(19) OFICIUL DE STAT
PENTRU INVENŢII ŞI MĂRCI
Bucureşti

ROMÂNIA

(11) **RO 127644 B1**

(51) **Int.Cl.**
C07C 1/00 (2006.01)

(12) # BREVET DE INVENŢIE

(21) Nr. cerere: **a 2010 01126**

(22) Data de depozit: **17.11.2010**

(45) Data publicării menţiunii acordării brevetului: **30.06.2015** BOPI nr. **6/2015**

(41) Data publicării cererii:
30.07.2012 BOPI nr. **7/2012**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAŢIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU CHIMIE ŞI PETROCHIMIE - ICECHIM**, *SPLAIUL INDEPENDENŢEI NR.202, SECTOR 6, BUCUREŞTI, B, RO*

(72) Inventatori:
• **RĂDIŢOIU VALENTIN**, *STR.PETRE ANTONESCU NR.5, BL.T 3 C, ET.3, AP.18, SECTOR 2, BUCUREŞTI, B, RO;*
• **WAGNER LUMINIŢA EUGENIA**, *STR.ROTUNDĂ NR.4 BIS, BL.H 19 B, SC.B, ET.2, AP.31, SECTOR 3, BUCUREŞTI, B, RO;*
• **RĂDIŢOIU ALINA**, *STR.PETRE ANTONESCU NR.5, BL.T 3 C, ET.3, AP.18, SECTOR 2, BUCUREŞTI, B, RO;*
• **AMĂRIUŢEI VIORICA**, *BD.TIMIŞOARA NR.69, BL.C 13, SC.C, ET.9, AP.114, SECTOR 6, BUCUREŞTI, B, RO;*
• **RADULY FLORENTINA MONICA**, *ŞOS.MIHAI BRAVU NR.3, BL.3, SC.B, ET.10, AP.78, SECTOR 2, BUCUREŞTI, B, RO*

(56) Documente din stadiul tehnicii:
V.PADMINI, "SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEW SCHIFF'S BASES CONTAINING AN AZO GROUP", ARCH. APPL. SCI. RES., 2 (2), PP. 356-363, UNIVERSITATEA PERIYAR MANIAMMAI, INDIA, 2010

(54) # PROCEDEU DE OBŢINERE A UNOR ESTERI AZOMETIN-AZOICI MEZOGENI

Examinator: **dr. chimist CONSTANTINESCU ADELA**

Orice persoană are dreptul să formuleze în scris şi motivat, la OSIM, o cerere de revocare a brevetului de invenţie, în termen de 6 luni de la publicarea menţiunii hotărârii de acordare a acesteia

RO 127644 B1

Prezenta invenţie se referă la un procedeu de obţinere a unor esteri azometin-azoici, materiale cu proprietăţi de cristale lichide care îşi găsesc utilizarea în optoelectronică, pentru obţinerea de dispersii şi emulsii utilizate la acoperirea diferitelor substraturi minerale sau organice, precum şi pentru obţinerea de filme şi materiale compozite cu proprietăţi speciale.

Se cunoaşte un procedeu de obţinere a esterilor fenolilor, care constă în tratarea fenolilor, într-un solvent organic, cu cloruri ale acizilor carboxilici, în prezenţa unor catalizatori bazici, de tipul aminelor alifatice (**US 4260803** şi **4363767**).

Dezavantajele principale ale acestui procedeu constau în: utilizarea clorurilor acizilor carboxilici, compuşi greu de manipulat, corosivi, care necesită aparatură de lucru specială şi care au un preţ de cost mai ridicat decât al acizilor carboxilici corespunzători, necesitatea existenţei unei etape în plus pentru transformarea fenolului în fenoxid de sodiu ceea ce conduce la consumuri materiale şi energetice suplimentare şi timpi de operare mai mari, precum şi introducerea unei operaţii suplimentare de îndepărtare a clorurii de sodiu rezultate ca produs secundar de reacţie, înaintea izolării esterului din masa de reacţie.

În unele dintre procedeele cunoscute, esterificarea fenolilor se face direct cu acizi carboxilici, în prezenţa unor catalizatori pe bază de compuşi ai borului şi ai hidroxizilor metalelor alcaline, în condiţii de operare la temperatură şi presiune ridicate (**US 4271311**).

Printre dezavantajele acestor procedee se pot enumera : produsul de reacţie este impurificat cu compuşi de degradare a solventului în condiţiile de operare la temperatură şi presiune ridicate, implicând costuri suplimentare pentru purificare, precum şi consumuri energetice şi de întreţinere ridicate din cauza operării în instalaţii speciale.

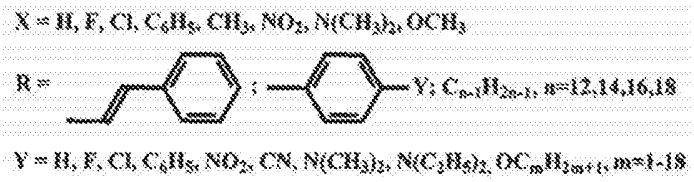
Se cunosc de asemenea procedee în care reacţia de condensare a aldehidelor aromatice cu amine aromatice se realizează utilizând drept solvent alcooli, în prezenţa acidului clorhidric gazos drept catalizator (**US 4394521**).

Dezavantajele acestor procedee constau în: timpi de reacţie lungi şi conversie incompletă din cauza faptului că din reacţie rezultă apă, ceea ce conduce la imposibilitatea deplasării totale a echilibrului spre formarea azometinelor, solubilitate ridicată a produşilor în masa de reacţie ceea ce conduce la o izolare dificilă a acestora, procese de coroziune datorate acidului clorhidric gazos, utilizat drept catalizator.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenţia constă în stabilirea condiţiilor de lucru care să permită obţinerea esterilor 4-hidroxibenzaldehidei şi desfăşurarea reacţiei de condensare a acestora cu derivaţi ai 4-aminoazobenzenului, pentru obţinerea unor esteri azometin-azoici mezogeni de puritate mare şi reproductibili calitativ, printr-un procedeu simplu şi economic din punct de vedere material şi financiar.

Procedeul de obţinere a unor esteri azometin-azoici mezogeni, conform invenţiei, înlătură dezavantajele menţionate, prin aceea că esterificarea 4-hidroxibenzaldehidei se realizează cu un acid carboxilic, în raport molar 4-hidroxibenzaldehidă: acid carboxilic 1 : 1...1,2, în prezenţa unui agent de cuplare, în raport molar acid carboxilic: agent de cuplare 1 : 1...1.1, şi a unui catalizator bazic, la un raport molar agent de cuplare: catalizator bazic 1 : 0,01...0,2, utilizând, drept mediu de reacţie, un solvent organic cu punct de fierbere scăzut, iar condensarea esterilor 4-hidroxibenzaldehidei cu derivaţii 4-aminoazobenzenului se realizează într-un solvent aromatic, la un raport molar derivat al 4-aminoazobenzenului : ester al 4-hidroxibenzaldehidei 1 : 1...1.1, în prezenţa unui catalizator acid, aflat în cantitate de 2...10% în greutate faţă de esterul 4-hidroxibenzaldehidei, obţinându-se, în final, esterul azometin-azoic mezogen, având formula I:

în care



Acidul carboxilic, utilizat în reacţia de esterificare a 4-hidroxibenzaldehidei, poate fi ales dintre: acid dodecanoic, acid tetradecanoic, acid hexadecanoic, acid octadecanoic, acid benzoic, acid 4-clorobenzoic, acid 4-fluorobenzoic, acid bifenilcarboxilic, acid 4-nitrobenzoic, acid 4-cianobenzoic, acid 4-(dimetilamino)benzoic, acid 4-(dietilamino)benzoic, acid 4-metoxibenzoic, acid 4-etoxibenzoic, acid 4-propoxibenzoic, acid 4-butoxibenzoic, acid 4-pentiloxibenzoic, acid 4-hexiloxibenzoic, acid 4-heptiloxibenzoic, acid 4-octiloxibenzoic, acid 4-noniloxibenzoic, acid 4-deciloxibenzoic, acid 4-undeciloxibenzoic, acid 4-dodeciloxi-benzoic, acid 4-tetradeciloxibenzoic, acid 4-hexadeciloxibenzoic, acid 4-octadeciloxibenzoic şi acid cinamic.

Agentul de cuplare poate fi: N,N'-difenilcarbodiimidă, N,N'-diizopropilcarbodiimidă, N,N'-diciclohexilcarbodiimidă, 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil) carbodiimidă şi anhidridă 2-propanfosfonică.

Catalizatorul bazic se alege dintre: piridină, 4-dimetilaminopiridină, 4-pirolidino-piridină, 1,4-diazabiciclo[2.2.2]octan.

Solventul organic cu punct de fierbere scăzut este un compus de tipul: diclorometan, cloroform, dietileter, terahidrofuran şi acetonitril.

Derivaţii 4-aminoazobenzenului utilizaţi în reacţia de condensare cu esterii 4-hidroxibenzaldehidei pot fi aleşi dintre: 4-aminoazobenzen, 4-amino-4'-metilazobenzen, 4-amino-4'-fluoroazobenzen, 4-amino-4'-cloroazobenzen, 4-amino-4'-metoxiazobenzen, 4-amino-4'-nitroazobenzen, 4-amino-4'-dimetilaminoazobenzen şi 4-amino-4'-fenilazobenzen.

Solventul aromatic, utilizat ca mediu de reacţie, a fost ales dintre: benzen, toluen, 1,2-dimetilbenzen, 1,3-dimetilbenzen, 1,4-dimetilbenzen, clorobenzen, 1,2-diclorobenzen, 1,2,4-triclorobenzen şi nitrobenzen.

Catalizatorul acid se alege dintre: acid sulfuric, acid ortofosforic, acid boric, acid formic, acid acetic, acid benzensulfonic, acid 4-toluensulfonic şi acid 1-naftalensulfonic.

Invenţia prezintă următoarele avantaje:

- prin procedeul de obţinere, se utilizează direct acizii carboxilici şi nu derivaţi funcţionali ai acestora în etapa de esterificare a 4-hidroxibenzaldehidei şi astfel se realizează economie de energie, manoperă, timp şi materiale;
- esterii 4-hidroxibenzaldehidei obţinuţi intermediar au puritate avansată, cu repercursiuni favorabile asupra calităţii coloranţilor mezogeni, obţinuţi în final;
- prin procedeul de obţinere conform invenţiei se stabilesc condiţiile optime de lucru la faza de condensare a esterilor 4-hidroxibenzaldehidei cu derivaţii 4-aminoazobenzenului în vederea deplasării echilibrului în sensul formării produşilor de reacţie, ceea ce conduce la diminuarea reacţiilor secundare cu efect favorabil asupra esterilor azometin-azoici mezogeni obţinuţi;
- produsele obţinute prin procedeul conform invenţiei prezintă stabilitate termică bună şi rezistenţe satisfăcătoare la lumină şi intemperii.

Se prezintă, în continuare, trei exemple de realizare a invenţiei.

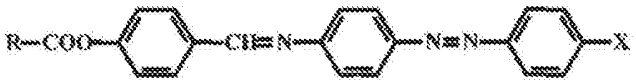
Exemplul 1 . Se dizolvă 6,1 g 4-hidroxibenzaldehidă împreună cu 11 g acid dodecanoic în 45 g tetrahidrofuran, după care, la 25°C, se adaugă amestecului, sub agitare, 11,3 g N,N'diciclohexilcarbodiimidă şi 0,7 g 4-dimetilaminopiridină, dizolvate în 25 g tetrahidrofuran, reacţia fiind definitivată în 60 h, după care se filtrează N,N'-diciclohexilureea formată, iar solventul se îndepărtează prin distilare. În urma reacţiei, se obţin 13,7 g 4-dodecanoiloxibenzaldehidă, care se dizolvă în 45 g toluen, la care se adaugă o soluţie formată prin dizolvarea a 8,8 g 4-aminoazobenzen şi 0,5 g acid acetic 96% în greutate în 110 g toluen, după care, sub agitare şi încălzire la 85...110°C, se îndepărtează apa prin distilare, reacţia fiind terminată în 48 h. După efectuarea reacţiei de condensare, masa de reacţie se răceşte sub agitare la 25°C, când precipită colorantul mezogen care se izolează prin filtrare, după spălare şi uscare obţinându-se 19,8 g ester azometin-azoic cu o concentraţie de 99% şi cu un randament global de circa 82%.

Exemplul 2. Se dizolvă 6,1 g 4-hidroxibenzaldehidă împreună cu 6,7 g acid benzoic în 45 g diclorometan, după care, la 25°C, se adaugă amestecului, sub agitare, 11,3 g N,N'diciclohexilcarbodiimidă şi 0,7 g 4-dimetilaminopiridină, dizolvate în 25 g diclorometan, reacţia fiind definitivată în 54 h, după care se filtrează N,N'-diciclohexilureea formată, iar solventul se îndepărtează prin distilare. În urma reacţiei, se obţin 10,2 g 4-benzoiloxibenzaldehidă, care se dizolvă în 45 g 1,4-dimetilbenzen, la care se adaugă o soluţie formată prin dizolvarea a 8,8 g 4-aminoazobenzen şi 0,5 g acid 4-toluensulfonic în 110 g 1,4-dimetilbenzen, după care, sub agitare şi încălzire la 95...138°C, se îndepărtează apa prin distilare, reacţia fiind terminată în 40 h. După efectuarea reacţiei de condensare, masa de reacţie se răceşte sub agitare la 25°C, când precipită colorantul mezogen, care se izolează prin filtrare, după spălare şi uscare, obţinându-se 17 g ester azometin-azoic cu o concentraţie de 99% şi cu un randament global de circa 84%.

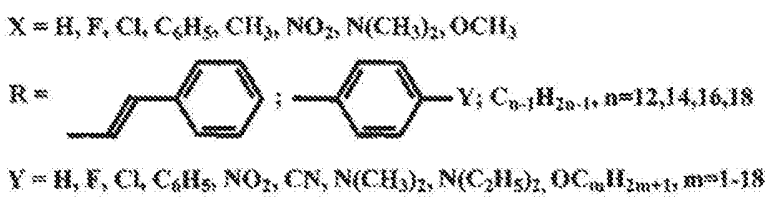
Exemplul 3. Se dizolvă 6,1 g 4-hidroxibenzaldehidă împreună cu 8,1 g acid cinamic în 45 g acetonitril, după care, la 25°C, se adaugă amestecului, sub agitare, 10,7 g N.N'difenilcarbodiimidă şi 0,8 g 4-pirolidinopiridină, dizolvate în 25 g acetonitril, reacţia fiind definitivată în 45 h, după care se filtrează N,N'-difenilureea formată, iar solventul se îndepărtează prin distilare. În urma reacţiei, se obţin 11,3 g 4-cinamoiloxibenzaldehidă, care se dizolvă în 45 g benzen, la care se adaugă o soluţie formată prin dizolvarea a 8,8 g 4-aminoazobenzen şi 0,4 g acid boric în 100 g benzen, după care, sub agitare şi încălzire la 69...80°C, se îndepărtează apa prin distilare, reacţia fiind terminată în 52 h. După efectuarea reacţiei de condensare, masa de reacţie se răceşte sub agitare la 25°C, când precipită colorantul mezogen, care se izolează prin filtrare, după spălare şi uscare, obţinându-se 17,2 g ester azometin-azoic cu o concentraţie de 99% şi cu un randament global de circa 80%.

Revendicări

1. Procedeu de obţinere a unor esteri azometin-azoici mezogeni, având formula I:



în care:



caracterizat prin aceea că esterificarea 4-hidroxibenzaldehidei se realizează cu un acid carboxilic, în raport molar 4-hidroxibenzaldehidă : acid carboxilic 1 : 1... 1,2, în prezenţa unui agent de cuplare, în raport molar acid carboxilic : agent de cuplare 1 : 1...1.1, şi a unui catalizator bazic, la un raport molar agent de cuplare : catalizator bazic 1 : 0,01...0,2, utilizând drept mediu de reacţie un solvent organic cu punct de fierbere scăzut, iar condensarea esterilor 4-hidroxibenzaldehidei cu derivaţii 4-aminoazobenzenului se realizează într-un solvent aromatic, la un raport molar derivat al 4-aminoazobenzenului: ester al 4-hidroxibenzaldehidei 1 : 1... 1,1, în prezenţa unui catalizator acid, aflat în cantitate de 2...10% în greutate faţă de esterul 4-hidroxibenzaldehidei.

2. Procedeu de obţinere, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** acidul carboxilic utilizat în reacţia de esterificare a 4-hidroxibenzaldehidei este ales dintre : acid dodecanoic, acid tetradecanoic, acid hexadecanoic, acid octadecanoic, acid benzoic, acid 4-clorobenzoic, acid 4-fluorobenzoic, acid bifenilcarboxilic, acid 4-nitrobenzoic, acid 4-cianobenzoic, acid 4-(dimetilamino)benzoic, acid 4-(dietilamino)benzoic, acid 4-metoxibenzoic, acid 4-etoxibenzoic, acid 4-propoxibenzoic, acid 4-butoxibenzoic, acid 4-pentiloxibenzoic, acid 4-hexiloxibenzoic, acid 4-heptiloxibenzoic, acid 4-octiloxibenzoic, acid 4-noniloxibenzoic, acid 4-deciloxibenzoic, acid 4-undeciloxibenzoic, acid 4-dodeciloxibenzoic, acid 4-tetradeciloxibenzoic, acid 4-hexadeciloxibenzoic, acid 4-octadeciloxibenzoic şi acid cinamic.

3. Procedeu de obţinere, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** agentul de cuplare este ales dintre N,N'-difenilcarbodiimidă, N,N'-diizopropilcarbodiimidă, N,N'-diciclohexilcarbodiimidă, 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil) carbodiimidă şi anhidridă 2-propanfosfonică.

4. Procedeu de obţinere, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** alegerea catalizatorului bazic se face dintre: piridină, 4-dimetilaminopiridină, 4-pirolidinopiridină şi 1,4-diazabiciclo[2.2.2]octan.

5. Procedeu de obţinere, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** solventul organic pentru reacţia de esterificare se alege dintre : diclorometan, cloroform, dietileter, terahidrofuran şi acetonitril.

6. Procedeu de obţinere, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** derivaţii 4-aminoazobenzenului sunt selectaţi dintre : 4-aminoazobenzen, 4-amino-4'-metilazobenzen, 4-amino-4'-fluoroazobenzen, 4-amino-4'-cloroazobenzen, 4-amino-4'metoxiazobenzen, 4-amino-4'-nitroazobenzen, 4-amino-4'-dimetilaminoazobenzen, 4-amino-4'fenilazobenzen.

7. Procedeu de obţinere, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** solventul aromatic pentru reacţia de condensare a fost ales dintre : benzen, toluen, 1,2-dimetilbenzen, 1,3-dimetilbenzen, 1,4-dimetilbenzen, clorobenzen, 1,2-diclorobenzen, 1,2,4-triclorobenzen, nitrobenzen.

8. Procedeu de obţinere, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** alegerea catalizatorului acid se face dintre : acid sulfuric, acid ortofosforic, acid boric, acid formic, acid acetic, acid benzensulfonic, acid 4-toluensulfonic, acid 1-naftalensulfonic.

Editare şi tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenţii şi Mărci
sub comanda nr. 369/2015