

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **238399**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **425234**

(51) Int. Cl.

C07D 333/10 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **16.04.2018**

(54) **Nowe ciekłokrystaliczne estry 3,4,5-tri(4-(n-alkilo-1-yloksy)benzylo)benzoesanu
2-(hydroksymetylo)tiofeno-3-yłu i sposób ich otrzymywania**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
21.10.2019 BUP 22/19

(73) Uprawniony z patentu:

**WOJSKOWY INSTYTUT TECHNIKI
INŻYNIERYJNEJ IM. PROFESORA
JÓZEFA KOSACKIEGO, Wrocław, PL**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
16.08.2021 WUP 20/21

(72) Twórca(y) wynalazku:

**KRZYSZTOF ARTUR BOGDANOWICZ,
Wrocław, PL
AGNIESZKA IWAN, Wrocław, PL**

PL 238399 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są nowe ciekłokrystaliczne estry 3,4,5-tri(4-(n-alkilo-1-yloksy)benzylo)benzoesanu 2-(hydroksymetylo)tiofeno-3-yłu, znajdujące zastosowanie przy produkcji baterii litowo-jonowych oraz sposób ich otrzymywania.

W literaturze naukowej i patentowej, dostępnej twórcom, syntezy estrów z ugrupowaniem 2-(hydroksymetylo)tiofeno-3-yłowym nie są znane.

Istotą wynalazku są nowe ciekłokrystaliczne estry 3,4,5-tri(4-(n-alkilo-1-yloksy)benzylo)benzoesanu 2-(hydroksymetylo)tiofeno-3-yłu o wzorze 1, w którym R oznacza grupę alkilową o liczbie węgli w łańcuchu od 8 do 16.

Nowe estry 3,4,5-tri(4-(n-alkilo-1-yloksy)benzylo)benzoesanu 2-(hydroksymetylo)tiofeno-3-yłu o wzorze 1, w którym R oznacza grupę alkilową o liczbie węgli w łańcuchu od 8 do 16, otrzymuje się sposobem według wynalazku, który polega na tym, że w atmosferze inertnego gazu, korzystnie azotu lub argonu, dodaje się związek o wzorze ogólnym 2, w którym R oznacza grupę alkilową o liczbie węgli w łańcuchu od 8 do 16 i katalizator przeniesienia międzyfazowego, korzystnie czwartorzędowej soli amonowej fluorowców, do (3-chlorotiofeno-2-yl)metanolu rozpuszczonego w rozpuszczalniku aprotycznym, korzystnie suchym i prowadzi się reakcję w przedziale temperatur $(55 \div 65)^{\circ}\text{C}$ w okresie od 4 dni do 12 dni, następnie otrzymaną mieszaninę wlewa się do wody z lodem, w stosunku objętościowym od 5 : 1 do 1 : 2, a otrzymany surowy produkt oczyszcza się wykorzystując protyczny i polarny rozpuszczalnik, korzystnie woda lub metanol.

Korzystnym skutkiem zastosowania sposobu według wynalazku jest krótki czas oraz niskie temperatury prowadzenia reakcji. Zaletą sposobu według wynalazku jest otrzymywanie estru jako produktu głównego reakcji o wysokiej wydajności (powyżej 50%).

Wynalazek ilustrują następujące przykłady wykonania.

Przykład 1

W atmosferze argonu dodano soli potasowej aromatycznego kwasu karboksylowego o wzorze 2 z ugrupowaniem alifatycznym C_8H_{17} w ilości 0,0012 mola i bromianu tetrabutylamonowego w ilości 0,0012 mola do (3-chlorotiofeno-2-yl)metanolu w ilości 0,001 mola rozpuszczonego w 6 cm^3 bezwodnego tetrahydrofuranu. Reakcję prowadzono w temperaturze 60°C przez 8 dni. Następnie otrzymaną mieszaninę wlewo do mieszaniny lodu z wodą, w stosunku objętościowym 1 : 2, w ilości 100 cm^3 . Powstały osad odfiltrowano i wysuszono, a następnie oczyszczono w aparacie Soxhleta stosując wodę jako rozpuszczalnik.

Przykład 2

W atmosferze argonu dodano soli potasowej aromatycznego kwasu karboksylowego o wzorze 2 z ugrupowaniem alifatycznym $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ w ilości 0,0012 mola i bromianu tetrabutylamonowego w ilości 0,0012 mola do (3-chlorotiofeno-2-yl)metanolu w ilości 0,001 mola rozpuszczonego w 6 cm^3 bezwodnego tetrahydrofuranu. Reakcję prowadzono w temperaturze 60°C przez 8 dni. Następnie otrzymaną mieszaninę wlewo do mieszaniny lodu z wodą, w stosunku objętościowym 1 : 2, w ilości 100 cm^3 . Powstały osad odfiltrowano i wysuszono, a następnie oczyszczono w aparacie Soxhleta stosując wodę jako rozpuszczalnik.

Przykład 3

W atmosferze argonu dodano soli potasowej aromatycznego kwasu karboksylowego o wzorze 2 z ugrupowaniem alifatycznym $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ w ilości 0,0012 mola i bromianu tetrabutylamonowego w ilości 0,0012 mola do (3-chlorotiofeno-2-yl)metanolu w ilości 0,001 mola rozpuszczonego w 6 cm^3 bezwodnego tetrahydrofuranu. Reakcję prowadzono w temperaturze 60°C przez 8 dni. Następnie otrzymaną mieszaninę wlewo do mieszaniny lodu z wodą, w stosunku objętościowym 1 : 2, w ilości 100 cm^3 . Powstały osad odfiltrowano i wysuszono, a następnie oczyszczono w aparacie Soxhleta stosując wodę jako rozpuszczalnik.

Dane fizykochemiczne dla otrzymanych związków 3,4,5-tri(4-(n-alkilo-1-yloksy)benzylo)benzoesanu 2-(hydroksymetylo)tiofeno-3-yłu o wzorze 1, w którym R oznacza grupę alkilową o liczbie węgli w łańcuchu 8, 12 i 16 przedstawione są w tabeli 1.

Przykładowe sygnały ^1H NMR dla związku 3,4,5-tri(4-(n-alkilo-1-yloksy)benzylo)benzoesanu 2-(hydroksymetylo)tiofeno-3-yłu o wzorze 1, w którym R oznacza grupę alkilową o liczbie węgli w łańcuchu 8, 12 i 16 zostały przedstawione w tabeli 2.

Tabela 1

Oznaczenie	Grupa tiofenowa	R	Wydajność [%]	Temp. topnienia [°C], wzór sumaryczny (m. cz.)	FT-IR [cm ⁻¹] (C=O)ester
Wzór 1	2-(hydroksymetylo) tiofeno-3-yl	C ₈ H ₁₇	61	46-52 C ₅₇ H ₇₆ O ₉ S (937,27)	1677
Wzór 1	2-(hydroksymetylo) tiofeno-3-yl	C ₁₂ H ₂₅	58	48-56 C ₆₉ H ₁₀₀ O ₉ S (1105,59)	1677
Wzór 1	2-(hydroksymetylo) tiofeno-3-yl	C ₁₆ H ₃₃	59	49-58 C ₈₁ H ₁₂₄ O ₉ S (1273,91)	1678

Tabela 2

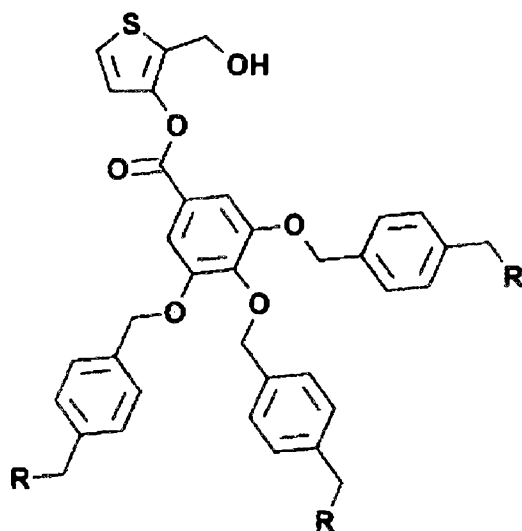
Oznaczenie	Grupa tiofenowa	R	Sygnały ¹ H NMR [δ, ppm]
Wzór 1	2-(hydroksymetylo) tiofeno-3-yl	C ₈ H ₁₇	7,4-7,3 (10 H, aromatyczne i tiofenowe), 7,2 i 6,9- (7 H, aromatyczne i tiofenowe), 5,00 (6 H, PhO-CH ₂ -Ph), 3,9 i 3,6 (Ph-O-CH ₂ - łańcuch alifatyczny i OH od grupy tiofenowej), 1,8 (6 H, Ph-O-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -), 1,2 (54 H, -CH ₂ - alifatyczne), 0,9 (9 H, CH ₃ alifatyczne)
Wzór 1	2-(hydroksymetylo) tiofeno-3-yl	C ₁₂ H ₂₅	7,4-7,3 (10 H, aromatyczne i tiofenowe), 7,2 i 6,9- (7 H, aromatyczne i tiofenowe), 5,00 (6 H, PhO-CH ₂ -Ph), 3,9 i 3,6 (Ph-O-CH ₂ - łańcuch alifatyczny i OH od grupy tiofenowej), 1,8 (6 H, Ph-O-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -), 1,2 (54 H, -CH ₂ - alifatyczne), 0,9 (9 H, CH ₃ alifatyczne)
Wzór 1	2-(hydroksymetylo) tiofeno-3-yl	C ₁₆ H ₃₃	7,4-7,3 (10 H, aromatyczne i tiofenowe), 7,2 i 6,9- (7 H, aromatyczne i tiofenowe), 5,00 (6 H, PhO-CH ₂ -Ph), 3,9 i 3,6 (Ph-O-CH ₂ - łańcuch alifatyczny i OH od grupy tiofenowej), 1,8 (6 H, Ph-O-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -), 1,2 (54 H, -CH ₂ - alifatyczne), 0,9 (9 H, CH ₃ alifatyczne)

Zastrzeżenia patentowe

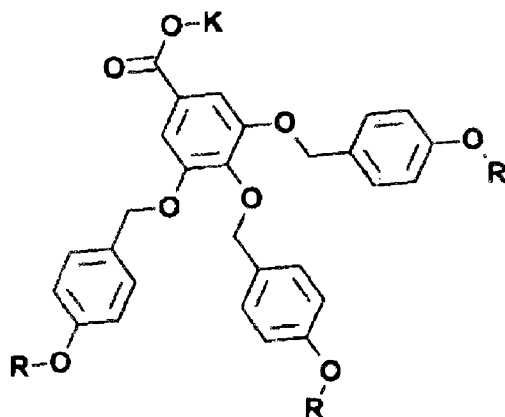
- Nowe ciekłokrystaliczne estry 3,4,5-tri(4-(n-alkilo-1-yloksy)benzylo)benzoesanu 2-(hydroksymetylo)tiofeno-3-ylu o wzorze 1, w którym R oznacza grupę alkilową o liczbie węgli w łańcuchu od 8 do 16.
- Sposób otrzymywania nowych ciekłokrystalicznych estrów 3,4,5-tri(4-(n-alkilo-1-yloksy)benzylo)benzoesanu 2-(hydroksymetylo)tiofeno-3-ylu o wzorze 1, w którym R oznacza grupę alkilową o liczbie węgli w łańcuchu od 8 do 16, **zamienny tym**, że w atmosferze inertnego gazu,

korzystnie azotu lub argonu, dodaje się związek o wzorze ogólnym 2, w którym R oznacza grupę alkilową o liczbie węgli w łańcuchu od 8 do 16 i katalizator przeniesienia międzyfazowego, korzystnie czwartorzędowej soli amonowej fluorowców, do (3-chlorotiofeno-2-yl)metanolu rozpuszczonego w rozpuszczalniku aprotycznym, korzystnie suchym i prowadzi się reakcję w przedziale temperatur $(55 \div 65)^{\circ}\text{C}$ w okresie od 4 dni do 12 dni, następnie otrzymaną mieszaninę wlewa się do wody z lodem, w stosunku objętościowym od 5 : 1 do 1 : 2, a otrzymany surowy produkt oczyszcza się wykorzystując protyczny i polarny rozpuszczalnik, korzystnie woda lub metanol.

Rysunki



Wzór 1



Wzór 2