

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **240288**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **432923**

(22) Data zgłoszenia: **17.02.2020**

(51) Int.Cl.

C07C 245/08 (2006.01)

C07C 35/00 (2006.01)

(54) **Fotochromowy fluoro-podstawiony monomer azobenzenowy 2-metyloprop-2-enian
2-[4-[(E)-[4-fluorofenylo]azo]-N-metylo-anilino]etylu i sposób jego otrzymywania**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

23.08.2021 BUP 21/21

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

14.03.2022 WUP 11/22

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, Wrocław, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

ALEKSANDRA KORBUT, Siechnice, PL

EWELINA ORTYL, Lisowice, PL

SONIA ZIELIŃSKA, Siechnice, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Anna Meissner

PL 240288 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest fotochromowy fluoro-podstawiony monomer 2-metyloprop-2-enian 2-[4-[(E)-[4-fluorofenylo]azo]-N-metylo-anilino]etylu wykorzystywany do wytwarzania homopolimerów i kopolimerów zmieniających właściwości pod wpływem światła.

Przedmiotem wynalazku jest również sposób otrzymywania 2-metyloprop-2-enianu 2-[4-[(E)-[4-fluorofenylo]azo]-N-metylo-anilino]etylu.

W publikacji D. Bleger, J. Schwarz, A.M. Brouwer, S. Hecht opisano szereg chromoforów o-fluoroazobenzenowych zdolnych do fotoizomeryzacji trans-cis pod wpływem promieniowania widzialnego. Wprowadzenie odpowiednich podstawników w pozycji para umożliwiło sterowanie położeniem maksimum absorpcji o-fluoroazobenzenów. Dzięki wysokiej fotokonwersji otrzymane pochodne azobenzeny można zastosować jako fotoprzełączniki. Ponadto izomery cis opisanych związków są wyjątkowo stabilne termicznie (okres półtrwania wynosi ok. 700 dni w 25°C).

Z kolei w publikacji Ch. L. Feng, J. Jin, Y. J. Zhang, Y. L. Song, L. Y. Xie, G. R. Qu, Y. Xu, L. Jiang Surface and Interface Analysis 32 (2001) 121–124 przedstawiono syntezę i właściwości kwasu 4-(6-okso-heksakarboksy)-3'-trifluorometyloazobenzenowego. Opisany chromofor otrzymano w wyniku reakcji sprzęgania 4-hydroksy-3'-trifluorometyloazobenzeny i kwasu 6-bromoheksanowego, reakcję prowadzono przez 20 godzin w obecności bezwodnego węgla potasu i jodku potasu. W pracy zaobserwowano, że wprowadzenie trifluorowej grupy metylowej do pochodnej azobenzeny może zwiększyć różnicę między momentem dipolowym formy trans i cis, co z kolei może prowadzić do większej zmiany energii powierzchniowej podczas fotoizomeryzacji.

Z opisu patentowego nr 190868 znane są monomery metakrylowe zawierające heteroaromacyjne ugrupowanie tiazol-2-yłowe, pirymidyn-2-yłowe, 2,6-dimetylopirymidyn-4-yłowe lub 5-metyloizoksazol-3-yłowe, które otrzymane zostały w wyniku reakcji diazowania i sprzęgania otrzymanych soli diazoniowych z odpowiednią N-alkilo-N-(metakryloiloksy)etyloaniliną. Związki wytworzone w powyższy sposób są reaktywnymi barwnikami azowymi o właściwościach nieliniowo optycznych.

Dotychczas nie został opisany chromofor będący przedmiotem zgłoszenia ani jego sposób otrzymywania.

Istotą rozwiązania według wynalazku jest 2-metyloprop-2-enian 2-[4-[(E)-[4-fluorofenylo]azo]-N-metylo-anilino]etylu o wzorze 1.

Istotą rozwiązania według wynalazku jest również sposób otrzymywania 2-metyloprop-2-enianu 2-[4-[(E)-[4-fluorofenylo]azo]-N-metylo-anilino]etylu, charakteryzujący się tym, że bezwodnik kwasu metakrylowego poddaje się reakcji z 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-metylo-anilino]etanolem, przy czym reakcję prowadzi się w roztworze bezwodnej pirydyny, stosując 4-dimetyloaminopirydynę jako katalizator oraz 4-metoksyfenol jako inhibitor i w obecności gazu inertnego, w temperaturze pokojowej przez czas od 20 do 25 godzin.

Korzystnie jako gaz inertny stosuje się azot lub argon.

Korzystnie produkt wydziela się przez wytrącanie z wody lub z mieszaniny wodno-lodowej.

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest w przykładach otrzymywania fotochromowych fluorowanych monomerów azobenzenowych.

Przykład 1

Sposób otrzymywania monomeru azobenzenowego 2-metyloprop-2-enianu 2-[4-[(E)-[4-fluorofenylo]azo]-N-metylo-anilino]etylu o wzorze 1.

W kolbie okrągłodennej umieszcza się 5,47 g (0,02 mol) 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-metylo-anilino]etanolu i 50 cm³ bezwodnej pirydyny i miesza się do całkowitego rozpuszczenia osadu. Następnie dodaje się 0,06 g (0,454 mmol) 4-dimetyloaminopirydyny i 0,012 g (0,096 mmol) 4-metoksyfenolu. Po tym małymi porcjami wprowadza się 3,30 g (21,4 mmol) bezwodnika kwasu metakrylowego. Kolbę przedmucha się azotem i mieszaninę reakcyjną miesza się w temperaturze pokojowej przez 20 godzin. Po tym czasie mieszaninę reakcyjną wylewa się do wody. Wytrącony żółty osad odsącza się, przemywa kilkukrotnie wodą destylowaną i suszy w temperaturze 30–40°C. Wydajność produktu otrzymanego tą metodą wynosi 90%.

¹H NMR (rozpuszczalnik DMSO-d₆, wzorzec TMS): 1,77 (s, 3H, -CH₃); 3,03 (s, 3H, -NCH₃); 3,76 (t, 2H, -CH₂N-); 4,26 (t, 2H, -CH₂O-); 5,60 (s, 1H, =CH₂); 5,93 (s, 1H, =CH₂); 6,84 (d, 2H, protony w pierścieniu fenyłowym w pozycji *orto* do atomu fluoru); 7,31 (m, 2H, protony, w pierścieniu fenyłowym w pozycji *orto* do grupy aminowej); 7,71-7,81 (m, 4H, protony pierścienia fenyłowego w pozycji *orto* do grupy N=N).

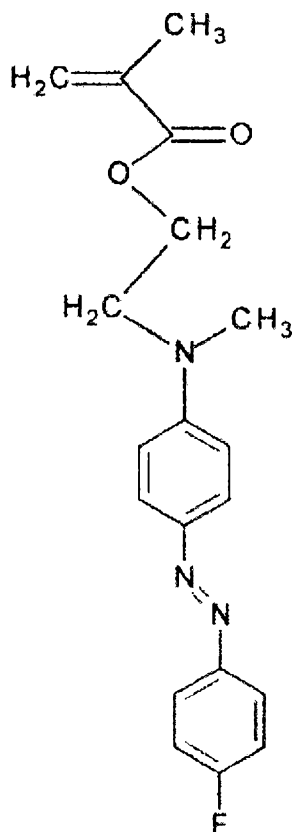
Przykład 2

Sposób jak w przykładzie 1 przy czym reakcję prowadzi się przez 25 godzin. Po tym czasie mieszaninę reakcyjną wylewa się do mieszaniny wodno-lodowej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Fotochromowy fluoro-podstawiony monomer azobenzenowy 2-metyloprop-2-enian 2-[4-[(E)-[4-fluorofenylo]azo]-N-metylo-anilino]etylu o wzorze 1.
2. Sposób otrzymywania 2-metyloprop-2-enianu 2-[4-[(E)-[4-fluorofenylo]azo]-N-metylo-anilino]etylu, **znamienny tym**, że bezwodnik kwasu metakrylowego poddaje się reakcji z 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-metylo-anilino]etanolem, przy czym reakcję prowadzi się w roztworze bezwodnej pirydyny, stosując 4-dimetyloaminopirydynę jako katalizator oraz 4-metoksyfenol jako inhibitor i w obecności gazu inertnego, w temperaturze pokojowej przez czas od 20 do 25 godzin.
3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako gaz inertny stosuje się azot lub argon.
4. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że produkt wydziela się przez wytrącanie z wody lub z mieszaniny wodno-lodowej.

Rysunek



WZÓR 1