: patrón de DRX de Pd/PPhen al 2,7% en peso, al 5,9% en peso y PPhen puro. Los picos de difracción corresponden a paladio cristalizado;

Figura 4: estructura del compuesto sólido de Pd/PPhen;

Figura 5: imagen TEM de Pd/PPhen al 5,9 % en peso obtenida de 450 mg de Pd(PPh₃)₄ mediante una reacción de un solo lote;

Figura 6: PPhen puro obtenido a 100°C. a, TEM a gran escala. b, TEM a pequeña escala;

Figura 7: PPhen después del tratamiento con HCl y H₂O₂. a, imagen TEM a gran escala. b, imagen TEM a pequeña escala. Se dispersaron 5 mg de polímero en 3 ml de HCl (1 M) y se hizo reaccionar con 0,1 ml de H₂O₂;

Figura 8: imágenes TEM de a: Pt/PPhen, b: Co/PPhen, c: Au/PPhen, d: Ru/PPhen, e: Ni/PPhen, f: VO_x/PPhen.

Figura 9: espectroscopía RMN-P³¹ en estado sólido; a, compuesto Pd/PPhen. La mayoría de especies de fósforo son Ph₃PO y (PhO)₃P, b, Pd(PPh₃)₄ sólido puro;

Figura 10: Pd/C obtenido de Sigma. a, imagen TEM. b, distribución de tamaños;

Figura 11: micrografías PHAADF-STEM de catalizadores a,b) Pd/C al 2,7% en peso y d,e) Pd/PDVB al 2,7% en peso preparados por impregnación de soportes con Pd(PPh₃)₄, seguida de descomposición/reducción térmica en una corriente con 20% de H₂/Ar. Distribución del tamaño de partícula del paladio de c) Pd/C al 2,7% en peso y f) Pd/PDVB al 2,7% en peso.

La presente invención se describe con mayor detalle en los siguientes ejemplos.

20 Ejemplo 1 - Preparación de polifenileno cargados con metal

A. Pd/PPhen unido a tetraBB (tetraBB-fenilo)

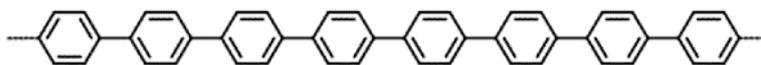
Para obtener el Pd/PPhen al 2,7% en peso se añade 1,2,4,5-tetrabromobenceno (0,765 g, 1,94 mmoles) y ácido benceno-1,4-diborónico (0,645 g, 3,89 mmoles) a 60 ml de dimetilformamida. La mezcla se desgasifica mediante tres ciclos de congelación-bombeo-descongelación. Después se añade K₂CO₃ (2,0 M, 7,5 ml) y Pd(PPh₃)₄ (0,225 g, 0,19 mmoles) y se realizan otros tres ciclos de congelación-bombeo-descongelación. Luego la mezcla se purga con Ar y se calienta a 150°C durante 20 h, con agitación. El producto precipita en agua y se lava con agua, diclorometano y metanol. Se obtienen aproximadamente 600 mg de un producto de color gris en cada lote.

Para obtener 2 g de polímero en un lote se cuadruplican todas las cantidades de productos químicos. La cantidad de Pd(PPh₃)₄ se cambió a 0,450 mg para obtener 5,9% en peso Pd/PPhen. Se agrega PVP (M_w = 55.000, 100 mg) a la síntesis para que los catalizadores se puedan dispersar en agua. Después se emplean para otras reacciones de acoplamiento cruzado en fase acuosa.

Se puede obtener Pd/PPhen al 2,7% en peso partiendo de 225 mg de Pd(PPh₃)₄ en una reacción de un solo lote. Se puede obtener Pd/PPhen al 5,9% en peso partiendo de 450 mg de Pd(PPh₃)₄ en una reacción de un solo lote.

B. Pd/PPhen unido a diBB (diBB-fenilo)

Para obtener el Pd/PPhen (100% de DBB) se añade 1,4-dibromobenceno (0,458 g, 1,94 mmoles) y ácido benceno-1,4-diborónico (0,332 g, 1,94 mmoles) a 30 ml de dimetilformamida. La mezcla se desgasifica mediante tres ciclos de congelación-bombeo-descongelación. Después se añade K₂CO₃ (2,0 M, 3,75 ml) y Pd(PPh₃)₄ (0,112 g, 0,1 mmoles) y se realizan otros tres ciclos de congelación-bombeo-descongelación. A continuación la mezcla se purga con Ar y se calienta a 150°C durante 20 h, con agitación. El producto precipita en agua y se lava con agua, diclorometano y metanol. Se obtienen aproximadamente 300 mg de un producto de color gris en cada lote.



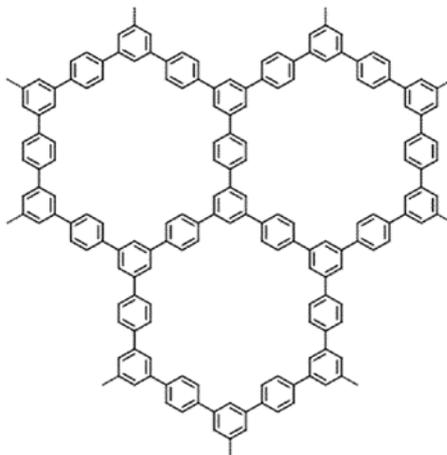
50 Estructura de (diBB-fenilo) lineal

C. Pd/PPhen unido a diBB-tetraBB (diBB/tetraBB-fenilo)

Para obtener el Pd/PPhen con 75%, 50% y 25% de diBB se añade una mezcla de 1,2,4,5-tetrabromobenceno y 1,4-dibromobenceno a 30 ml de dimetilformamida junto con ácido benceno-1,4-diborónico (0,645 g, 3,89 mmoles). La relación molar entre el 1,2,4,5-tetrabromobenceno y el 1,4-dibromobenceno es respectivamente de 1:3, 2:2 y 3:1 para Pd/PPhen (75%, 50% y 25% de DBB). La mezcla se desgasifica mediante tres ciclos de congelación-bombeo-descongelación. Después se añade K₂CO₃ (2,0 M, 7,5 ml) y Pd(PPh₃)₄ (0,225 g, 0,2 mmoles) y se realizan otros tres ciclos de congelación-bombeo-descongelación. A continuación la mezcla se purga con Ar y se calienta a 150°C durante 20 h, con agitación. El producto precipita en agua y se lava con agua, diclorometano y metanol. Se obtienen aproximadamente 600 mg de un producto de color gris en cada lote.

D. Pd/PPhen unido a triBB (triBB-fenilo)

5 Para obtener el Pd/PPhen(triDBB) se añade 1,3,5-tribromobenceno (0,816 g, 2,59 mmoles) y ácido benceno-1,4-diborónico (0,332 g, 1,94 mmoles) a 30 ml de dimetilformamida. La mezcla se desgasifica mediante tres ciclos de congelación-bombeo-descongelación. Después se añade K_2CO_3 (2,0 M, 3,75 ml) y $Pd(PPh_3)_4$ (0,112 g, 0,1 mmoles) y se realizan otros tres ciclos de congelación-bombeo-descongelación. A continuación la mezcla se purga con Ar y se calienta a 150°C durante 20 h, con agitación. El producto precipita en agua y se lava con agua, diclorometano y metanol. Se obtienen aproximadamente 600 mg de un producto de color gris en cada lote.



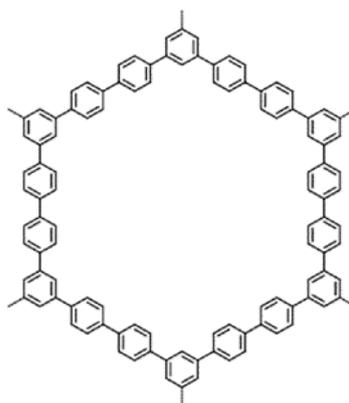
10

Estructura de triBB-fenilo

E. Pd/PPhen unido a triBB (triBB-bifenilo)

15 Para obtener el Pd/PPhen(triDBB+bifenilo) se añade 1,3,5-tribromobenceno (0,079 g, 0,25 mmoles) y ácido 4,4-bifenildiborónico (0,091 g, 0,375 mmoles) a 8 ml de dimetilformamida. La mezcla se desgasifica mediante tres ciclos de congelación-bombeo-descongelación. A continuación se añade K_2CO_3 (2,0 M, 0,75 ml) y $Pd(PPh_3)_4$ (0,025 g, 0,02 mmoles) y se realizan otros tres ciclos de congelación-bombeo-descongelación. Después la mezcla se purga con Ar y se calienta a 150°C durante 20 h, con agitación. El producto precipita en agua y se lava con agua, diclorometano y metanol. Se obtienen aproximadamente 50 mg de un producto de color gris en cada lote.

20



25

Estructura de triBB-bifenilo

Ejemplo 2 - Preparación de PPhen libre de metal

30 Método 1: Primero se añade 1,2,4,5-tetrabromobenceno (0,765 g, 1,94 mmoles) y ácido benceno-1,4-diborónico (0,645 g, 3,89 mmoles) a 60 ml de dimetilformamida. La mezcla se desgasifica mediante tres ciclos de congelación-bombeo-descongelación. A continuación se añade K_2CO_3 (2,0 M, 7,5 ml) y $Pd(PPh_3)_4$ (0,112 g, 0,10 mmoles) y se realizan otros tres ciclos de congelación-bombeo-descongelación. Después la mezcla se purga con Ar y se calienta a 100°C durante 12 h, con agitación. El producto precipita en agua y se lava con agua, diclorometano y metanol. Se obtienen aproximadamente 600 mg de un producto de color amarillo ligeramente en cada lote.

35

Método 2: Primero se sintetiza un Pd/PPhen mediante el proceso descrito en el ejemplo 1. A continuación se puede obtener PPhen puro, libre de metal, mediante los tratamientos con H₂O₂ y HCl del compuesto Pd/PPhen al 2,7% en peso en soluciones líquidas.

5 Ejemplo 3 - Preparación de Pd/PPhen a partir de PPhen

Para sintetizar Pd/PPhen al 5% en peso se disuelven 250 mg de Pd(PPh₃)₄ o 72 mg de acetilacetonato de Pd (Pd(acac)₂) en 12,5 g de CH₂Cl₂. Con esta solución se impregnan 500 mg de PPhen y a continuación se calcina en una atmósfera con 5% de H₂/Ar a 400°C durante 3 h. Como resultado se obtiene un sólido marrón. Para sintetizar Pd/PPhen con otra carga se varía la cantidad de Pd(PPh₃)₄ o de Pd(acac)₂.

10 Ejemplo 4 - Preparación de otros Me/PPhen a partir de PPhen

Para sintetizar Pt/PPhen, Au/PPhen, Ru/PPhen, Cu/PPhen, Ni/PPhen, Co/PPhen, Fe/PPhen y VO_x/PPhen se utiliza Pt(acac)₂, HAuCl₄, Ru(acac)₃, Cu(acac)₂, Ni(acac)₂, Co(acac)₂, Fe(acac)₃ y VO(acac)₂ en lugar del Pd(acac)₂ en el procedimiento del ejemplo 3.

15 Ejemplo 5 - Reacción de acoplamiento de Suzuki catalizada por Pd/PPhen

20 Habitualmente se introduce ácido fenilborónico (91,5 mg, 0,75 mmoles), metóxido de sodio (81,0 mg, 1,5 mmoles), Pd/PPhen al 2,7% en peso (15,7 mg, 4 μmoles) y PVP (M_w = 55.000, 0,5 mg) en 5 ml de agua. La solución se trata con ultrasonidos durante 0,5 h, y se le añade 4-clorotolueno (63,3 mg, 0,50 mmoles) y dodecano (35,0 mg, 0,21 mmoles). El dodecano sirve de patrón interno. La mezcla se desgasifica por medio de tres ciclos de congelación-bombeo-descongelación, se purga con Ar y se agita a 80°C durante 3 h. Se agrega tolueno a la solución para extraer los productos.

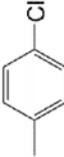
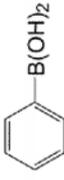
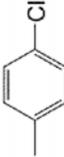
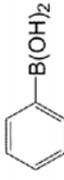
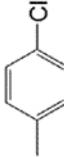
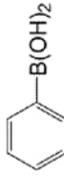
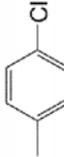
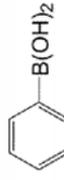
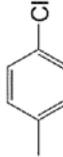
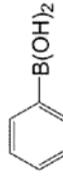
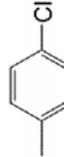
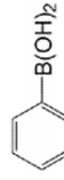
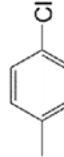
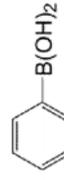
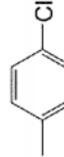
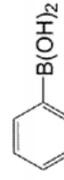
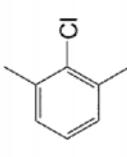
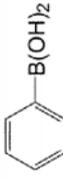
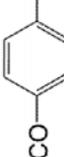
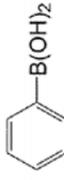
Los productos se analizan por cromatografía de gases (CG) equipada con detector de ionización de llama (DIL) para cuantificarlos. Para otras reacciones de acoplamiento de Suzuki se usan las mismas cantidades molares de cloruro de arilo o de ácido arilborónico en lugar de 4-clorotolueno o ácido fenilborónico. Para la reacción de acoplamiento de Suzuki con otros catalizadores se añaden catalizadores con igual cantidad molar de paladio en lugar del Pd/PPhen. Para el reciclado, los catalizadores se separan por filtración, se lavan con etanol, se secan y pesan, y se añaden a una nueva mezcla de reacción con una relación fija de Pd/4-clorotolueno del 0,8% molar.

25 Ejemplo 6 - Reacciones de acoplamiento de Suzuki catalizadas por Pd/PPhen

35 Análogamente al ejemplo 5 se llevan a cabo reacciones de acoplamiento de Suzuki catalizadas por el Pd/PPhen de la presente invención, usando otros reactivos, tal como está indicado en la tabla 3, incluyendo un material catalítico de Pd/PPhen preparado de acuerdo con la patente US 3.974.095.

40

Tabla 3 - Reacciones de acoplamiento de Suzuki con el empleo de diferentes catalizadores de Pd, cloruros de arilo y ácidos arilborónicos

Entrada	Cloruro de alilo	Ácido arilborónico	Catalizador	Tiempo (h)	Rendimiento (%)
1			Pd/PPhen al 2,7% e.p. en C ₂ H ₅ OH/agua	3	82
2			Pd/PPhen al 2,7% e.p.	3	82
3			Pd/PPhen al 5,9% e.p.	3	27
4			Pd(PPh ₃) ₄ [†]	3	n.d.
5			Na ₂ PdCl ₄ [†]	3	n.d.
6			Pd/C de Sigma Aldrich	3	n.d.
7			Pd/C [†]	3	n.d.
8			Pd/PDVB [†]	3	n.d.
9			Pd/PPhen al 2,7% e.p.	3	55
10			Pd/PPhen al 2,7% e.p.	3	20

(continuación)

Entrada	Cloruro de alilo	Ácido arilborónico	Catalizador	Tiempo (h)	Rendimiento (%)
11			Pd/PPhen al 2,7% e.p.	20	80
12			Pd/PPhen al 2,7% e.p.	3	51
13			Pd/PPhen al 2,7% e.p.	20	87
14			Pd/PPhen (25%, al 2,7% e.p. (diBB))	3	32
15			Pd/PPhen (50%, al 2,7% e.p. (diBB))	3	43
16			Pd/PPhen (75%, al 2,7% e.p. (diBB))	3	24
17			Pd/PPhen (10% diBB) al 2,7% e.p.	3	13
18			Pd/PPhen según US 3.974.095 (Pd 2,7% e.p.)	3	5

5 Condiciones de reacción, si no se indica otra cosa: 0,5 mmoles de cloruro de alilo, 0,75 mmoles de ácido arilborónico, 1,5 mmoles de NaOCH₃, catalizador (0,8% molar de Pd respecto al cloruro de alilo), 0,5 mg de PVP, 5 ml de agua, 80°C bajo atmósfera de argón. [†]Se añaden 0,3 mmoles de bromuro de tetrabutilamonio (TBAB) como catalizador de transferencia de fase. [‡]Aquí el Pd/C y el Pd/PDVB se preparan por impregnación, utilizando carbón activo o PDVB y P(PPh₃)₄ y calcinando luego durante 3 h a 250°C en atmósfera de H₂/Ar. n.d.: no detectable.

Estos resultados de la tabla 3 demuestran la superioridad del catalizador Pd/PPhen sobre todos los demás sistemas estudiados. En la catálisis homogénea, el Pd(PPh₃)₄ es suficientemente reactivo para los cloruros de (hetero)arilo activados en solución no acuosa. Sin embargo se necesitan unos ligandos más efectivos, como los carbenos N-heterocíclicos, el P(*t*Bu)₃ o la familia de fosfinas desarrolladas por Buchwald y colaboradores, para que los complejos de paladio catalicen las reacciones de acoplamiento de Suzuki donde intervienen cloruros de arilo inactivados tales como clorotolueno, 2-cloro-1,3-dimetilbenceno o 4-cloroanisol, debido a su baja reactividad intrínseca, la cual está relacionada con los efectos estéricos de los sustituyentes y el efecto dador de electrones para la adición oxidativa.

Es sabido que estos sustratos constituyen un desafío aún mayor para la catálisis heterogénea. Lo interesante es que el polifenileno también contiene unas subestructuras de biarilo, semejantes a los ligandos de Buchwald, que ofrecen un entorno similar para la especie de Pd catalítica en el compuesto sólido de Pd/PPhen. De hecho, en unas condiciones de reacción relevantes, el uso del Pd/PPhen como catalizador en la reacción de acoplamiento de Suzuki del 2-cloro-1,3-dimetilbenceno con ácido arilborónico produce un rendimiento de reacción superior al 50% al cabo de solo tres horas (tabla 3, entrada 9). Se obtienen unos rendimientos de reacción superiores al 80% para distintos sustratos no activados después de 20 h (tabla 3, entrada 11, 13). Los resultados indican que el PPhen puede actuar como ligando para estabilizar el estado de transición de la adición oxidativa y/o de la eliminación reductora. La transformación del Pd(PPh₃)₄ a Pd/PPhen permite reacciones que son imposibles para el Pd(PPh₃)₄ por sí solo. Este hallazgo sugiere que una ingeniería cuidadosa de soportes permite efectuar reacciones catalíticas que hasta la fecha han sido inaccesibles para los catalizadores sólidos.

Ejemplo 7 - Oxidación de alcohol bencílico sin disolventes organizada por lotes

Normalmente se introduce alcohol bencílico (10,4 g, 0,096 moles) y Pd/PPhen (10 mg, 2,5 μmoles) o Pd/C en un recipiente de vidrio incluido en un reactor de acero inoxidable del tipo autoclave. El reactor se purga con O₂ y se mantiene por debajo de 5 bar de O₂. El producto se analiza por CG-DIL empleando dodecano como patrón.

Ejemplo 8 - Oxidación de alcohol bencílico en un reactor de flujo de pistón

Se mezcla Pd/PPhen (20 mg) con arena de cuarzo (200 mg) y se envasa en un reactor tubular (6 mm × 160 mm). Un evaporador de alcohol bencílico está conectado con la parte superior del reactor tubular. Las temperaturas del evaporador y del reactor son controladas por hornos tubulares individuales. Se inyecta alcohol bencílico (0,1 ml·h⁻¹) en el evaporador con una bomba de jeringa y se transporta mediante O₂ (50 m·min⁻¹) al reactor. Se controla que la presión parcial del alcohol bencílico sea inferior a su presión de vapor. Los productos se recogen en una solución de tetrahidrofurano enfriada con hielo seco, que tiene una salida de gas a la atmósfera. Las soluciones se analizan por CG-DIL a intervalos de una hora, empleando dodecano como patrón. Los resultados se muestran en la tabla 4.

Tabla 4 - Oxidación de alcohol bencílico en flujo de pistón

Catalizador	Temperatura (°C)	Rendimiento de benzaldehído (%)	Conversión (%)	Selectividad (%)
Pd/PPhen	190	25	84	29
Pd/PPhen	160	33	80	43
Pd/PPhen	120	47	59	79
Pd/C	120	12	23	46

Condiciones de reacción: caudal de alcohol bencílico 0,1 ml·h⁻¹, flujo de O₂ 50 m·min⁻¹, catalizadores: 20 mg de Pd/PPhen al 2,7% en peso y 4 mg de Pd/C al 5% en peso; los productos se recogen entre la 3^a y la 4^a hora en régimen normal.

Métodos de análisis

Las imágenes de TEM y HAADF-STEM se obtuvieron mediante un microscopio TEM FEI Titan 80-300ST, provisto de cañón de emisión de campo (FEG), operado a 30 kV. La tomografía de electrones se llevó a cabo recopilando una serie de imágenes HAADF-STEM mediante giros a lo largo de un intervalo de inclinación de - 70° hasta + 75°, con incrementos de inclinación de 2°. Las series de giros se alinearon usando un grupo de nanopartículas de paladio (2-3,5 nm), originarias del compuesto de Pd/PPhen, como marcadores de referencia. El tomograma se reconstruyó utilizando un algoritmo de retroproyección ponderada en IMOD. La segmentación y visualización 3D de las distintas fases en el volumen reconstruido se realizó en Avizo (FEI, Países Bajos). La obtención de imágenes SEM se realizó en un Hitachi S-5500 FEG SEM. La medición de DRX se realizó en un difractómetro Stoe STADI P con geometría Bragg-Brentano y radiación Cu-Kα_{1,2}, utilizando un monocromador secundario de grafito. La isoterma de adsorción de N₂ se midió en el analizador de adsorción Micromeritics ASAP 2010 a 77 K, después de la activación en vacío a 250°C durante 24 h. Los análisis XPS se realizaron en un espectrómetro Kratos HSi con un analizador hemisférico. La fuente de rayos X monocromática de Al K_α (E = 1486,6 eV) se operó a 15 kV y 15 mA. Se aplicó una energía de paso del analizador de 40 eV para los barridos estrechos. El modo híbrido se usó como modo de lente. La presión base en la cámara de análisis durante el ensayo fue de 45 × 10⁻⁷ Pa. Todos los espectros fueron corregidos de carga respecto al pico fotónico de C1 s a 284,5 eV. Las mediciones de TG se efectuaron en un analizador térmico Netzsch STA 449C con una velocidad de calentamiento de 10°C min⁻¹. Los espectros de RMN en estado sólido se registraron

en un espectrómetro Bruker Avance 500WB empleando una sonda doble MAS estándar (DVT BL4) a frecuencias de resonancia de 125,8 MHz y 202,5 MHz para C^{13} y P^{31} , respectivamente. El desacoplamiento de protones de alta potencia (CW) y las velocidades de giro entre 10 y 12 kHz se aplicaron para todos los espectros. La densidad del PPhen se midió con el picnómetro de gas Accupyc 1330, de Micromeritics.

5

Resumen

Como se ha demostrado anteriormente, los catalizadores de la presente invención muestran una actividad excelente para el acoplamiento de 1,3-dimetil-2-clorobenceno con ácido 2-tolilborónico, una reacción que constituye un serio reto, incluso para los catalizadores moleculares en condiciones de reacción homogéneas. Los catalizadores también muestran una alta selectividad en la oxidación aeróbica, tanto en fase líquida como en fase gaseosa. Por lo tanto, el soporte de polifenileno presenta un gran potencial como plataforma de catalizadores orgánicos, para llevar a cabo reacciones orgánicas que actualmente son imposibles con catálisis heterogénea.

10

Se ha desarrollado una plataforma sólida de catalizadores, basada en polifenileno, para reacciones catalizadas por metales que suelen realizarse en fase homogénea. El catalizador de Pd/PPhen, sintetizado mediante la articulación adecuada de la reacción de acoplamiento CC con la descomposición de $Pd(PPh_3)_4$, muestra actividades catalíticas excepcionales en las reacciones de acoplamiento de Suzuki en fase acuosa utilizando sustratos no activados, tales como 1,3-dimetil-2-clorobenceno y 4-cloroanisol.

15

20

El soporte de PPhen, formado por anillos aromáticos, puede servir como un solvente orgánico sólido y proporciona el entorno local para las reacciones orgánicas. El soporte de PPhen también muestra un efecto sinérgico para las reacciones de acoplamiento de Suzuki, como lo confirman los experimentos de control con el uso de catalizadores convencionales, tales como las nanopartículas de paladio soportadas por carbono y PDVB, que tienen los mismos intervalos de tamaño que los del Pd/PPhen.

25

Los catalizadores de Pd/PPhen muestran una notable capacidad para retener las especies catalíticas de paladio, lo que permite un buen reciclado. Asimismo se consiguió una alta selectividad en la conversión de alcohol bencílico a benzaldehído con el uso de Pd/PPhen, tanto en fase líquida como en fase gaseosa. El PPhen muestra su potencial como plataforma de catalizadores orgánicos para permitir diversas reacciones orgánicas que actualmente resultan imposibles mediante catálisis heterogénea.

30

REIVINDICACIONES

1. Partículas poliméricas de polifenileno cargadas de catalizador que llevan nanopartículas del material catalítico activo dispersas en la red de polímero, de modo que dichas nanopartículas tienen un tamaño de partícula de 0,25 a 10 nm y el material catalíticamente activo está escogido del grupo formado por metales elegidos entre Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Mo, Se, Sn, Pt, Ru, Pd, W, Ir, Os, Rh, Nb, Ta, Pb, Bi, Au, Ag, Sc, Y, así como aleaciones y compuestos de los mismos, de modo que dichos compuestos se eligen entre óxidos, fosfuros, nitruros o sulfuros, y dichas partículas poliméricas de polifenileno se pueden obtener mediante una reacción de acoplamiento de Suzuki de compuestos de di-, tri- o tetrahalo-arilo, o mezclas de los mismos, con compuestos arílicos de ácido di-, tri- o tetraborónico, o mezclas de los mismos, y dichas nanopartículas están presentes en una proporción del 0,25 al 15% en peso respecto al peso total del polímero.
2. Partículas poliméricas de polifenileno cargadas de catalizador según la reivindicación 1, de manera que las nanopartículas del material catalítico activo dispersas en la red de polímero tienen un tamaño de partícula de 0,25 hasta 5 nm.
3. Partículas poliméricas de polifenileno cargadas de catalizador según la reivindicación 1 o 2, de manera que el material catalítico activo es un metal elegido del grupo formado por Co, Ni, Pt, Ru, Pd, Ag, Au y sus aleaciones.
4. Partículas poliméricas de polifenileno cargadas de catalizador según la reivindicación 1, 2 o 3, de manera que dichas nanopartículas están presentes en una proporción del 2,5 al 10% en peso respecto al peso total del polímero.
5. Partículas poliméricas de polifenileno cargadas de catalizador según una de las reivindicaciones 1 a 4, de manera que las partículas poliméricas de polifenileno cargadas de catalizador se pueden obtener mediante una reacción de acoplamiento de Suzuki de compuestos de di-, tri- o tetrahalo-arilo con compuestos arílicos de ácido di-, tri- o tetraborónico en presencia de un compuesto de paladio-fosfina y una base, y la relación molar del compuesto de halógeno-arilo al compuesto arílico de ácido borónico está comprendida en el intervalo de 2,5 : 1,0 a 1,0 : 2,5, preferiblemente de 2,0 : 1,0 a 1,0 : 2,0 y con mayor preferencia de 1,5 : 1,0 a 1,0 : 1,5.
6. Proceso para preparar partículas poliméricas de polifenileno cargadas de catalizador según la reivindicación 5, en el cual los compuestos de di-, tri- o tetrahalo-arilo o sus mezclas se hacen reaccionar con compuestos arílicos de ácido di-, tri- o tetraborónico o mezclas de los mismos en presencia de un compuesto de paladio, preferiblemente un compuesto de paladio-fosfina, y una base en un intervalo de temperatura de 130°C hasta 250°C mediante una reacción de acoplamiento de Suzuki, de modo que la relación molar del compuesto de halógeno-arilo al compuesto arílico de ácido borónico está comprendida en el intervalo de 2,5 : 1,0 a 1,0: 2,5, preferiblemente de 2,0: 1,0 a 1,0: 2,0 y con mayor preferencia de 1,5: 1,0 a 1,0: 1,5.
7. Proceso para preparar partículas poliméricas de polifenileno cargadas de catalizador según la reivindicación 6, de modo que dichos compuestos de di-, tri- o tetrahalo-arilo se eligen entre los compuestos de di-, tri- o tetrahalo-fenilo o -bifenilo o mezclas de ellos.
8. Proceso para preparar partículas poliméricas de polifenileno cargadas de catalizador según la reivindicación 6 o 7, de manera que dichos compuestos arílicos de ácido di-, tri- o tetraborónico se seleccionan entre los compuestos fenílicos o bifenílicos del ácido di-, tri- o tetraborónico o mezclas de ellos.
9. Proceso para preparar partículas poliméricas de polifenileno cargadas de catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, de modo que los compuestos de di-, tri- o tetrabromofenilo o -bifenilo, o mezclas de ellos, se hacen reaccionar con compuestos fenílicos o bifenílicos del ácido di-, tri- o tetraborónico o mezclas de ellos.
10. Partículas poliméricas de polifenileno cargadas de catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que pueden obtenerse mediante el proceso en que las partículas poliméricas de polifenileno cargadas de catalizador obtenibles según el procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9 se tratan mediante lixiviación oxidativa, con lo cual se elimina el metal Pd y las partículas poliméricas de polifenileno resultantes, exentas de metal, se impregnan con una solución de un compuesto metálico, preferiblemente de un complejo organometálico o de una sal metálica, y se evapora el disolvente.
11. Uso de las partículas poliméricas de polifenileno cargadas de catalizador según una de las reivindicaciones 1 a 5 o según la reivindicación 10 como catalizador en un proceso químico, en el que el material catalítico activo es un metal seleccionado entre Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Mo, Se, Sn, Pt, Ru, Pd, W, Ir, Os, Rh, Nb, Ta, Pb, Bi, Au, Ag, Sc, Y o sus aleaciones o compuestos de los mismos, y dichos compuestos se eligen de óxidos, fosfuros, nitruros o sulfuros.
12. Uso de las partículas poliméricas de polifenileno cargadas de catalizador según la reivindicación 11, en que el proceso químico es una reacción de acoplamiento de Suzuki o una reacción de oxidación.

13. Uso de las partículas poliméricas de polifenileno cargadas de catalizador según la reivindicación 11 o 12, en que dichas partículas poliméricas de polifenileno cargadas de catalizador son recicladas de un proceso catalítico

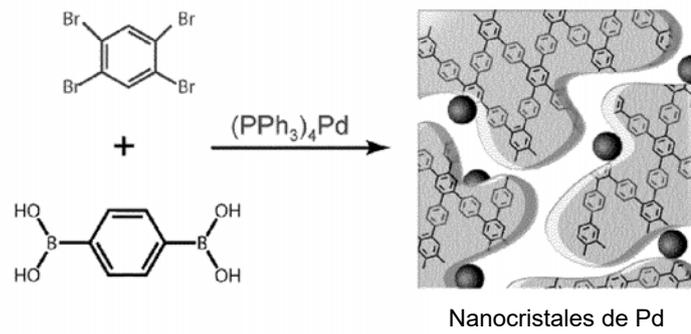


Figura 1

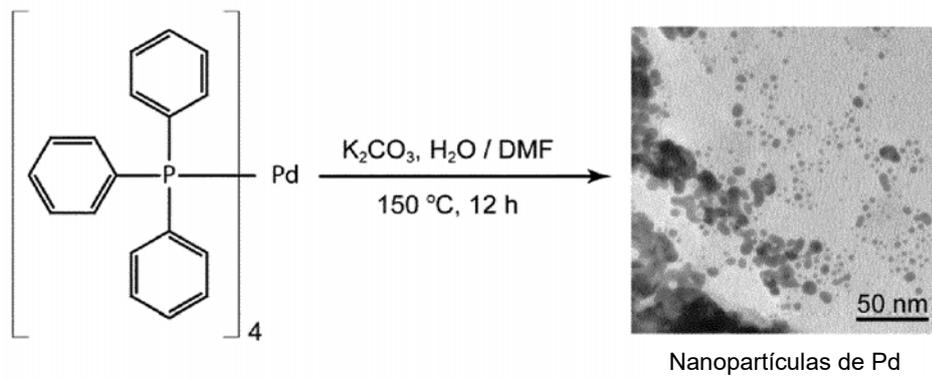


Figura 2

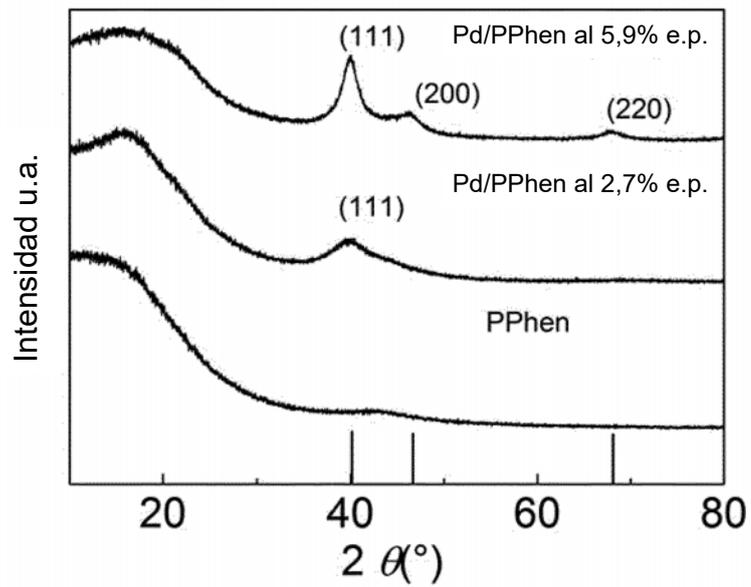


Figura 3

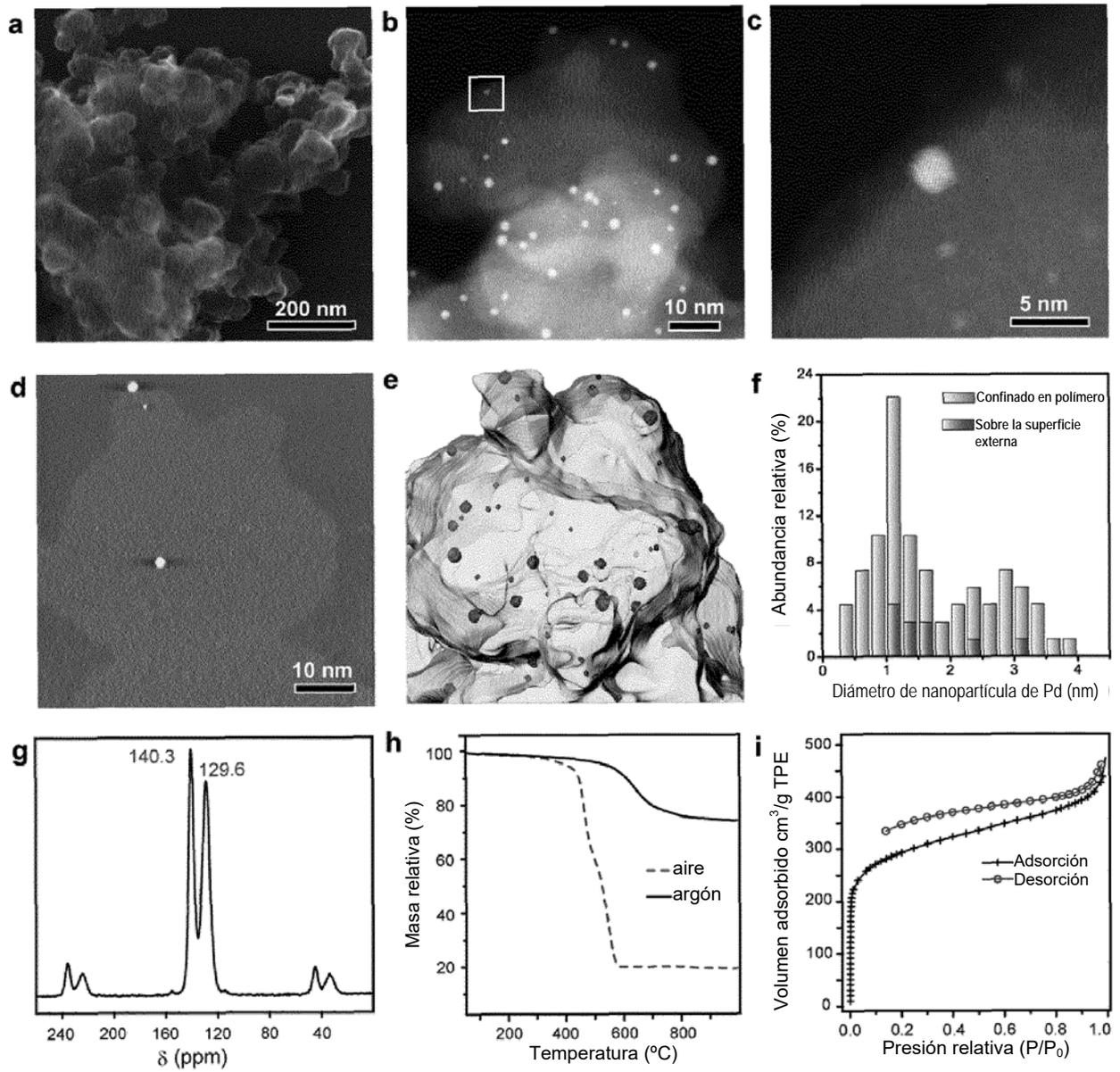


Figura 4

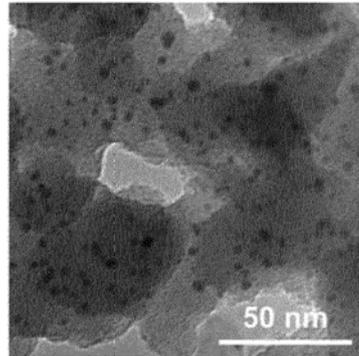


Figura 5

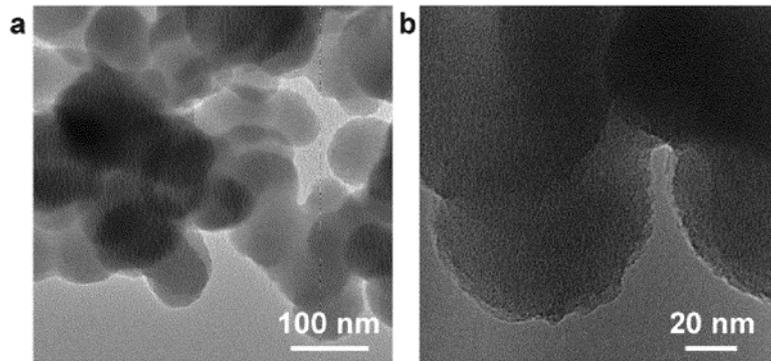


Figura 6

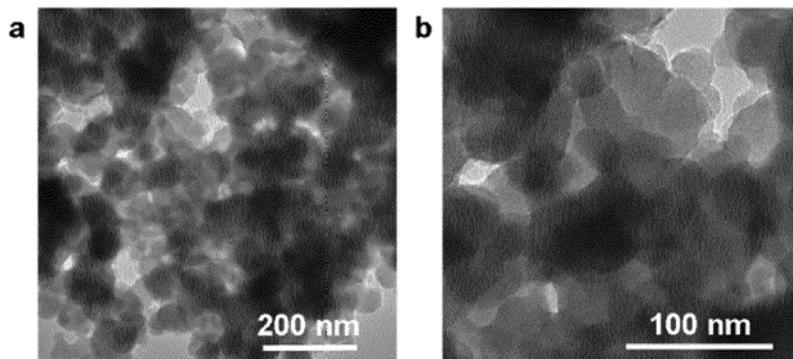
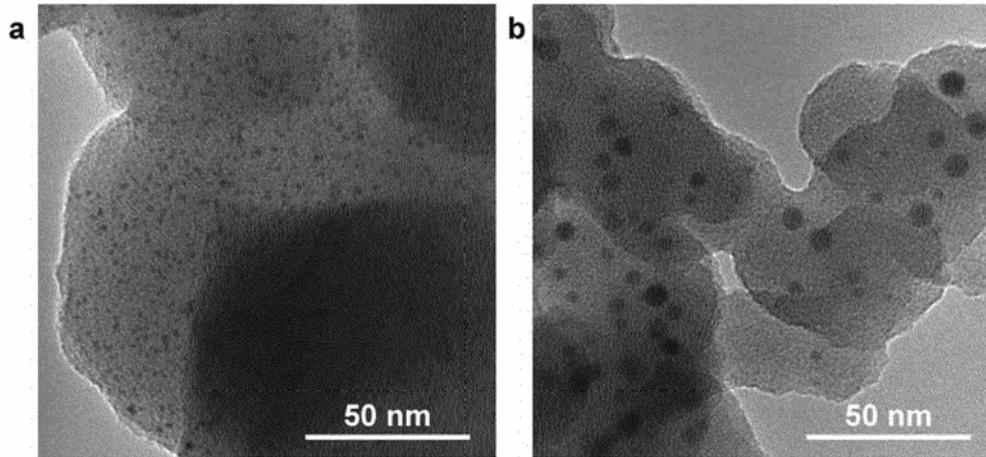


Figura 7



Figuras 8 a, b

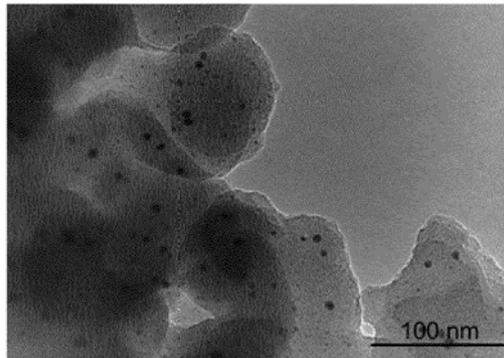


Figura 8 c

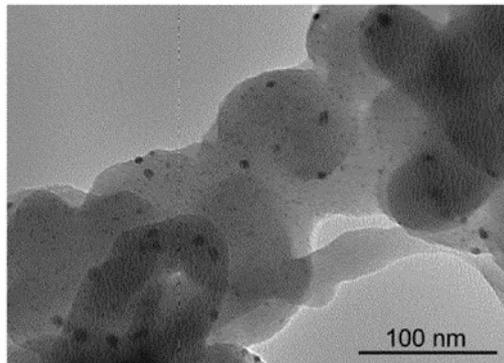


Figura 8 d

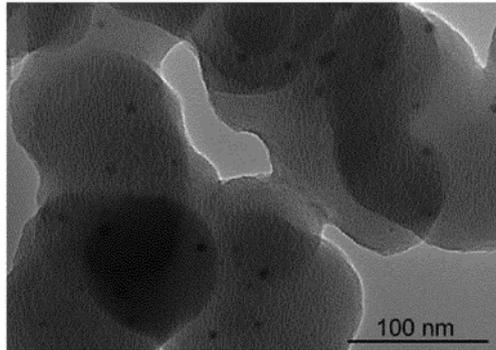


Figura 8 e

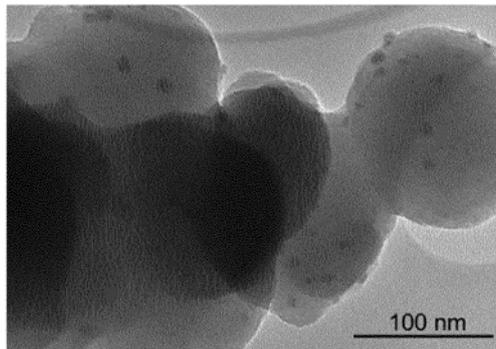


Figura 8 f

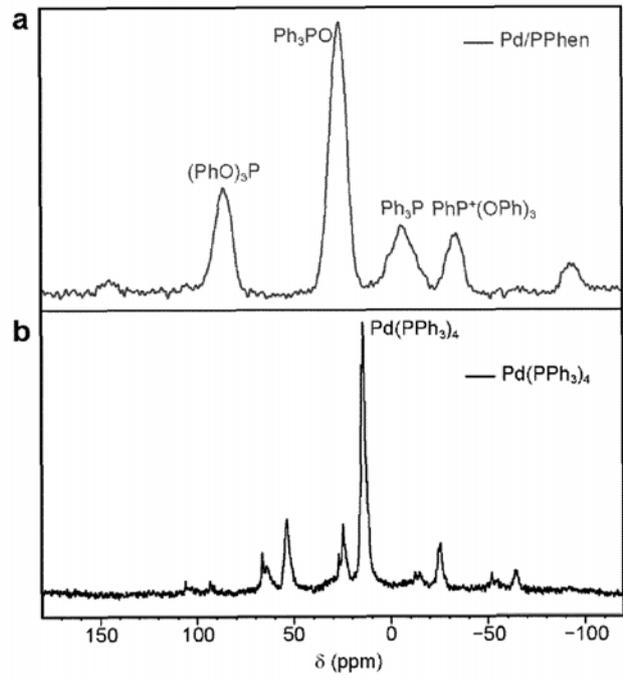


Figura 9

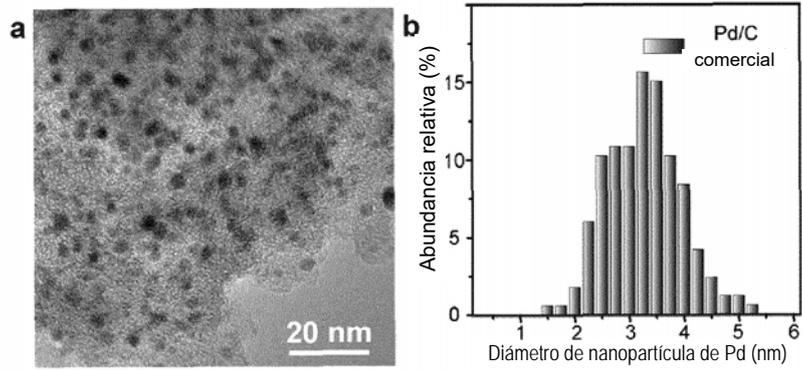


Figura 10

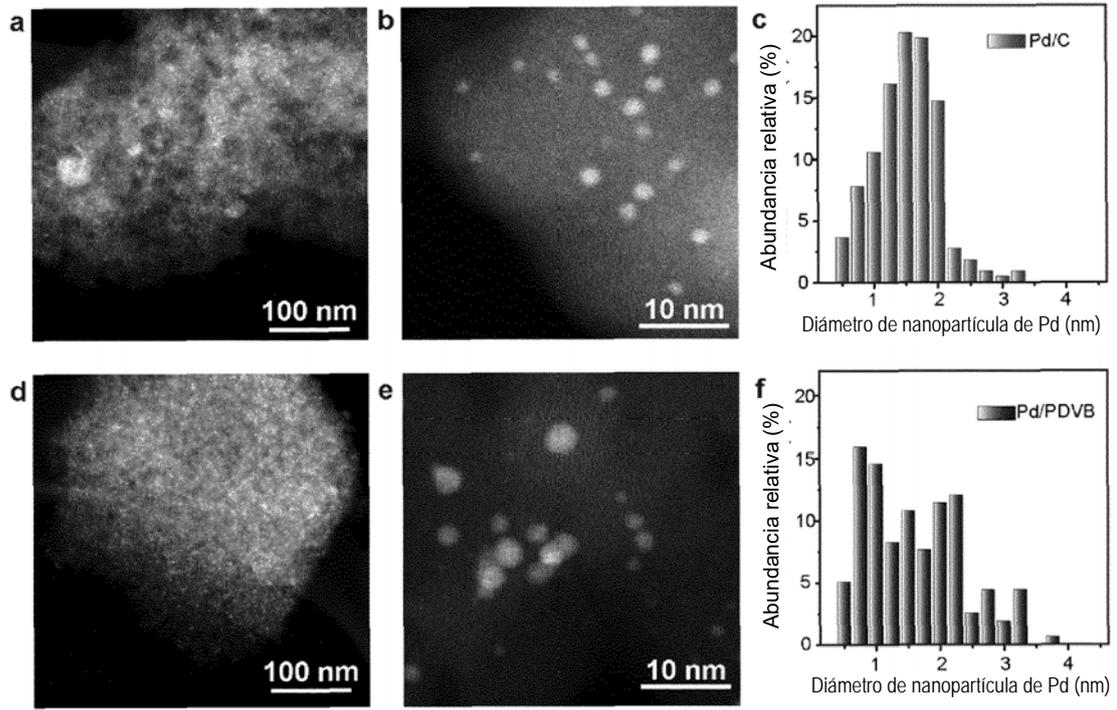
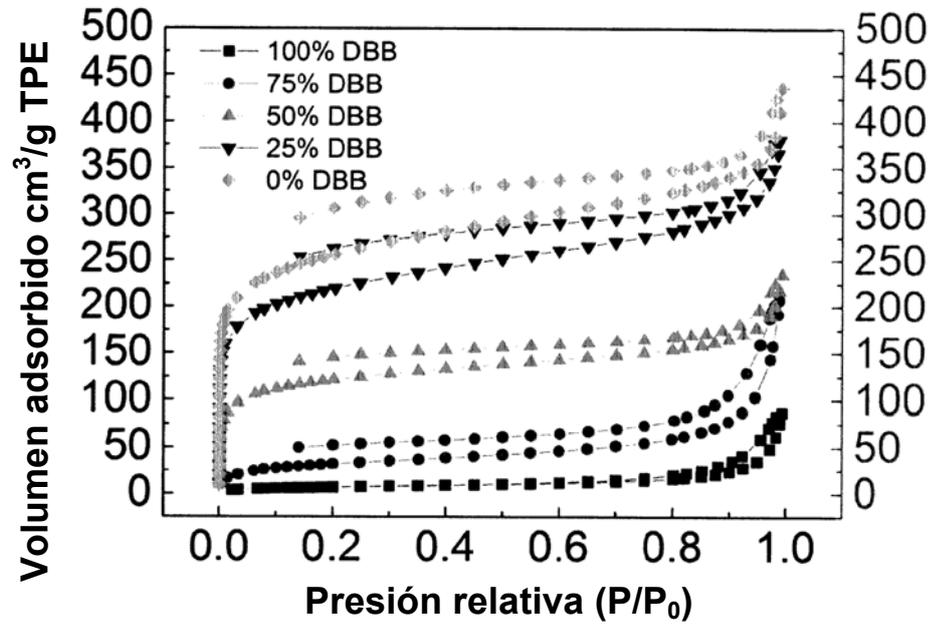


Figura 11



Fisiorción de diBB-fenilo y diBB/tetraBB-fenilo

Figura 12