



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 334 877**

② Número de solicitud: 200802659

⑤ Int. Cl.:
C07C 245/02 (2006.01)
B01J 21/00 (2006.01)
B01J 23/00 (2006.01)
B01J 23/52 (2006.01)

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

⑫ Fecha de presentación: **15.09.2008**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **16.03.2010**

Fecha de la concesión: **21.12.2010**

⑭ Fecha de anuncio de la concesión: **04.01.2011**

⑮ Fecha de publicación del folleto de la patente:
04.01.2011

⑰ Titular/es: **Universidad Politécnica de Valencia
CTT-Edif. 6G - Camino de Vera, s/n
46022 Valencia, ES
Consejo Superior de Investigaciones Científicas
(CSIC)**

⑱ Inventor/es: **Grrirane, Abdessamad;
Corma Canós, Avelino y
García Gómez, Hermenegildo**

⑳ Agente: **Pons Ariño, Ángel**

㉑ Título: **Preparación de azo compuestos con catalizadores sólidos.**

㉒ Resumen:

Preparación de azo compuestos con catalizadores sólidos.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de compuestos azo que comprende la reacción, entre al menos:

- una amina o poliamina,
- oxígeno molecular,
- un catalizador que está formado por al menos un soporte seleccionado entre al menos un óxido metálico de alguno de los elementos de los grupos 3, 4, 5, 6, 8, 9, 11 y 13, sílice, un compuesto laminar aniónico de tipo hidrotalcita o sus derivados, carbón activo o un polímero orgánico. Además dicho catalizador puede contener nanopartículas de oro.

ES 2 334 877 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Preparación de azo compuestos con catalizadores sólidos.

5 **Campo de la invención**

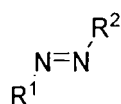
La presente invención se refiere a unos catalizadores sólidos heterogéneos basados en óxidos metálicos nanoparticulados conteniendo o no oro y en diferentes soportes conteniendo o no nanopartículas de oro capaces de promover la formación de azo compuestos y especialmente azo compuestos aromáticos simétricos o asimétricos mediante reacción de aminas puras, mezclas de aminas ó poliaminas con oxígeno atmosférico como agente oxidante. Estos catalizadores pueden operar en procesos en continuo o en procesos por cargas, pudiéndose en este caso recuperar el sólido por filtración y ser reutilizado en una nueva reacción sin merma de su actividad catalítica. Cuando estos catalizadores contienen oro en forma de nanopartículas es posible acoplar el proceso de oxidación de las aminas con un proceso previo que consiste en la formación de estas aminas por hidrogenación de nitro compuestos. De esta manera un solo catalizador puede efectuar la transformación de nitro compuestos en azo compuestos.

Estado de la técnica

Los azo compuestos tienen en común la presencia de un doble enlace -N=N- (Esquema 1) y pueden ser alifáticos ó aromáticos en función de que las terceras valencias de los nitrógenos se saturan con grupos alquilo o arilo. Además, los azo compuestos se pueden clasificar en simétricos y asimétricos en función de que los sustituyentes de cada uno de los nitrógenos sean idénticos o diferentes.

Esquema 1

Grupo funcional y estructura de los azo compuestos



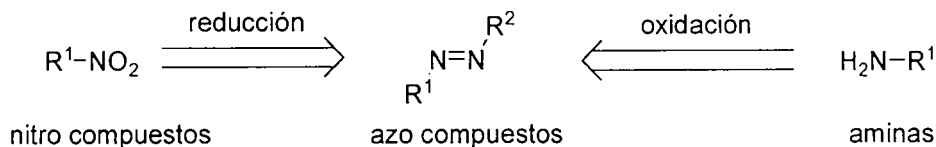
simétricos: $\text{R}^1=\text{R}^2$
 asimétricos R^1 diferente de R^2
 aromático R^1 y/ó $\text{R}^2 =$ grupo arilo

azo compuestos

Los azo compuestos se utilizan como generadores de radicales libres del carbono, como pigmentos, colorantes, aditivos alimentarios, como compuestos farmacéuticos y como ligandos de metales. Los azo compuestos representan un estado de oxidación intermedio entre los nitro compuestos y las aminas y, por tanto, pueden obtenerse a partir de compuestos de alguna de estas familias (Esquema 2). Las reacciones se llevan a cabo empleando cantidades estequiométricas de agentes oxidantes ó reductores, que a menudo contienen metales de transición o reactivos molestos para el medio ambiente. Hasta la fecha no se ha descrito en el estado del arte ningún proceso que utilice catálisis heterogénea, que transcurra con una alta conversión, y que presente una alta selectividad.

Esquema 2

Posibles precursores de azo compuestos



Los azo compuestos pueden prepararse a partir de aminas por reacción con agentes oxidantes como por ejemplo el tetraacetato de plomo. Los azo compuestos también pueden obtenerse por reducción de nitro compuestos con metales como por ejemplo con plomo. Los azo compuestos asimétricos aromáticos pueden prepararse mediante una reacción de acoplamiento de una sal de diazonio con un compuesto aromático activado frente a la reacción de sustitución electrofílica. En este caso, la forma habitual de preparar la sal de diazonio es por reacción con nitritos en medio ácido. También en este caso se requieren cantidades estequiométricas de nitrito que actúa como oxidante moderado.

En el procedimiento descrito según la presente invención se emplean catalizadores heterogéneos y reutilizables para llevar a cabo la formación de azo compuestos a partir de aminas por oxidación aeróbica. Además, se ha observado que en el caso en el que los catalizadores comprendan nanopartículas de oro estas incrementan notablemente la actividad

y la selectividad de dicho procedimiento. Por tanto, el procedimiento de la invención permite obtener azo compuestos alifáticos y aromáticos de aminas y poliaminas con un alto rendimiento y elevada pureza mientras que el carácter heterogéneo del catalizador sólido facilita su separación, recuperación y reutilización.

5 Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de compuestos azo que comprende la reacción entre al menos:

10 - una amina o poliamina,

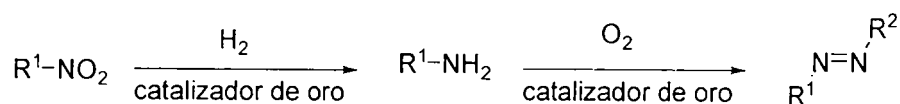
- oxígeno molecular,

15 - un catalizador que está formado por al menos un soporte seleccionado entre al menos un óxido metálico de alguno de los elementos de los grupos 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 11 y 13, sílice, un compuesto laminar aniónico de tipo hidrotalcita o sus derivados, carbón activo y un polímero orgánico.

Los azo compuestos son obtenidos actualmente mediante reacciones no catalíticas que emplean cantidades este-
20 quiométricas de metales o compuestos metálicos o de otros reactivos. Los procedimientos de formación de azo compuestos hasta ahora descritos no cumplen con los principios de la "Química Verde" que pretende desarrollar procesos químicos que no produzcan subproductos negativos para el medio ambiente. En la presente invención se describe un procedimiento en el que se emplean catalizadores heterogéneos y reutilizables para llevar a cabo la formación de azo
25 compuestos a partir de aminas por oxidación aeróbica. El reactivo que se consume en este proceso es el oxígeno para dar agua como subproducto. Además, alternativamente, para el caso de aquellos catalizadores que pueden contener oro, el sustrato de partida de la síntesis podría ser un nitro compuesto el cual es sometido primero a una hidrogenación catalítica selectiva del grupo nitro y, posteriormente, en el mismo ó diferente reactor y con el mismo o diferente catalizador de oro podría sufrir una oxidación subsecuente a azo compuesto. El Esquema 3 resume la secuencia de
30 síntesis.

Esquema 3

Uso de catalizadores de oro para llevar a cabo dos procesos acoplados que partiendo de nitro compuestos conducen a la formación de azo compuestos



Según una realización particular de la presente invención, el soporte del catalizador utilizado es un óxido metálico de alguno de los elementos de los grupos, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 11 y 13. De manera preferente dicho óxido metálico está
45 seleccionado entre TiO_2 , Ce_xO_y , Al_2O_3 , MgO , CaO , Cu_xO_y , Co_xO_y , Fe_xO_y , Cr_xO_y , Y_2O_3 , ZrO_2 y combinaciones de los mismos.

Según una realización preferente el óxido metálico es óxido de titanio. Según otra realización preferente el óxido metálico es óxido de cerio. Según otra realización preferente el óxido metálico es óxido de ytrio. Según otra realización preferente el óxido metálico es óxido de
50 zirconio.

Además, según el procedimiento de la presente invención, el tamaño de partícula del óxido puede estar de manera preferente entre 1 y 50 nm.

Según una realización particular, los óxidos metálicos que se han citado anteriormente pueden contener además un pequeño porcentaje de otro/otros elementos (metálicos o no) que pueden actuar como agentes dopantes. Estos
55 elementos están seleccionados de manera preferente entre elementos de los grupos 9, 10, 11 y 12. Algunos ejemplos no limitativos de estos elementos pueden ser Pt, Pd, Fe, Cu, La, Pr, Au, N, C, S y combinaciones de los mismos.

Según una realización particular de la presente invención, el óxido de titanio nanoparticulado (tamaño de partícula promedio de 25 nm) predominantemente en fase anatasa (80%) cataliza la formación de anilina en azobenceno con una
60 conversión del 97% y una selectividad del 99%. Otra realización particular, el óxido de cerio nanoparticulado (tamaño de partícula promedio 5 nm) es capaz de producir una conversión del 90% y una selectividad hacia el azobenceno del 59%.

En el procedimiento de la presente invención, el soporte del catalizador puede ser al menos un material micropo-
65 roso, preferentemente un material zeolítico. También, de manera particular, el soporte puede ser al menos un material mesoporoso estructurado.

Según una realización preferente el soporte es sílice.

Según otra realización del procedimiento de la presente invención, el soporte es al menos un compuesto laminar aniónico del tipo hidrotalcita o sus derivados.

Según otra realización del procedimiento de la presente invención, el soporte es carbón activo.

Según otra realización del procedimiento de la presente invención, el soporte es al menos un polímero orgánico. Este soporte puede ser un copolímero que puede estar seleccionado entre copolímero de estireno, copolímero de 4-hidroxietil estireno y copolímero de 4-glicidil estireno. También, según otra realización, el soporte es un polímero de tipo dendrímero que puede estar seleccionado entre dendrímero de tipo PAMAM y tipo PEI.

Según una realización particular de la presente invención, el catalizador puede comprender además, al menos un metal de los grupos 9, 10 y 11 del sistema periódico, de manera preferente dicho metal es oro.

El tamaño de estas nanopartículas de oro es de vital importancia en la actividad catalítica, ya que la actividad del catalizador disminuye fuertemente cuando las partículas de oro superan un tamaño de 20 nm. Un tamaño de partícula adecuado para observar la catálisis de la reacción de oxidación con oxígeno de aminoras estaría de manera preferente entre 1 y 20 nm, más preferentemente entre 2 y 10 nm. Además, el oro se encuentra aproximadamente en un porcentaje entre 0,01 y 10%, más preferentemente entre 0,05 y 6% en peso en referencia al catalizador.

Tal y como acabamos de ver, en una realización preferida de la presente invención, el óxido metálico puede contener nanopartículas de oro. Cuando las partículas de oro se encuentran soportadas, la naturaleza del soporte tiene influencia sobre la actividad y selectividad final del catalizador. Estas nanopartículas de oro se encuentran preferentemente soportadas en un material insoluble que puede ser un polímero orgánico o carbón activo o incluso un soporte orgánico-inorgánico como por ejemplo un material reticular metal-orgánico (MOF). Sorprendentemente, el soporte no muestra demasiada actividad (caso de algunos polímeros orgánicos, carbón activo y MOF) por lo que la actividad catalítica deriva en estos casos casi íntegramente de las nanopartículas de oro. En los casos de las nanopartículas de oro soportadas en óxidos metálicos, la actividad catalítica que pueda presentar el óxido metálico se ve notablemente incrementada por estas nanopartículas de oro. Estos óxidos metálicos por ellos mismos pueden presentar, a su vez, cierta actividad catalítica en la reacción de oxidación de aminoras aromáticas por oxígeno para formar azobencenos. Pero como ya hemos dicho, la actividad medida como velocidad de reacción aumenta significativamente hacia el azo compuesto cuando el óxido nanoparticulado es modificado por adsorción de nanopartículas de oro en su superficie. También pueden ser soportes adecuados las zeolitas y óxidos estructurados mesoporosos con o sin tratamientos posteriores, o combinaciones de los mismos entre otros.

Por ejemplo, algunos óxidos como el óxido de cerio, óxido de titanio y óxido de hierro en ausencia de nanopartículas de oro dan conversiones más bajas para los mismos tiempos que los análogos conteniendo nanopartículas de oro. Así, cuando se incorpora oro sobre el soporte que forma parte del catalizador en cantidades entre 0,01 y 10% y más preferentemente entre 0,05 y 6% en peso en relación con el catalizador, la actividad y selectividad del catalizador es sorprendentemente mayor. El comportamiento del catalizador, en particular con óxidos metálicos en las reacciones descritas no se puede deducir ni derivar de los conocimientos del estado del arte en catálisis utilizando nanopartículas de óxidos metálicos conteniendo o no oro. (ASK Hashmi, J Hutchings Graham: Gold catalysis. Angew. Chem. Int. Ed. 45 (2006) 7896-936; SAK Hashmi: Gold-catalyzed organic reactions. Chemical Reviews 107 (2007) 3180-211; T Mallat, A Baiker: Chem. Rev. 104 (2004) 3037). Como soportes de las nanopartículas de oro se reivindican en la presente invención, entre otros, polímeros orgánicos que interaccionan con las nanopartículas de oro mediante fuerzas del tipo π -átomo metálico y que atrapan e inmovilizan las nanopartículas de oro al entrelazar las cadenas poliméricas alrededor de las nanopartículas. Por ejemplo, se puede utilizar como soporte poliestireno o un copolímero que contiene como monómeros estireno y derivados. Un catalizador preferido es aquel en el que tres co-monómeros (estireno, p-glicidil estireno y p-2-hidroxietil estireno) forman un soporte polimérico. Las proporciones de los monómeros pueden variarse en un rango amplio siendo una proporción preferida estireno/p-glicidil estireno/p-2-hidroxietil estireno 90/7/3.

Poliestirenos conteniendo otros co-monómeros neutros o cargados positiva o negativamente, poliacrilatos y poliacrilamidas son otros polímeros que pueden usarse como soporte. También polímeros solubles del tipo dendrímeros pueden servir como soportes de las nanopartículas de oro. Entre los dendrímeros, son soportes preferentes los que contienen átomos de nitrógeno como los poletilenimina y los poliamidoamina de tercera y cuarta generación.

Otro tipo de soportes son los carbonos activos de diferente origen y composición química. Estos soportes mejoran su eficiencia al aumentar el área. Igualmente otros soportes insolubles donde depositar las nanopartículas de oro son los materiales híbridos orgánico-inorgánico y en particular los materiales reticulares metal-orgánico (MOF). En estos últimos materiales cristalinos, micro-/meso-poroso formados por interacciones entre un metal o agregados subnanométricos metálicos con espaciadores (*linkers*) orgánicos, las nanopartículas de oro pueden ocupar posiciones exteriores o interiores respecto al cristal del MOF.

Igualmente, como ya se ha comentado anteriormente, otros soportes de las nanopartículas de oro son los óxidos metálicos, tanto amorfos como cristalinos y estructurados, tanto laminares como con porosidad en el rango 0.7 a 100 nm. Estos óxidos que se emplean como soporte pueden contener dos o más metales. La fase cristalográfica en cualquiera de los óxidos metálicos puede ser pura o mezcla de varias en cualquier proporción. El tamaño de partícula

del soporte puede estar comprendido entre varios manómetros hasta varias micras. El óxido puede ser estequiométrico o la proporción entre el metal y el oxígeno diferir de la esperable en base a las valencias de los elementos. Así una realización preferente de la presente invención consiste en 0,1-4% en peso de oro con tamaño de cristal entre 2 y 10 nm sobre óxido de titanio de 25 nanómetros de tamaño de partícula promedio y en su fase anatasa.

Además, tal y como se ha mencionado anteriormente, los óxidos metálicos con o sin nanopartículas de oro pueden contener pequeñas proporciones de otros metales y elementos no metálicos que actúen como agentes dopantes. En una realización preferente de la presente invención el óxido de titanio en fase predominantemente anatasa es dopado con un 0.5% de hierro y el sólido resultante (Fe (0.5) /TiO₂) exhibe una actividad para la formación de azobenceno mejorada con respecto al óxido de titanio sin dopar. De igual manera se puede proceder al dopaje del TiO₂ con cobre en un porcentaje inferior al 1% en peso.

Los soportes también pueden ser amorfos, pero también pueden tener algún tipo de estructura. Por ejemplo los soportes pueden ser laminares como pueden ser los materiales del tipo hidrotalcita (óxidos mixtos de un metal divalente y otro trivalente) o derivar de óxidos mixtos.

Tal y como se ha mencionado anteriormente, el procedimiento de la presente invención comprende una amina o poliamina como compuesto de partida para la obtención del correspondiente compuesto azo. Las aminas utilizables en el marco de la presente invención son aminas y poliaminas alifáticas o aromáticas. Son especialmente adecuadas aquellas aminas que poseen sustituyentes que aumentan la densidad electrónica en el nitrógeno. Así, en el caso de aminas aromáticas, aquellas que poseen grupos dadores de electrones unidos al anillo aromático son las que reaccionan con mayor velocidad.

De manera general, la amina o poliamina puede ser una amina de fórmula



donde R se selecciona del grupo que consiste en alquilo sustituido o no sustituido con 1 a 20 átomos de carbono, arilo sustituido o no sustituido con 6 a 15 átomos de carbono, arilalquilo sustituido o no sustituido con 7 a 15 átomos de carbono, alqueno sustituido o no sustituido con 2 a 20 átomos de carbono, alqueno sustituido o no sustituido con 2 a 20 átomos de carbono, cicloalquilo sustituido o no sustituido con 3 a 20 átomos de carbono, cicloalqueno sustituido o no sustituido con 4 a 20 átomos de carbono y cicloalquino sustituido o no sustituido con 5 a 20 átomos de carbono; y n es 1, 2, 3, 4, 5 ó 6. De manera preferente, la amina o poliamina está seleccionada entre n-propilamina, isopropilamina, α -ciano, isopropilamina, n-butilamina, n-hexilamina, n-octilamina, laurilamina, ciclopentilamina, ciclohexilamina, ciclooctilamina, 1,2-diaminoetano, 1,12-diaminododecano, 1,4-diaminociclohexano, 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, 1,4-bis(aminometil)ciclohexano, 2,4-diaminodifenilmetano hidrogenado, tolulendiamina hidrogenada, anilina, bencilamina, α -cianobencilamina, α -ciano- α -feniletanamina, 2-aminotolueno, 4-aminotolueno, 2,4'-diaminodifenilmetano, 4,4'-diaminodifenilmetano, 2,2'-diaminodifenilmetano, 2,4-toluendiamina, 2,6-toluendiamina, p-fenilendiamina, m-fenilendiamina, 4-(N,N-dimetilamino)anilina, 4-hidroxianilina, 4-metoxianilina, α -aminonaftaleno, β -aminonaftaleno, 9-aminoantraceno, 1,5-diaminonaftaleno y mezclas de las mismas.

La mezcla de dos aminas en proporciones adecuadas permite formar azo compuestos asimétricos donde los grupos R¹ y R² del esquema 1 son diferentes. Un caso especialmente importante es cuando los dos grupos R¹ y R² son grupos aromáticos diferentes. Estos azo compuestos asimétricos se pueden obtener con elevada selectividad tratando una mezcla de las aminas con oxígeno en presencia de los catalizadores de la presente invención (ver ejemplos 6 y 7). La selectividad respecto a la formación del azo compuesto asimétrico es particularmente elevada cuando una de las aminas es rica en electrones y la otra es pobre. En aminas aromáticas derivadas del benceno, esta diferencia en la densidad electrónica de los átomos de nitrógeno se puede determinar en base a la naturaleza electrodonadora o electroaceptora de los sustituyentes presentes en el anillo aromático.

Según el procedimiento de la presente invención, es posible también diseñar procesos en continuo utilizando por ejemplo un reactor de lecho fijo utilizando el catalizador de oro soportado. Los azo compuestos de la presente invención pueden ser transformados en otros compuestos con un estado de oxidación mayor o menor como por ejemplo entre otros azoxi y nitro compuestos e hidracinas y aminas.

Según una realización preferente, la amina de partida puede ser anilina y esta se oxida a azobenceno.

Según otra realización preferente la amina de partida puede ser (4,4-dimetilamino)anilina y se oxida para obtener *amarillo manteca*.

Según otra realización preferente el producto de partida es una mezcla de la (4,4-dimetilamino)anilina y 4-aminobencenosulfonato de sodio y lo que se obtiene es *naranja de metilo*.

Según otra realización preferente se parte de α -cianoisopropilamina y esta se oxida para obtener azo bis(isobutironitrilo).

Ejemplos

A continuación se describirán ejemplos no limitativos de la presente invención.

5
Ejemplo 1

Formación de azobenceno por oxidación con oxígeno de una disolución de anilina en tolueno utilizando óxido de titanio nanoparticulado

10 En un reactor de cristal reforzado equipado con un controlador de presión y de temperatura se disuelven 93,13 mg de anilina en 2 ml de tolueno en presencia 129 mg de TiO₂. El reactor se purga 3 veces con 5 bar de oxígeno luego se llena con la presión deseada de O₂ (5 bar) sumergiéndose a continuación completamente en un baño de parafina precalentada a 100°C y la suspensión se agita magnéticamente. Durante el experimento la presión de O₂ se mantiene constante en 5 bar, suministrando más oxígeno cuando sea oportuno. La formación de azobenceno a diferentes tiempos de reacción se puede establecer analizando alícuotas del reactor. Estas alícuotas se centrifugan para eliminar las partículas del catalizador y el sobrenadante se analiza con GC-MS. A las 24 h el rendimiento del azobenceno es del 52,5%.

20
Ejemplo 2

Formación de azobenceno por oxidación con oxígeno de anilina en ausencia de disolvente utilizando óxido de titanio nanoparticulado

25 En un Reactor de cristal reforzado equipado con un controlador de presión y de temperatura se introducen 2 g de anilina y 129 mg de TiO₂. El reactor se purga 3 veces con 5 bar de oxígeno luego se cierra herméticamente el reactor cargándose con una presión de O₂ de 5 bar. El reactor se sumerge completamente en un baño de parafina precalentada a 100°C y se agita magnéticamente. Durante el experimento se mantiene la presión de O₂ en 5 bar suministrando más oxígeno cuando la presión descienda de 3 bares. La evolución temporal de los productos se puede determinar analizando alícuotas del reactor a distintos tiempos. Estas alícuotas se diluyen en acetonitrilo, se centrifugan para eliminar las partículas de catalizador y el sobrenadante se analiza con GC-MS. Al pasar 72 horas el rendimiento del azobenceno es del 58%.

35
Ejemplo 3

Formación de azobenceno por oxidación con oxígeno de anilina en ausencia de disolvente utilizando nanopartículas de oro incorporadas en una matriz polimérica como catalizador

40 El catalizador empleado en este ejemplo se refiere un copolímero de tres monómeros, estireno/p-glicidilestireno/p-2-hidroxiestireno en proporción 90/7/3 conteniendo nanopartículas de oro (1.5% en peso, 5 nm de tamaño promedio). Este catalizador se prepara formando el polímero vía radicales, sintetizando las nanopartículas de oro por reducción de AuCl₄⁻ y posterior entrecruzamiento de los grupos epoxi y alcohol de acuerdo con el procedimiento descrito en la literatura y conocido en el estado del arte (Miyamura, H.; Matsubara, R.; Miyazaki, Y.; Kobayashi, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4151). En un reactor de cristal reforzado equipado por un controlador de presión y de temperatura se introducen 2 g de anilina y la cantidad de catalizador de oro soportado en matriz polimérica para conseguir una relación molar oro/anilina de 1 mole. El reactor se purga 3 veces con 5 bar de oxígeno luego se cierra herméticamente y se presuriza con oxígeno a la presión final de 5 bar. El reactor se sumerge completamente en un baño de parafina precalentada a 100°C y se agita magnéticamente. Durante el experimento se mantiene la presión de O₂ en torno a los 5 bar suministrando más oxígeno cuando sea oportuno. El curso de la reacción y la evolución temporal de los productos se determina analizando alícuotas a distintos tiempos. Las muestras del reactor se diluyen con acetonitrilo, se centrifugan para eliminar las partículas del catalizador y el sobrenadante se analiza con GC-MS. Al pasar 6 días la conversión es del 50%.

55
Ejemplo 4

60 *Formación de azobenceno a partir de nitrobenceno llevando a cabo consecutivamente su hidrogenación a anilina y oxidación aeróbica utilizando nanopartículas de oro soportado sobre óxido de titanio nanoparticulado*

El proceso tiene lugar empleando un único catalizador en dos etapas consistentes la primera en la transformación del nitrobenceno en anilina y la segunda en la oxidación de la anilina a azobenceno.

65 En un reactor de cristal reforzado equipado con un controlador de presión y de temperatura, y como primera etapa, se disuelven 123 mg de nitrobenceno en 2 ml de tolueno añadiéndose 131 mg de un catalizador de óxido de titanio (Degusa P25) conteniendo un 1.5% en peso de nanopartículas de oro (5 nm de tamaño promedio). Este catalizador se prepara mediante precipitación-deposición sobre P25 a partir de disoluciones acuosas HAuCl₄ donde se aumenta

ES 2 334 877 B1

el pH a un valor superior a 5 (típicamente 7) de acuerdo con el procedimiento descrito en la literatura (Abad, A.; Corma, A.; Garcia, H. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 212.) El reactor conteniendo nitrobenzeno y el catalizador se purga 3 veces con 5 bar de hidrógeno luego se carga a la presión de 9 bar de H₂. El reactor se sumerge completamente en un baño de parafina precalentada a 120°C y se agita magnéticamente. Durante el experimento se mantiene la presión de H₂ a un valor superior a 6 bar suministrando más hidrógeno cuando sea oportuno. El transcurso de la reacción se sigue analizando alícuotas del reactor a distintos tiempos. Las muestras se centrifugan para eliminar las partículas de catalizador y el sobrenadante se analiza con GC-MS. A las 6 h el rendimiento de la anilina es del 94,5%.

En la segunda etapa, en el mismo reactor, se baja la temperatura del baño a 100°C y se elimina todo el hidrógeno del reactor, purgándose el sistema 3 veces con 5 bar de oxígeno. Finalmente el reactor se carga con oxígeno molecular a la presión de 5 bar y del mismo modo que la etapa anterior, se mantiene la presión de O₂ a un valor superior a los 3 bar, suministrando más oxígeno cuando sea oportuno. El curso de la reacción se determina analizando alícuota a distintos tiempos. Las muestras se centrifugan para eliminar las partículas de catalizador y el sobrenadante se analiza con GC-MS. Al pasar 9 h el rendimiento del azobenceno es del 92%.

Ejemplo 5

Preparación del amarillo manteca por oxidación aeróbica del N,N-dimetilaminoanilina en presencia de nanopartículas de oro soportadas sobre óxido de titanio

En un reactor de cristal reforzado equipado por un controlador de presión y de temperatura se disuelven 136 mg de 4-N,N-dimetilaminoanilina en 2 ml de tolueno y a la disolución se le añaden 131 mg de un catalizador compuesto de óxido de titanio nanoparticulado (25 nm de tamaño promedio de partícula, 80% anatasa y 20% rutilo) conteniendo un 1.5% en peso de nanopartículas de oro (5 nm de tamaño promedio). Este catalizador es el mismo que el empleado en el ejemplo 4. El reactor se purga 3 veces con 5 bar de oxígeno luego se carga a una presión final de oxígeno de 5 bar. El reactor se sumerge completamente en un baño de parafina precalentada a 100°C y se agita magnéticamente. Durante el experimento se mantiene la presión de O₂ a un valor superior a los 3 bar, suministrando más oxígeno cuando sea oportuno. El curso de la reacción se determina analizando alícuotas del crudo de reacción a distintos tiempos. Las muestras se centrifugan para eliminar las partículas de catalizador y el sobrenadante se analiza mediante GC-MS. Al pasar 16 horas se obtiene un rendimiento del 99% del amarillo manteca [(4,4'-bis(N,N-dimetilamino)azobenceno)].

Ejemplo 6

Preparación del naranja de metilo por oxidación aeróbica de una mezcla de N,N-dimetilaminoanilina y 4-aminobenzenosulfonato de sodio en presencia de nanopartículas de oro soportadas sobre óxido de titanio

En un reactor de cristal reforzado equipado por un controlador de presión y de temperatura se disuelven 68 mg de 4-N,N-dimetilaminoanilina y 97,5 mg de 4-aminobenzenosulfonato de sodio en 2 ml de tolueno. A la disolución se le añaden 131 mg de un catalizador consistente en nanopartículas de titanio (Degusa, P25) conteniendo nanopartículas de oro. Este catalizador es el mismo que se utiliza en los ejemplos 4 y 5. El sistema se purga 3 veces con 5 bar de oxígeno y finalmente se carga a una presión de O₂ de 5 bar. El reactor se sumerge completamente en un baño de parafina precalentada a 100°C y se agita magnéticamente. Durante el experimento se mantiene la presión de O₂ a un valor superior a los 3 bar, suministrando más oxígeno cuando sea oportuno. Al pasar 40 horas la reacción se para, el crudo se centrifuga para eliminar el catalizador y el sobrenadante se lleva a sequedad. El residuo sólido se recrystaliza en un pequeño volumen de tolueno caliente. Los cristales resultantes se filtran, se lavan con éter frío y se secan a presión reducida toda la noche. Se obtiene un rendimiento del 92% del naranja de metilo, el cuál demuestra ser puro en base a sus propiedades espectroscópicas de RMN ¹H, RMN ¹³C, UV y análisis elemental.

Ejemplo 7

Preparación de la 2-(fenilazo)piridina por oxidación aeróbica de una mezcla de anilina y 2-aminopiridina en presencia de nanopartículas de oro soportadas sobre óxido de titanio

En un reactor de cristal reforzado equipado por un controlador de presión y de temperatura se disuelven 46,5 mg de anilina y 47 mg de 2-aminopiridina en 2 ml de tolueno. A esta disolución se le añaden 131 mg de un catalizador consistente en nanopartículas de titanio (Degusa, P25) conteniendo un 1.5% en peso de nanopartículas de oro (5 nm de tamaño promedio). Este catalizador se prepara por el procedimiento de precipitación/deposición bien conocido en el estado del arte y es el mismo catalizador que se describe en los ejemplos 4, 5 y 6. El sistema se purga 3 veces con 5 bar de oxígeno y finalmente se carga a una presión de O₂ de 5 bar. El reactor se sumerge completamente en un baño de parafina precalentada a 100°C y se agita magnéticamente. Durante el experimento la presión de O₂ se mantiene a un valor superior a los 3 bar, suministrando más oxígeno cuando sea oportuno. El curso de la reacción se determina mediante análisis de alícuotas a distintos tiempos. Las muestras se centrifugan para eliminar las partículas del catalizador y el sobrenadante se analiza por GC-MS. Al pasar 40 horas se obtiene un rendimiento del 52% del 2-(fenilazo)piridina.

ES 2 334 877 B1

Ejemplo 8

Preparación del azo bis(isobutironitrilo) por oxidación 1-ciano-l-metiletanamina en presencia de nanopartículas de oro soportadas sobre óxido de titanio

5

En un reactor de cristal reforzado equipado por un controlador de presión y de temperatura se disuelve 84,12 mg de 1-ciano-l-metiletanamina en 2 ml de tolueno. A esta disolución se le añaden 131 mg del catalizador de oro soportado en óxido de titanio que se ha empleado en los ejemplos 4-7. El sistema se purga 3 veces con 5 bar de oxígeno y finalmente se carga con oxígeno a la presión de 5 bar. El reactor se sumerge completamente en un baño de parafina precalentada a 100°C y se agita magnéticamente. Durante el experimento la presión de O₂ se mantiene a un valor superior a los 3 bar, suministrando más oxígeno cuando sea oportuno. El curso de la reacción se determina mediante análisis de alícuotas a distintos tiempos. Las muestras se centrifugan para eliminar las partículas del catalizador y el producto se analiza con GC-MS. Al pasar 40 horas se obtiene un rendimiento del 46% del azp bis(isobutironitrilo).

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 334 877 B1

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de compuestos azo **caracterizado** porque comprende la reacción entre al menos:
- 5 - una amina o poliamina,
- oxígeno molecular,
- 10 - un catalizador que está formado por al menos un soporte seleccionado entre al menos un óxido metálico de alguno de los elementos de los grupos , 3, 4, 5, 6, 8, 9, 11 y 13, sílice, un compuesto laminar aniónico de tipo hidrotalcita o sus derivados, carbón activo o un polímero orgánico.
- 15 2. Procedimiento de preparación de compuestos azo según la reivindicación 1 **caracterizado** porque el soporte del catalizador es un óxido metálico de alguno de los elementos de los grupos , 3, 4, 5, 6, 8, 9, 11 y 13.
3. Un procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado** porque el óxido metálico está seleccionado entre al menos uno de los siguientes óxidos, TiO_2 , Ce_xO_y , Al_2O_3 , MgO , CaO , Cu_xO_y , Co_xO_y , Fe_xO_y , Cr_xO_y , Y_2O_3 , ZrO_2 y combinaciones de los mismos.
- 20 4. Un procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado** porque el óxido metálico es óxido de titanio.
5. Un procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado** porque el óxido metálico es óxido de cerio.
- 25 6. Un procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado** porque el óxido metálico es óxido de ytrio.
7. Un procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado** porque el óxido metálico es óxido de hierro.
- 30 8. Un procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado** porque el óxido metálico es óxido de zirconio.
9. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores porque el óxido metálico contiene además al menos un elemento metálico o no que actúa como agente dopante seleccionado de los grupos 9, 10, 11, y 12 y combinaciones de los mismos.
- 35 10. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el soporte es sílice.
11. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el soporte es al menos un compuesto laminar aniónico del tipo hidrotalcita o sus derivados.
- 40 12. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el soporte es carbón activo.
13. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el soporte es al menos un polímero orgánico.
- 45 14. Un procedimiento según la reivindicación 13, **caracterizado** porque el soporte es un copolímero seleccionado entre copolímero de estireno, copolímero de 4-hidroxitilestireno y copolímero de 4-glicidilestireno.
15. Un procedimiento según la reivindicación 13, **caracterizado** porque el soporte es un polímero de tipo dendrímero.
- 50 16. Un procedimiento según la reivindicación 15, **caracterizado** porque el dendrímero es de tipo PAMAM.
17. Un procedimiento según la reivindicación 15, **caracterizado** porque el polímero es del tipo PEI.
- 55 18. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el catalizador comprende además, al menos un metal de los grupos 9, 10 y 11 del sistema periódico.
19. Un procedimiento según la reivindicación 18 **caracterizado** porque el metal es oro.
- 60 20. Un procedimiento según la reivindicación 19, **caracterizado** porque el oro tiene un tamaño de partícula entre 1 y 20 nm.
21. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 19 y 20, **caracterizado** porque el oro se encuentra en un porcentaje entre 0,01 y 10% en peso en referencia al catalizador.
- 65 22. Un procedimiento según la reivindicación 21, **caracterizado** porque el oro se encuentra en un porcentaje entre 0,05 y 6% en peso en referencia al catalizador.

ES 2 334 877 B1

23. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la amina o poliamina es una amina de fórmula



5

donde R se selecciona del grupo que consiste en alquilo sustituido o no sustituido con 1 a 20 átomos de carbono, arilo sustituido o no sustituido con 6 a 15 átomos de carbono, arilalquilo sustituido o no sustituido con 7 a 15 átomos de carbono, alqueno sustituido o no sustituido con 2 a 20 átomos de carbono, alquino sustituido o no sustituido con 2 a 20 átomos de carbono, cicloalquilo sustituido o no sustituido con 3 a 20 átomos de carbono, cicloalqueno sustituido o no sustituido con 4 a 20 átomos de carbono y cicloalquino sustituido o no sustituido con 5 a 20 átomos de carbono; y n es 1, 2, 3, 4, 5 ó 6.

10

24. Un procedimiento según la reivindicación 23, **caracterizado** porque la amina o poliamina está seleccionada entre n-propilamina, isopropilamina, α -ciano isopropilamina, n-butilamina, n-hexilamina, n-octilamina, laurilamina, ciclopentilamina, ciclo hexilamina, ciclooctilamina, 1,2-diaminoetano, 1,12-diaminododecano, 1,4-diaminociclohexano, 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, 1,4-bis(aminometil)ciclohexano, 2,4-diaminodifenilmetano hidrogenado, toluilendiamina hidrogenada, anilina, bencilamina, α -cianobencilamina, α -ciano- α -feniletanamina, 2-aminotolueno, 4-aminotolueno, 2,4-diaminodifenilmetano, 4,4'-diaminodifenilmetano, 2,2-diaminodifenilmetano, 2,4-toluendiamina, 2,6-toluendiamina, p-fenilendiamina, m-fenilendiamina, 4-(N,N-dimetilamino)anilina, 4-hidroxianilina, 4-metoxianilina, α -aminonaftaleno, β -aminonaftaleno, 9-aminoantraceno, 1,5-diaminonaftaleno y mezclas de las mismas.

15

20

25. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la amina es anilina y se oxida a azobenceno.

25

26. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la amina es (4,4-dimetilamino)anilina y se oxida a amarillo manteca o a naranja de metilo.

30

27. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la amina es α -cianoisopropilamina y se oxida a azo bis(isobutironitrilo).

35

40

45

50

55

60

65



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 334 877

② Nº de solicitud: 200802659

③ Fecha de presentación de la solicitud: **15.09.2008**

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ **Int. Cl.:** Ver hoja adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	M. Z. IQBAR et al., "Catalytic oxydation of anilines and substituted aldehydes", Science International (Lahore), 1988, vol. 1, nº 2, páginas 125-128.	1-27
A	JP 53050121 A (TEIJIN Ltd.) 08.05.1078, (resumen), World Patent Index [en línea]. Londres (Reino Unido): Derwent Publications Ltd. [recuperado el 13.11.2009]. Recuperado de: EPODOC, EPO, DW 197824, Nº de acceso: 1978-43067A.	1,2,23-25
A	S. B. WAGHMODE et al., "Liquid phase oxidation of amines to azoxy compounds over ETS-10 molecular sieves", Green Chemistry, 2001, vol. 3, nº 6, páginas 285-288.	1-27
A	US 5917023 A (BASF) 29.06.1999, todo el documento.	1-27

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

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

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

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

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

15.12.2009

Examinador

E. Dávila Muro

Página

1/4

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

C07C 245/02 (2006.01)

B01J 21/00 (2006.01)

B01J 23/00 (2006.01)

B01J 23/52 (2006.01)

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

C07C, B01J

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

INVENES, EPODOC,WPI,CAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 15.12.2009

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-27	SÍ
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-27	SÍ
	Reivindicaciones	NO

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

Base de la Opinión:

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

1. Documentos considerados:

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

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	Science Int. (Lahore), 1988, vol. 1, n° 2, pp. 125-128	1988
D02	JP 53050121 A	1978
D03	Green Chemistry, 2001, vol. 3, n° 6, pp. 285-288	2001
D04	US 5917023 A	1999

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

La invención se refiere a un procedimiento de preparación de compuestos azo por reacción de oxidación de aminas o poliaminas con O₂ en presencia de un catalizador formado por un metal de los grupos 9,10 y 11 (preferentemente nanopartículas de Au) y un soporte que puede estar formado por un óxido de metales de los grupos 3,4,5,6,8,9,11 y 13 (preferentemente óxido de Ti, Ce, Y, Fe, Zr), sílice, un compuesto laminar aniónico de tipo hidrotalcita, carbón activo o un polímero orgánico.

El documento D01 divulga la oxidación catalítica de aminas aromáticas primarias y aldehídos sustituidos en presencia de sales de Cu (II), Au (III) y Sn (IV). En particular, en el documento se describe la oxidación de anilina para dar azobenceno utilizando Cl₂Cu y Cl₃Au en una mezcla de etanol-agua

El documento D02 divulga la preparación de azobenceno por reacción de oxidación catalítica de anilina con una sal de cobre, Cu(OH)₂, en presencia de O₂ gas y con buenos rendimientos.

El documento D03 divulga la oxidación en fase líquida de aminas aromáticas a azo derivados utilizando H₂O₂ o hidroperóxido de terc-butilo como oxidante y como catalizador un titanosilicato de tamaño de poro grande como ETS-10, y se compara la actividad de dicho catalizador con otros como TiO₂, Ti-MCM-41 y TS-1.

El documento D04 describe el acoplamiento reductivo de nitrobenzono y nitrobenzenos sustituidos dando los correspondientes derivados azobenceno y azoxibenceno. En este caso se utiliza un catalizador redox heterogéneo que contiene un metal en forma reducida o parcialmente reducida seleccionado entre Bi, V, Cr, Mn, Fe, Co, Pb, Mo, Ce, U, Sn, Sb, Cu, La, W, Nb, Pd, Pt, Ni como óxido metálico o sobre un soporte. Se prefiere el uso de Bi como metal activo sobre un soporte de TiO₂, SiO₂ y ZrO₂. En el proceso, el catalizador redox produce la reducción del nitrobenzono mediante eliminación de oxígeno, formándose reactivos intermedios que se dimerizan dando azobenceno y azoxibenceno.

Ninguno de los documentos citados en el Informe de Búsqueda Internacional, o cualquier combinación relevante de los mismos, divulga un procedimiento de obtención de azo compuestos a partir de aminas mediante oxidación con O₂ y un catalizador que contiene un metal de los grupos 9,10 y 11 sobre un soporte que puede ser un óxido metálico (en particular un óxido de Ti, Ce, Y, Fe, Zr), sílice, hidrotalcita, carbón activo o polímero orgánico. Así mismo, no resultaría evidente para un experto en la materia que dicho catalizador contenga como metal activo nanopartículas de Au, tal como está específicamente descrito en la solicitud. En consecuencia, la invención es nueva, se considera que implica actividad inventiva y que tiene aplicación industrial (arts. 6.1 y 8.1 LP 11/1986).