

①9

OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

①1 Número de publicación: **2 161 136**

②1 Número de solicitud: 009900953

⑤1 Int. Cl.⁷: C01B 39/00

C01G 17/00

C01B 17/02

B01J 29/00

B01J 29/04

①2

PATENTE DE INVENCION

B1

②2 Fecha de presentación: **07.05.1999**④3 Fecha de publicación de la solicitud: **16.11.2001**Fecha de concesión: **21.05.2002**④5 Fecha de anuncio de la concesión: **01.07.2002**④5 Fecha de publicación del folleto de patente:
01.07.2002⑦3 Titular/es:
**Consejo Superior de Investigaciones Científicas
c/ Serrano, 117
28006 Madrid, ES**⑦2 Inventor/es: **Iglesias Hernández, M^a Marta;
Cascales Sedano, M^a Concepción;
Gutiérrez Puebla, Enrique;
Monge Bravo, M^a Angeles y
Ruiz Valero, Caridad**⑦4 Agente: **No consta**⑤4 Título: **Materiales microporoso germanatos, como catalizadores.**

⑤7 Resumen:

Materiales microporosos germanatos, como catalizadores.

Compuestos que cristalizan en el sistema ortorrómbico. Se han obtenido por síntesis hidrotermal en un reactor revestido de teflón por reacción de una mezcla de GeO₂, Cu(NO₃)₂.H₂O o Ag(NO₃), amoníaco, agua y etilenglicol, en relación molar 1:0.1:2:2:0.1, con adición de propilamina y piridina 0.3:1, para el compuesto de Cu. Estos compuestos son catalizadores para la ciclopropanación de olefinas con etil diazoacetato.

ES 2 161 136 B1

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

DESCRIPCION

1. Título

Materiales microporosos germanatos, como catalizadores.

2. Sector de la técnica

Se trata de una nueva zeolita de Germanio que puede tener aplicaciones como catalizador como cambiador iónico y en tamices o filtros moleculares y absorbentes.

3. Estado de la técnica

El ejemplo más característico de un material microporoso son las zeolitas, que son compuestos de silicio cuyas estructuras están basadas en tetraedros SiO_4 que comparten vértices. Compuestos semejantes a los de Si los forma el Ge y en muchos casos son isomorfos. Sin embargo las estructuras de los compuestos de Ge pueden estar formadas por tetraedros GeO_4 , octaedros GeO_6 y bipirámides trigonales GeO_5 .

Las zeolitas provocaron una revolución en la industria petroquímica cuando se descubrió su poder catalítico hace unos 30 años. Desde entonces se han utilizado ampliamente materiales cristalinos microporosos en procesos catalíticos, pero también tienen otras aplicaciones muy importantes como cambiadores iónicos o como filtros moleculares y absorbentes.

Este tipo de compuestos se caracterizan por presentar estructuras con microcanales, siendo estos canales los responsables de sus importantes propiedades. La superficie activa del catalizador se encuentra en el interior de los canales y las reacciones con otras moléculas solo son posibles cuando el tamaño y la forma de éstas sea la adecuada para penetrar en los canales. Sólo en estos casos se producirá la reacción dando lugar a los productos deseados. Las moléculas que no quepan quedarán fuera de los canales y no reaccionarán. Aprovechando esta capacidad de seleccionar por tamaño y forma las moléculas que pueden circular por los canales, se basan las aplicaciones de estos materiales para ser, utilizados como filtros o tamices moleculares. Así se pueden evitar por ejemplo que, las moléculas de SO_2 , NO y otros contaminantes salgan de las chimeneas y alcancen la atmósfera. Aprovechando su capacidad de intercambio iónico estos materiales también son utilizados para extraer y almacenar cationes radiactivos de desechos nucleares. Actualmente, muchos grupos de investigación públicos y privados están intentando preparar materiales con nuevas estructuras que den lugar a canales con tamaños y formas diferentes. Este preámbulo sólo trata de apuntar el interés que estos materiales provocan.

Encontramos que hasta hace poco más de un año solo los germanatos basados en la estructura de la farmacosiderita y aquellos que presentaban algún átomo de germanio en coordinación cinco estaban totalmente caracterizados. Sin embargo en este último año el interés en estos materiales ha aumentado considerablemente. El germen de este interés puede ser la publicación del compuesto $(\text{NH}_4)_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ [C. Cascales, E. Gutiérrez-Puebla, M.A. Monge, and C. Ruiz-Valero *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **37**, 129 (1998)], que representa el primer material micro-

poroso conteniendo anillos de 9 miembros. Más recientemente algunos trabajos sobre germanatos microporosos [Hailian Li, M. Eddaouidi, D.A. Richardson, and O.M. Yaghi. *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 8567 (1998) y Hailian Li, and O.M. Yaghi. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 10569 (1998)] y galogermanatos han aparecido en la literatura, todos ellos tienen estructura y algunas de las propiedades características de las zeolitas, sin embargo todos ellos son diferentes a los compuestos objeto de esta patente y no hay referencia a que ninguno de ellos sea catalizador de reacciones de ciclopropanación de olefinas.

Si extendemos nuestra búsqueda a zeolitas y zeotipos comentaremos sólo algunos materiales microporosos que presentan Cu o complejos de Cu encapsulados en su interior ya que no encontramos nada con complejos de Ag como molécula huésped:

- Arild Moen and David G. Nicholson describen en *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1995. **91** (19), 3529-3535 la síntesis hidrotérmica de dos silicoaluminofosfatos microporosos, denominados SAPO-5 y SAPO-11, con Cu en su interior. El edificio estructural es neutro. En este trabajo se estudia la reducción de Cu (II) a Cu (I) y la desproporción de Cu(I) a Cu(0), bajo las condiciones de la síntesis hidrotérmica autógena por encima de los 190°C. A estas temperaturas el Cu(II) es reducido por las aminas que se utilizan como agente director de estructura a Cu(I), el cual en ausencia de aniones para coordinarse (como por ejemplo el Cl^-) se desproporciona a Cu metálico. Tanto el SAPO-5 como el SAPO-11 son materiales previamente bien identificados y conocidos a los que se les incorpora el Cu metálico ya que su estructura es neutra.
- Bert M. Weckhusen et al. En *J. Phys. Chem.* 1996, **100**, 9456-9461, describen el encapsulado de complejos de Cu, $\text{Cu}(\text{AA})_n^{m+}$ (AA=aminoácidos), en silicoaluminatos tipo fajausita, por intercambio iónico. Como en el caso anterior se trata de una zeolita o zeotipo conocido. La superficie interna y el volumen del poro se reducen drásticamente con la entrada del complejo en las super cajas de la fajausita. Queda disponible una posición de coordinación para catálisis y se observa a bajas temperaturas la oxidación de alcoholes, alcanos y alquenos con peróxidos. Estos complejos $\text{Cu}(\text{AA})_n$ representan los centros activos de las enzimas naturales de Cu, de las cuales es sabido que son los catalizadores naturales más abundantes, activos y selectivos para reacciones de oxidación. Describen un simple procedimiento de intercambio iónico para inmovilizar un complejo de $\text{Cu}(\text{AA})_n^{m+}$ en una zeolita conocida, se trata además de un complejo de Cu(II). Las propiedades físicas de las zeolitas se alteran al introducirse el complejo, el volumen del poro, el área de superficie, y la hidrofilia decrecen cuando aumenta la cantidad de complejo ocluido.

- A. Corma y colaboradores describen en *Inorganica Chimica Acta* 244 (1996) 239-245, la importancia de los complejos de Cu(I) con ligandos bidentados N-N'. Estos complejos catalizan la ciclopropanación del estireno, utilizado como modelo para las olefinas monosustituidas, con etilazoacetato para dar una mezcla de Cis/trans etil-2-fenilciclopropano-1-carboxilato con un rendimiento del 30%. Este es un catalizador homogéneo no microporoso que nos sirve también de ejemplo para ver el gran interés que despiertan los catalizadores de metales de transición diseñados para facilitar las transformaciones orgánicas sencillas con alto rendimiento y alto grado de enantioselectividad. El éxito de los complejos metálicos para procesos catalíticos enantioselectivos depende en gran medida de la estructura y de las propiedades electrónicas de los ligandos quirales.

La búsqueda realizada en la bibliografía nos permite afirmar que estamos ante un material nuevo, no conocido hasta ahora, y que representa un nuevo tipo estructural.

4. Descripción de la invención

Los compuestos $(\text{NH}_4)^+[\text{M}(\text{NH}_3)_2](\text{Ge}_9\text{O}_{19})^{2-}$ (M=Cu, Ag) cristalizan en el sistema ortorrómbico, grupo espacial Pnna, con parámetros de celdilla $a = 12.284(1)\text{Å}$, $b = 23.256(2)\text{Å}$, $c = 7.2272(8)\text{Å}$, $V = 2064.7(4)\text{Å}^3$.

Estos compuestos y todos los isoestructurales con él, estarían recogidos dentro de la misma familia, porque tendrían siempre el mismo esqueleto estructural. La importancia de los materiales microporosos radica siempre en su esqueleto y los huéspedes o cationes que alojen pueden ser muy variados, aunque en este caso el huésped es también un centro activo.

En el cristal nos encontramos con 4 átomos independientes de Ge en coordinación tetraédrica (con un rango de distancias Ge-O de $1.702(8)\text{Å}$ a $1.781(8)\text{Å}$ y ángulos de enlace O-Ge-O de $102.3(4)^\circ$ a $118.0(5)^\circ$ por cada átomo de Ge en coordinación octaédrica (con rango de distancias Ge-O de $1.858(9)\text{Å}$ a $1.889(\text{B})\text{Å}$, y ángulos de $83.7(4)^\circ$ a $173.1(4)^\circ$).

La estructura vista a lo largo del eje \underline{a} (Figura 1) se puede describir constituida por bloques (B) formados por dos láminas (L), $(\text{Ge}_4\text{O}_9)_{\infty}^{2-}$, de tetraedros y estas láminas (L) están unidas entre sí por el germanio en coordinación octaédrica. Estas unidades o bloques conectan entre sí en la dirección \underline{b} únicamente por el oxígeno O9, el único oxígeno que no interviene en la composición de la lámina. En esta unión se forman túneles de 4 y de 8 miembros (denominados 4Ra y 8Ra) que están desplazados en zigzag a lo largo del eje \underline{b} como consecuencia de la simetría del grupo espacial Pnna. En los túneles 8Ra es donde están alojados los cationes $[\text{M}(\text{NH}_3)_2]^+$.

Si analizamos la estructura a lo largo del eje \underline{b} (Figura 2a) nos encontramos con las láminas (L) $(\text{Ge}_4\text{O}_9)_{\infty}^{2-}$ formadas por anillos de 3 y de 9 miembros originando túneles que denominamos 3Rb y 9Rb que están en zigzag como consecuencia

del desplazamiento de las unidades apiladas.

En la Figura 2b) tenemos la estructura a lo largo del eje \underline{c} donde observamos túneles de 6 y 8 miembros (denominados 6Rc y 8Rc). En la intersección de 6Rc con 9Rb (6Rc x 9Rb) se forman cajas donde se alojan los cationes NH_4^+ .

La estructura podría quedar definida como unidades o Bloques (B) bidimensionales que se apilan a lo largo del eje \underline{b} para dar lugar a una estructura tridimensional.

Los compuestos objeto de la patente se han obtenido por síntesis hidrotermal en un reactor revestido de teflón por reacción de una mezcla de GeO_2 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ o $\text{Ag}(\text{NO}_3)$, amoniaco, agua y etilenglicol, en relación molar 1:0 1:2:2:0.1, con adición de propilamina y piridina 0.3:1, para el compuesto de Cu. Esta mezcla es calentada a 180°C con agitación en el autoclave revestido de teflón durante unas horas, al cabo de este tiempo se para la agitación y se mantiene a esa temperatura y bajo presión autógena durante 6 días. Después de este tiempo apagamos la calefacción para que la temperatura baje lentamente. Cuando alcanzamos temperatura ambiente abrimos el reactor y filtramos los productos obtenidos lavando con agua primero y luego con alcohol.

El producto cristalino ha sido caracterizado por difracción de rayos x de polvo (en un difractor Phillips DC500) y su estructura ha sido resuelta por difracción de rayos x de monocristal (en un difractor Siemens equipado con un detector plano bidimensional).

Hemos realizado un estudio preliminar de actividad catalítica de este material en reacciones de ciclopropanación con etil diazoacetato. Los carboxilatos ciclopropanos de etilo fueron aislados en una relación de estereoselectividad cis/trans de 1.98 y con un 80% de rendimiento. Se ha observado que en las reacciones donde actúa este catalizador se obtienen pocas cantidades de los productos polimerizados, y estos productos asumimos que se forman en la superficie externa de la zeolita. La formación de los polímeros en el interior de la zeolita probablemente originarán un gradual deterioro de la misma debido a que estos polímeros obturarán los poros.

Podemos decir que estos compuestos son un prometedor catalizador para la ciclopropanación de olefinas con etil diazoacetato. La actividad y la selectividad son semejantes a otros catalizadores ya conocidos, si bien este compuesto tiene la particularidad de poseer ventanas triangulares de 9 miembros, que pueden conferir nuevas características de selectividad de forma, como catalizador o como tamiz molecular.

5. Explicación detallada de los dibujos

Figura 1. Vista de la estructura en la dirección \underline{a} . Se puede describir como apilamiento de bloques (B) formados por dos láminas (L) $(\text{Ge}_4\text{O}_9)_{\infty}^{2-}$, de tetraedros y estas láminas están unidas entre sí por el germanio en coordinación octaédrica (círculos negros). Los bloques (B) conectan entre sí en la dirección \underline{b} únicamente por el oxígeno O9, el único oxígeno que no interviene en la composición de la lámina. En esta unión se forman túneles de 4 y de 6 miembros (denominados 4Ra y 8Ra) que están desplazados en zigzag a lo largo de \underline{b} . En los túneles 8Ra es donde están

alojados los cationes $[M(\text{NH}_3)_2]^+$.

Figura 2. (a) Es una lámina (L) $(\text{Ge}_4\text{O}_9)_\infty^{-2}$, vista a lo largo de la dirección [010]. Esta lámina está formada por anillos de 3 y de 9 miembros originando túneles que denominamos 3Rb y 9Rb.

En (b) tenemos la estructura a lo largo del eje c donde observamos túneles de 6 y 8 miembros (denominados 6Rc y 8Rc). En la intersección de 6Rc con 9Rb (6Rc x 9Rb) se forman cajas donde se alojan los cationes NH_4^+ .

6. Ejemplo de realización de la invención

Los compuestos objeto de la patente se han obtenido por síntesis hidrotermal en un reactor revestido de teflón (fabricado por la casa Parr Instrument Company, 211 fifty-third Street, Moline Illinois 61265 USA) por reacción de una mezcla de 2 gr. de GeO_2 (99.999%, 325 mesh) de la casa CERAC (407 N. 13th Street. Milwaukee,

WI 53233 USA), 12 ml. de $\text{NH}_4(\text{OH})$ al 30%, 1 ml. de H_2O , 1 ml de piridina y 12 ml de etilenglicol. En primer lugar mezclamos la piridina, el agua y el hidróxido amónico y agitamos durante unos 3 minutos y añadimos el $(\text{NO}_3)_2\text{Cu} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ó $(\text{NO}_3)_2\text{Cu}$ y sin parar la agitación echamos el GeO_2 , y se forma una especie de gel, agitamos durante otros 5 minutos y medimos el ph que es 10. Esta mezcla es calentada a 180°C con agitación en el reactor durante 4 o 5 horas, al cabo de este tiempo se para la agitación y se mantiene a esa temperatura y bajo presión autógena durante 6 días. Después de este tiempo apagamos la calefacción para que la temperatura baje lentamente. Cuando alcanzamos temperatura ambiente abrimos el autoclave y filtramos los productos obtenidos, lavando con agua primero y luego con alcohol.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Materiales microporosos germanatos como catalizadores **caracterizados** por la fórmula general $(\text{NH}_4)^+[\text{M}(\text{NH}_3)_2]^+(\text{Ge}_9\text{O}_{19})^{2-}$ (M = Cu, Ag) cristalizando en el sistema ortorrómbico, grupo espacial Pnna, con parámetros de celdilla $a = 12.284(1)\text{\AA}$, $b = 23.256(2)\text{\AA}$, $c = 7.2272(8)\text{\AA}$, $V = 2064.7(4)\text{\AA}^3$ y con la siguiente estructura: 4 átomos independientes de Ge en coordinación tetraédrica (con un rango de distancias Ge-O de $1.702(8)\text{\AA}$ a $1.781(8)\text{\AA}$ y ángulos de enlace O-Ge-O de $102.3(4)^\circ$ a $118.0(5)^\circ$ por cada átomo de Ge en coordinación octaédrica (con rango de distancias Ge-O de $1.858(9)\text{\AA}$ a $1.889(8)\text{\AA}$; y ángulos de $83.7(4)^\circ$ a $173.1(4)^\circ$, estructura vista a lo largo del eje **a** (Figura 1) constituida por bloques (B) formados por dos láminas (L), $(\text{Ge}_4\text{O}_9)_\infty^{2-}$, de tetraedros y estas láminas (L) están unidas entre sí por el germanio en coordinación octaédrica; estas unidades o bloques conectan entre sí en la dirección **b** únicamente por el oxígeno O9, el único oxígeno que no interviene en la composición de la lamina; en esta unión se forman túneles de 4 y de 8 miembros (denominados 4Ra y 8Ra) que están desplazados en zigzag a lo largo del eje **b** como consecuencia de la simetría del grupo espacial Pnna; en los túneles 8Ra es donde están alojados los cationes $[\text{M}(\text{NH}_3)_2]^+$.

A lo largo del eje **b** (Figura 2a) se encuentran las láminas (L) $(\text{Ge}_4\text{O}_9)_\infty^{2-}$ formadas por anillos de 3 y de 9 miembros originando túneles 3Rb

y 9Rb que están en zigzag como consecuencia del desplazamiento de las unidades apiladas.

A lo largo del eje **c** (Figura 2b) tiene túneles de 6 y 8 miembros (denominados 6Rc y 8Rc); en la intersección de 6Rc con 9Rb (6Rc x 9Rb) se forman cajas donde se alojan los cationes NH_4^+ .

La estructura queda definida como unidades o Bloques (B) bidimensionales que se apilan a lo largo del eje **b** para dar lugar a una estructura tridimensional.

2. Procedimiento de obtención de los materiales según reivindicación 1 **caracterizado** porque se realiza por una síntesis hidrotermal en un reactor revestido de teflón por reacción de una mezcla de GeO_2 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ o $\text{Ag}(\text{NO}_3)$, amoníaco, agua y etilenglicol, en relación molar 1:0.1:2:2:0.1, con adición de propilamina y piridina 0.3:1, para el compuesto de Cu; esta mezcla se calienta a 180°C con agitación en el autoclave revestido de teflón durante unas horas, al cabo de este tiempo se para la agitación y se mantiene a esa temperatura y bajo presión autógena durante 6 días; después de este tiempo se apaga la calefacción para que la temperatura baje lentamente y cuando se alcanza la temperatura ambiente se abre el reactor y se filtran los productos obtenidos, lavando con agua primero y luego con alcohol.

3. Utilización de los materiales según reivindicación 1 como catalizadores para la ciclopropagación de olefinas con etil diazoacetato.

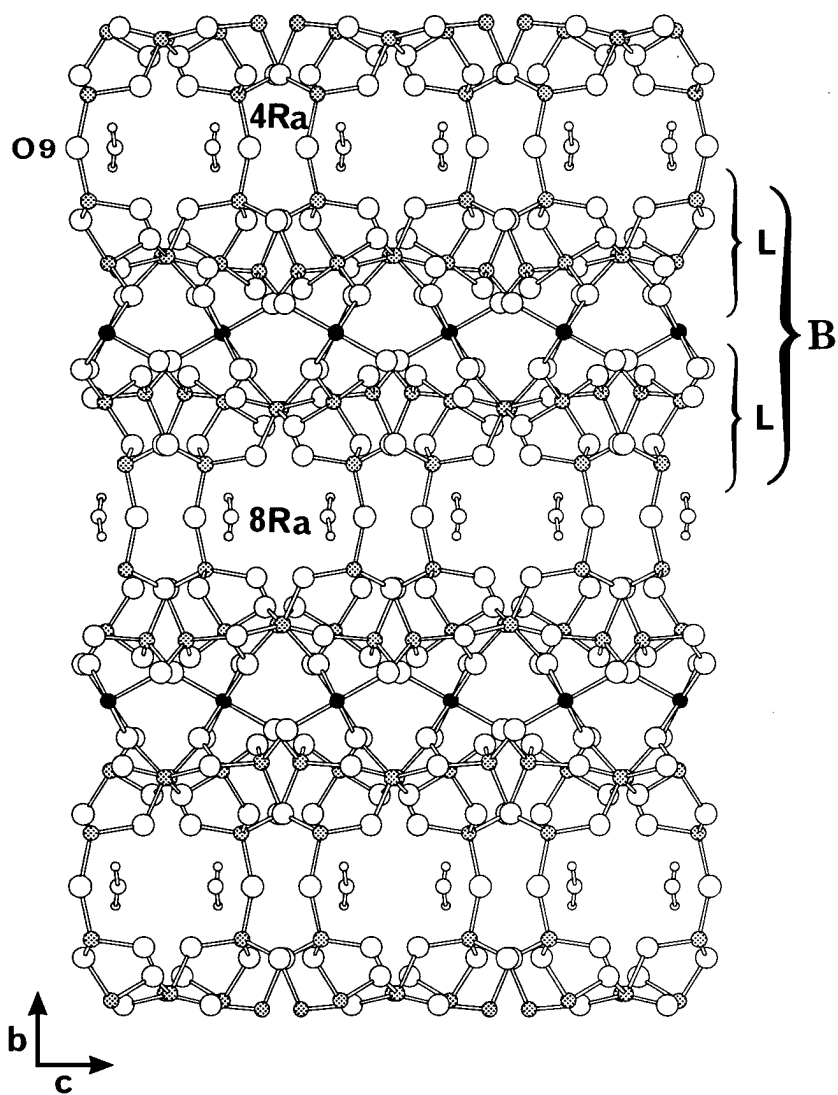


Figura 1

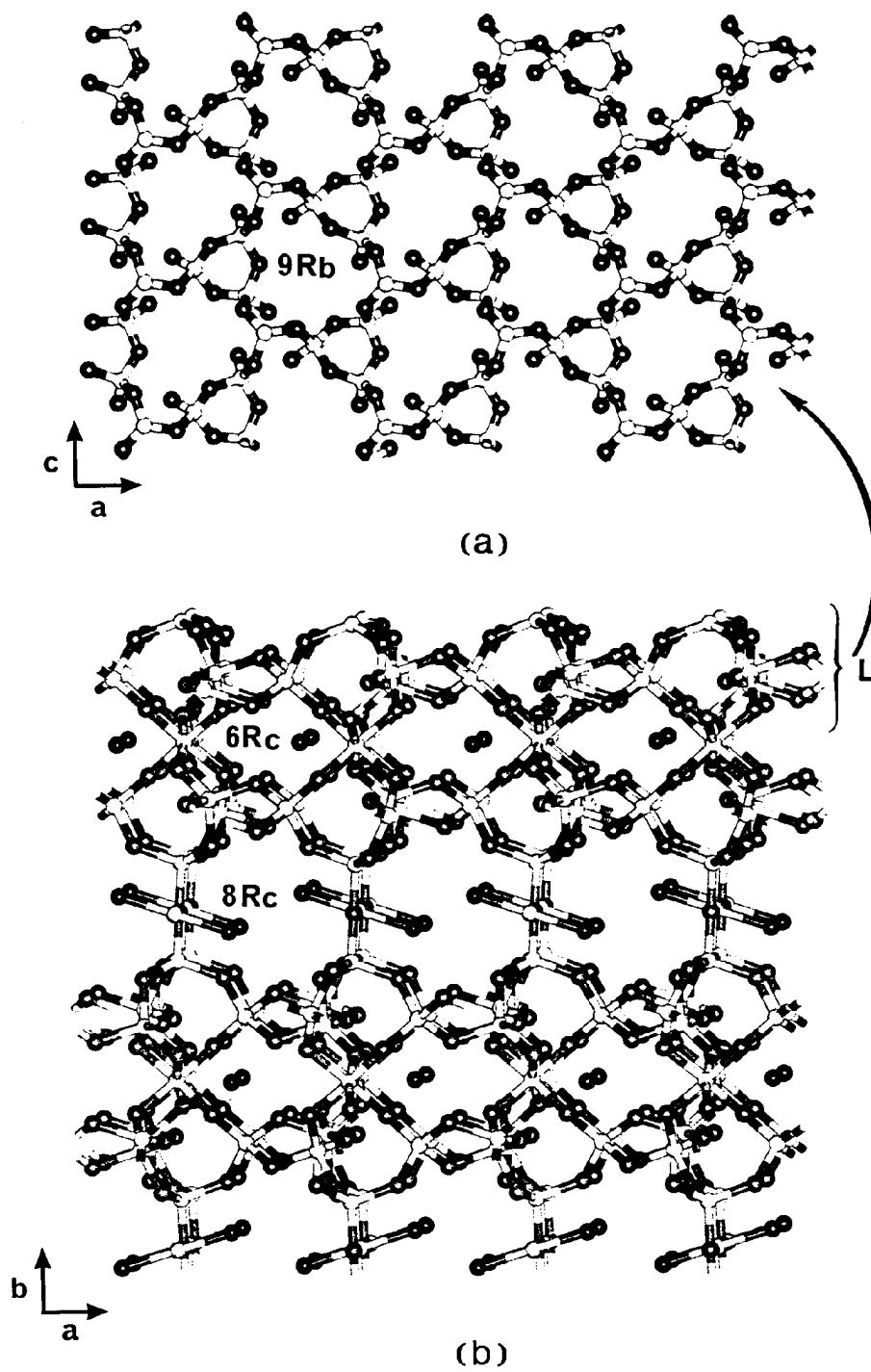


Figura 2



INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.⁷: C01B 39/00, C01G 17/00, 17/02, B01J 29/00, 29/04

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	ES 2063133 T (BRITISH PETROLEUM CO.) 01.01.1995, página 2, líneas 17-34,39-41,45-54,60-62; página 3, línea 60 - página 4, línea 9.	1-3
A	ES 2054000 T (BRITISH PETROLEUM CO.) 01.08.1994, página 2, líneas 1-20,31-34; página 3, líneas 8-12,47-58.	1-3
A	US 5518707 A (R.L. BEDARD; L.M. KING) 21.05.1996	1-2
A	US 4709085 A (W.A. NUGENT; F.J. WALLER) 24.11.1987	3
A	CASCALES, C.; GUTIERREZ-PUEBLA, E.; MONGE, M.A.; RUIZ-VALERO, C. "(NH ₄) ₂ Ge ₇ O ₁₅ : A Microporous Material containing GeO ₄ and GeO ₆ Polyhedra in Nine-Rings". Angew. Chem., Int. Ed., 1998, Vol. 37, N° 1/2, páginas 129-131.	1-3
A	BU, X.; FENG, P.; GIER, T.E.; ZHAO, D.; STUCKY, G.D. "Hydrothermal Synthesis and Structural Characterization of Zeolite-like Structures Based on Gallium and Aluminium Germanates". J. Am. Chem. Soc., 1998, Vol. 120, N° 51, páginas 13389-13397.	1-2
A	LABBE, J.P. "Preparation and structure of Metal Germanates". Ann. Chim. (París), 1965, Vol. 10, N° 7-8, páginas 317-44. Capítulo III.	1-2

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 n°:

Fecha de realización del informe
10.10.2001

Examinador
E. Dávila Muro

Página
1/1