

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 209 628**

21 Número de solicitud: 200201731

51 Int. Cl.7: **C01B 25/20**

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

22 Fecha de presentación: **23.07.2002**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **16.06.2004**

Fecha de la concesión: **04.04.2005**

45 Fecha de anuncio de la concesión: **01.05.2005**

45 Fecha de publicación del folleto de la patente:  
**01.05.2005**

73 Titular/es: **Universidad de Almería  
Ctra. de Sacramento, s/n  
04120 La Cañada de San Urbano, Almería, ES**

72 Inventor/es: **Romerosa, Antonio;  
Mañas, Sonia y  
Richter, Christoph**

74 Agente: **No consta**

54 Título: **Síntesis fotoquímica de derivados ácidos de fósforo y sus ésteres a partir de fósforo elemental blanco.**

57 Resumen:

Síntesis fotoquímica de derivados ácidos de fósforo y sus ésteres a partir de fósforo elemental blanco.

La aplicación consiste en un proceso reactivo fotoquímico solar que usa radiación en el rango del visible para en un solo paso, alto rendimiento y pureza, sintetizar derivados ácidos de fósforo o los ésteres de dichos ácidos a partir del alótropo blanco (P<sub>4</sub>) del fósforo elemental.

ES 2 209 628 B2

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

# ES 2 209 628 B2

## DESCRIPCIÓN

Síntesis fotoquímica de derivados ácidos de fósforo y sus ésteres a partir de fósforo elemental blanco.

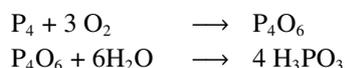
### 5 Sector de la técnica

La presente invención se encuadra en la preparación de derivados de fósforo mediante procesos fotoquímicos.

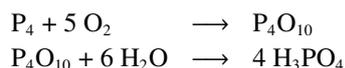
### Estado de la técnica

10 Los ácidos derivados del fósforo y sus ésteres son usados en varios sectores de la industria desde siglos. Son empleados como extractores de elementos raros o radiactivos, inhibidores de la corrosión de los metales, de la inflamación de polímeros, aditivos en lubricantes, en gasolinas, en tratamiento de aleaciones. La producción mundial de alquilfosfatos se acerca a 10.000 toneladas por año.

15 Los métodos tradicionales (en el esquema 1 se indica un ejemplo) de síntesis de ácidos derivados de fósforo, parten de diferentes fuentes naturales de las que se obtiene el óxido de fósforo correspondiente, que finalmente se hace reaccionar con agua. El primer paso suele ser complicado y peligroso al ser reacciones muy energéticas que dan lugar a subproductos contaminantes (reactivos no reaccionados u otros óxidos de fósforo de alta toxicidad). El segundo es también delicado debido al alto desprendimiento de calor que se produce y a las características propias peligrosas de los óxidos implicados.



25

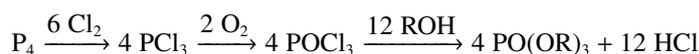


30

### Esquema 1

35 Recientemente Monsanto Company ha patentado (USA patent C01B 25/20; WO 99/43612 2 September 1999) un proceso para la preparación de oxiácidos de fósforo trivalente por reacción de fósforo blanco y agua en presencia de catalizadores metálicos basados en metales del grupo del platino. Este proceso mejora notablemente la síntesis de derivados ácidos de fósforo aunque requiere condiciones aun demasiado estrictas.

40 Los métodos tradicionales (esquema 2) de síntesis de los trialquilfosfatos simétricos PO(OR)<sub>3</sub> con substituyentes alquílicos no ramificados exigen la oxidación del fósforo blanco (P<sub>4</sub>) mediante cloro elemental seguida por la fosforilación de los alcoholes con tricloruro de fósforo (US patent N° 3340333, CI. 260-285, 1967; R. S. Edmundson, Ed., "Dictionary of Organophosphorus Compounds", Chapman and May, London, 1987).



45

### Esquema 2

50 Este proceso necesita una gran cantidad de cloro gaseoso, altamente tóxico y costoso, y da como subproducto HCl, muy tóxico, corrosivo y peligroso. Debido a que la tecnología actual no consigue eliminar completamente el HCl producido ni los restos de Cl<sub>2</sub> que no han reaccionado, el proceso es altamente contaminante. Otro inconveniente de este método sintético es que no puede usarse en la síntesis de derivados de alcoholes secundarios ya que el HCl producido en la reacción destruye los trialquilfosfatos.

55 Recientemente se ha descrito un métodos de síntesis de trialquilfosfatos basados en la oxidación del fósforo blanco con oxígeno molecular en solución alcohólica, la cual contiene arenos, cloruros y carboxilatos de cobre(II) (Ya. A. Dorfman, R. R. Abdreimova *Zh. Obshch. Khim.* 1993, 63, 289; Ya. A. Dorfman, R. R. Abdreimova, D. N. Akbaeva *Kinet. Katal.* 1995, 36, 103; Ya. A. Dorfman, M. M. Aleshkova, G. S. Polimbetova, L. V. Levina, T. V. Petrova, R. R. Abdreimova, D. M. Doroshkevich *Russ. Chem. Rev.* 1993, 62, 887; Ya. A. Dorfman, R. R. Abdreimova, G. S. Polimbetova, D. N. Akbaeva, Pre-patent of Kazakhstan, Class MCI C 07 F9/141, N° 6277, priority date November 1996, Application N° 960945; Bulletin N° 5, 15 June 1998).

60

### Explicación de la invención

65 La presente invención consiste en un método para producir derivados ácidos y ésteres de dichos derivados ácidos mediante oxidación del fósforo blanco en presencia de agua (para los ácidos) o alcoholes (para los ésteres). El agente oxidante, generalmente oxígeno molecular, es generado *in situ* por irradiación con longitudes de onda en el rango del visible, usando como fuente lámparas o el sol. Como oxidante se pueden emplear otros agentes oxidantes

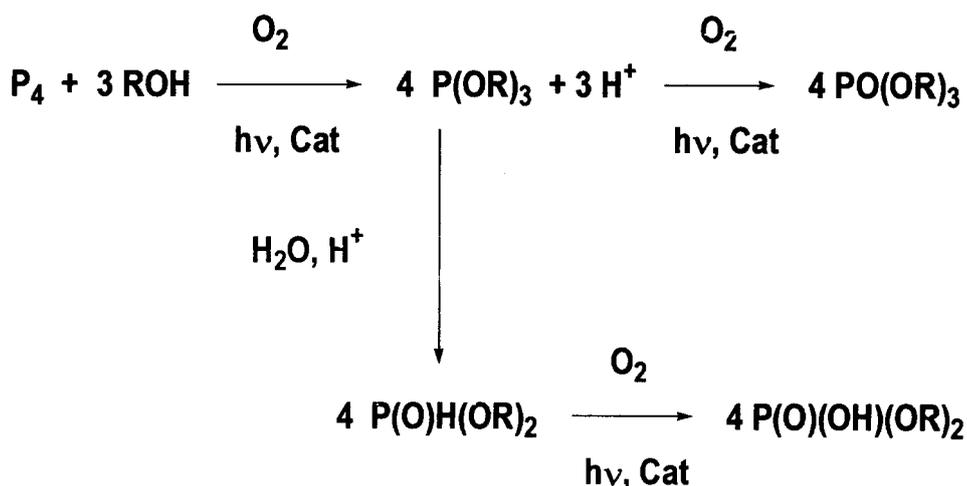
## ES 2 209 628 B2

tales como H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NaNO<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>, NaBrO<sub>3</sub>, 1,4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, 1,2-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 1,4-benzoquinona, 1,4-quinona, peróxidos orgánicos o sus mezclas. Para facilitar la reacción se puede introducir en el medio de reacción un catalizador. Los catalizadores están constituidos por óxidos de metales de la primera y segunda serie de transición o por compuestos de coordinación de metales de la primera o segunda serie de transición que pueden emplearse tanto puros como soportados sobre alúmina, sílica, carbón activo, polímeros y sólidos inorgánicos insolubles y las mezclas de ellos.

Por irradiación con longitudes de onda en el rango del visible y con radiación solar, el fósforo blanco y en su caso el catalizador, se agitan fuertemente en agua o alcohol para generar respectivamente los derivados ácidos o los ésteres. Opcionalmente se puede añadir otro disolvente inerte para conseguir la adecuada disolución del fósforo blanco. Pasado el tiempo necesario para obtener el producto deseado la disolución se concentra o trata para obtener el producto con la riqueza y pureza deseada. En el caso de emplear un catalizador éste se separa de forma que es posible reutilizarlo en síntesis posteriores.

La temperatura de reacción está comprendida en el intervalo entre 10 y 70°C y los tiempos de reacción van desde 2 a 20 horas. La intensidad de radiación necesaria va desde la equivalente a la aportada por una lámpara halógenas de 50 vatios de potencia hasta de xenón de 500 vatios, o la luz solar directa.

La reacción se resume en el esquema 3, en donde con ROH se nombra el H<sub>2</sub>O (R = H) y los alcoholes (R = alquilos o arilos de hasta 18 átomos de C), con Cat el catalizador y con hν la radiación solar o proveniente de lámparas.



**R = H, alquilos, arilos.**

Esquema 3

Los solventes orgánicos que se adicionan en cantidades variables para mejorar la eficiencia de la reacción son los hidrocarburos aromáticos, benceno, tolueno, xileno, tetrahidrofurano, diglimas, dioxano, solventes orgánicos halogenados y sus mezclas en cualquier cantidad y proporción.

El proceso puede ser usado con una vasta gama de alcoholes tanto alifáticos como aromáticos, lineares, ramificados, primarios, secundarios o terciarios de hasta 18 átomos de C.

Los catalizadores usados son óxidos de metales de la primera, segunda y tercera serie de transición, y compuestos de coordinación también de metales de la primera, segunda y tercera serie de transición puros o soportados sobre sólidos insolubles, y las mezclas de ellos. Los compuestos de coordinación usados son compuestos formados con ligandos mono o polidentados y con átomos donadores: oxígeno, nitrógeno, carbono, hidrógeno, fósforo, azufre y sus combinaciones.

El proceso presenta notables ventajas: da el producto deseado en un solo paso, alto rendimiento y pureza, usa reactivos muy baratos, no tóxicos y de muy bajo impacto medioambiental. Elimina los reactivos y subproductos tóxicos y de alto impacto medioambiental. Producen triorgano fosfatos y fosfitos con substituyentes arílicos y alquílicos

## ES 2 209 628 B2

ramificados. Permite un mejor control de la selectividad del proceso y condiciones de reacción muy próximas a las condiciones ambiente.

La selectividad viene dada por la posibilidad de controlar el producto deseado a través de las condiciones de reacción (temperatura, intensidad y frecuencia de la radiación, reactivos y solventes) con objeto de optimizar el proceso. Además es posible usar diferentes catalizadores que permiten dirigir la reacción por diferentes vías que dan lugar selectivamente a diferentes productos.

### Modo de realización

Como ejemplos de realización se detallan los siguientes procesos:

#### Ejemplo 1

En un tubo de 30 mm de diámetro se añade con fuerte agitación agua (50 mL),  $\text{TiO}_2$  (20 mg) y una solución de  $\text{P}_4$  (0,9 g, 7,3 mmol) en tetrahidrofurano (10 mL). La suspensión se somete a la radiación de una lámpara halógena convencional de 500 W de potencia, manteniendo la agitación y burbujando aire con un flujo de 0,5 mL/min. A las 12 horas la suspensión se filtra y se concentra bajo presión reducida, obteniéndose  $\text{H}_3\text{PO}_4$  con un rendimiento de 74%.

#### Ejemplo 2

En un tubo de 30 mm de diámetro se añade con fuerte agitación agua (50 mL),  $\text{TiO}_2$  (20 mg) y una solución de  $\text{P}_4$  (0,9 g, 7,3 mmol) en tetrahidrofurano (10 mL). La suspensión se somete a la radiación solar directa, manteniendo la agitación y burbujando aire con un flujo de 0,5 mL/min. A las 6 horas la suspensión se filtra y se concentra bajo presión reducida, obteniéndose  $\text{H}_3\text{PO}_4$  con un rendimiento de 72%.

#### Ejemplo 3

En un tubo de 30 mm de diámetro se añade con fuerte agitación metanol (50 mL),  $\text{TiO}_2$  (20 mg) y una solución de  $\text{P}_4$  (0,9 g, 7,3 mmol) en tetrahidrofurano (10 mL). La suspensión se somete a la radiación de una lámpara halógena convencional de 500 W de potencia, manteniendo la agitación y burbujándose aire con un flujo de 1 mL/min. A las 2 horas la suspensión se filtra, se concentra bajo presión reducida y el resto se destila bajo presión reducida obteniéndose  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$  con un rendimiento de 45%.

#### Ejemplo 4

En un tubo de 30 mm de diámetro se añade con fuerte agitación agua (50 mL),  $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})_3]$  (35 mg) y una solución de  $\text{P}_4$  (0,9 g, 7,3 mmol) en tetrahidrofurano (10 mL). La suspensión se somete a la radiación de una lámpara halógena convencional de 500 W de potencia, manteniendo la agitación y burbujándose aire con un flujo de 0,5 mL/min. A las 8 horas la suspensión se filtra, se pasa por una columna de 1 cm de altura y 0,5 cm de diámetro de sílica, la cual se lava con dos porciones de 2 mL de agua. Por concentración de la disolución resultante a presión reducida, se obtiene  $\text{H}_3\text{PO}_4$  con un rendimiento de 42%.

#### Ejemplo 5

En un tubo de 30 mm de diámetro se añade con fuerte agitación agua (50 mL),  $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})_3]$  (50 mg) adsorbido sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (25 mg) y una solución de  $\text{P}_4$  (0,9 g, 7,3 mmol) en tolueno (10 mL). La suspensión se somete a la radiación de una lámpara halógena convencional de 500 W de potencia, manteniendo la agitación y burbujándose aire con un flujo de 1 mL/min. A las 10 horas la suspensión se filtra, y concentra bajo presión reducida, obteniéndose  $\text{H}_3\text{PO}_4$  con un rendimiento de 80%.

#### Ejemplo 6

En un tubo de 30 mm de diámetro se añade con fuerte agitación etanol (50 mL),  $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})_3]$  (50 mg) adsorbido sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (25 mg) y una solución de  $\text{P}_4$  (0,9 g, 7,3 mmol) en tolueno (10 mL). La suspensión se somete a la radiación de una lámpara halógena convencional de 500 W de potencia, manteniendo la agitación y burbujándose aire con un flujo de 0,5 mL/min. A las 9 horas la suspensión se filtra, se concentra y destila bajo presión reducida obteniéndose  $(\text{EtO})_3\text{P}$  con un rendimiento de 35%.

REIVINDICACIONES

5 1. Proceso para la síntesis fotoquímica de derivados ácidos de fósforo, **caracterizado** por el uso de fósforo elemental en su forma alotrópica blanca, agua y radiación en el rango del visible, solar o proveniente de lámparas, y opcionalmente un agente oxidante, un catalizador y otros disolventes como tetrahidrofurano, tolueno, diglimas, alcanos y líquidos orgánicos halogenados.

10 2. Proceso para la síntesis fotoquímica de ésteres de ácidos de fósforo, **caracterizado** por el uso de fósforo elemental en su forma alotrópica blanca, alcohol, radiación en el rango del visible, solar o proveniente de lámparas, y opcionalmente un agente oxidante, un catalizador y otros disolventes como tetrahidrofurano, tolueno, diglimas, alcanos, líquidos orgánicos halogenados y sus mezclas.

15 3. Proceso para la síntesis fotoquímica de ésteres de ácidos de fósforo, según la reivindicación 2, en el que el alcohol es alifático, lineal o ramificado, en el que los átomos de carbono pueden ser hasta 18, y aromáticos substituidos.

4. Proceso para la síntesis fotoquímica de ésteres de ácidos de fósforo, según la reivindicación 2 en el que los ésteres obtenidos son triorganilfosfatos, diorganilfosfatos o monoorganilfosfatos.

20 5. Proceso para la síntesis fotoquímica de derivados de ácidos de fósforo y ésteres de ácidos de fósforo, según las reivindicaciones 1 y 2 en el que los catalizadores son óxidos metálicos de metales de la primera, segunda y tercera serie de transición, y compuestos de coordinación de la primera, segunda y tercera serie de transición que se usan puros o soportados sobre sólidos como sílice, carbón activo, alúmina, polímeros y sólidos inorgánicos insolubles. También pueden usarse como catalizadores las mezclas de todos los anteriores.

25 6. Proceso para la síntesis fotoquímica de derivados de ácidos de fósforo y ésteres de ácidos de fósforo, según las reivindicaciones 1 y 2 en el que el agente oxidante puede ser aire, oxígeno,  $H_2O_2$ ,  $NaNO_2$ ,  $I_2$ ,  $NaBrO_3$ ,  $1,4-C_6H_4O_2$ ,  $1,2-C_6H_4O_2$ ,  $CuCl_2$ ,  $FeCl_3$ ,  $Fe(NO_3)_3$ , 1,4-benzoquinona, 1,4-o-quinona, peróxidos orgánicos o sus mezclas.

30 7. Proceso para la síntesis fotoquímica de derivados de ácidos de fósforo y ésteres de ácidos de fósforo, según las reivindicaciones 5 en el que los complejos de coordinación que se usan como catalizadores están constituidos de ligantes mono o polidentados que poseen como átomos donadores oxígeno, nitrógeno, carbono, hidrógeno, fósforo, azufre y sus diferentes combinaciones.



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 209 628

② Nº de solicitud: 200201731

③ Fecha de presentación de la solicitud: 23.07.2002

④ Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.7: C01B 25/20

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	US 6238637 B (JERALD HEISE et al.) 29.05.2001, todo el documento.	1-7
A	US 4698216 A (MANCHIU D. LAY) 06.10.1987, todo el documento.	1-7
A	US 4980142 A (JAMES D. MCGILVERY) 25.12.1990, todo el documento.	1-7

#### 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

17.05.2004

Examinador

A. Colomer Nieves

Página

1/1