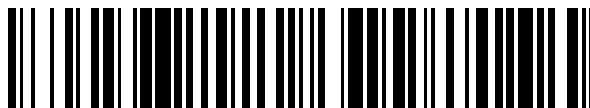


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 432 650**

21 Número de solicitud: 201200637

51 Int. Cl.:

**C07D 233/61** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

**01.06.2012**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**04.12.2013**

71 Solicitantes:

**UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN  
CANARIA (100.0%)**

**Juan de Quesada, N° 30**

**35001 Las Palmas de Gran Canaria (Las Palmas) ES**

72 Inventor/es:

**ORTEGA SAAVEDRA, Juan y**

**TOLEDO MARANTE, Francisco Javier**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de líquidos iónicos con la estructura de bromuro de 1, $\omega$ -bis-(3-metilimidazolio-1-il)-alcano ( $\omega=1,2,3,4,5,6$ ).**

57 Resumen:

Procedimiento para la fabricación de líquidos iónicos con la estructura de bromuro de 1, $\omega$ -bis-(3-metilimidazolio-1-il)-alcano ( $\omega = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ ).

La presente invención hace referencia a un procedimiento para la fabricación de líquidos iónicos dicatiónicos derivados del imidazolio que comprende las fases de:

(i) añadir una cantidad efectiva de metilimidazol sobre una disolución de 1,  $\omega$  - dibromoalcano en acetona para síntesis,

(ii) refluir la mezcla obtenida en la fase (i), durante cuatro días para  $\omega = 1, 2$  y durante dos días para  $\omega = 3, 4, 5$  y 6, con tubo desecante de sílica azul cerrado,

(iii) enfriar la mezcla obtenida en la fase (ii) a  $-10^{\circ}\text{C}$  y separar la sal de imidazolio por decantación de la acetona sobrenadante,

(iv) añadir acetona para síntesis a la sal de imidazolio obtenida en la fase (iii), refluir la mezcla durante aproximadamente 10 minutos, enfriar la mezcla a  $-10^{\circ}\text{C}$  y decantar la acetona sobrenadante,

(v) disolver el producto obtenido en la fase (iv) en etanol y saturar la mezcla por adición de acetona y n-hexano,

(vi) enfriar la mezcla obtenida en la fase (v) a  $-10^{\circ}\text{C}$ , decantar la acetona sobrenadante y desecar la mezcla durante aproximadamente dos horas, obteniendo el compuesto final.

ES 2 432 650 A1

**DESCRIPCIÓN****Procedimiento para la fabricación de líquidos iónicos con la estructura de bromuro de 1, $\omega$ -bis-(3-metilimidazolio-1-il)-alcano ( $\omega=1,2,3,4,5,6$ )**

La presente invención se refiere a un procedimiento para obtener líquidos iónicos dicatiónicos derivados del imidazolio.

**5 Antecedentes de la invención**

Actualmente, algunos de los líquidos iónicos presentes en el mercado son derivados del imidazolio monocatiónicos.

El documento de patente US 20120071661 A1 hace referencia a diferentes procedimientos para fabricar líquidos iónicos derivados del imidazolio, pero todos ellos son monocatiónicos.

El procedimiento propuesto permite obtener líquidos iónicos dicatiónicos derivados del imidazolio, cuyo valor de presión de vapor permite reducir las características tóxicas e inflamables de los disolventes industriales convencionales basados en líquidos iónicos monocatiónicos.

**15 Sumario de la invención**

La presente invención hace referencia a un procedimiento para la fabricación de líquidos iónicos dicatiónicos derivados del imidazolio que comprende las siguientes fases:

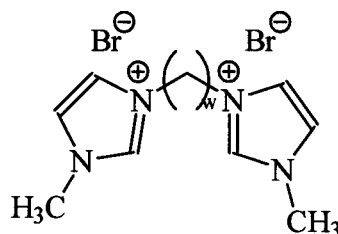
- (i) añadir una cantidad efectiva de metilimidazol sobre una disolución de 1,  $\omega$ -dibromoalcano en acetona para síntesis,
- 20 (ii) refluir la mezcla obtenida en la fase (i), durante cuatro días para  $\omega=1,2$  y durante dos días para  $\omega=3, 4, 5$  y  $6$ , con tubo desecante de sílica azul cerrado,
- (iii) enfriar la mezcla obtenida en la fase (ii) a  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  y separar la sal de imidazolio por decantación de la acetona sobrenadante,
- (iv) añadir acetona para síntesis a la sal de imidazolio obtenida en la fase (iii), refluir la  
25 mezcla durante aproximadamente 10 minutos, enfriar la mezcla a  $-10^{\circ}\text{C}$  y decantar la acetona sobrenadante,
- (v) disolver el producto obtenido en la fase (iv) en etanol y saturar la mezcla por adición de acetona y n-hexano,
- (vi) enfriar la mezcla obtenida en la fase (v) a  $-10^{\circ}\text{C}$ , decantar la acetona sobrenadante y  
30 desecar la mezcla durante aproximadamente dos horas, obteniendo el compuesto final,

Siendo las proporciones las siguientes:

- Metilimidazol entre un 3,67% y un 3,85%
  - 1, $\omega$ -Dibromoalcano en disolución acetónica entre un 2,44% y un 4,08%
  - Acetona para síntesis entre un 53,72% y un 56,27%
- 5
- Sílica azul entre un 29,10% y un 30,48%
  - Etanol entre un 3,58% y un 3,75%
  - n-Hexano entre un 1,57% y un 4,48%

Es también característico de la invención el componente principal, bromuro de 1, $\omega$ -bis(3-metilimidazolio-1-il)-alcano, obtenido de acuerdo con el procedimiento antes mencionado,

10 cuya fórmula molecular es:



donde  $\omega = 1, 2, 3, 4, 5$  y  $6$ .

Así mismo, es característico de la invención el que el compuesto obtenido de acuerdo con el procedimiento antes mencionado es seleccionado del grupo consistente en:

15 Bromuro del 1,1-bis-(3-metilimidazolio-1-il)-metano (I,  $\omega=1$ ).- 1H-NMR,  $\delta$  (DMSO-D6): 9.60 (2H, s), 8.13 (2H, s), 7.83 (2H, s), 6.80 (2H, s), 3.90 (6H,s). 13C-NMR,  $\delta$  (DMSO-D6): 138.2, 124.5, 122.1, 58.0, 36.5. Punto de fusión: 267-268 °C.

Bromuro del 1,2-bis-(3-metilimidazolio-1-il)-etano (I,  $\omega=2$ ).- 1H-NMR,  $\delta$  (DMSO-D6): 9.28 (2H, s), 7.76 (4H, s), 4.77 (4H, s), 3.85 (3H,s), 3.84 (3H, s). 13C-NMR,  $\delta$  (DMSO-D6): 137.4, 124.0, 122.5, 48.5, 36.3. Punto de fusión: 233 °C.

20

Bromuro del 1,3-bis-(3-metilimidazolio-1-il)-propano (I,  $\omega=3$ ).- 1H-NMR,  $\delta$  (DMSO-D6): 9.38 (2H, s), 7.90 (2H, s), 7.78 (2H, s), 4.28 (4H, t,  $J=5.57$  Hz), 3.87 (3H, s), 3.86 (3H, s), 2.42 (2H, m). 13C-NMR,  $\delta$  (DMSO-D6): 137.05, 123.86, 122.34, 45.80, 36.14, 29.76. Punto de fusión: 153 °C.

Bromuro del 1,4-bis-(3-metilimidazolio-1-il)-butano (I,  $\omega=4$ ).-  $^1\text{H-NMR}$ ,  $\delta$  (DMSO-D6): 9.30 (2H, s), 7.84 (2H, s), 7.74 (2H, s), 4.25 (4H, s), 3.85 (6H,s), 1.78 (4H, s).  $^{13}\text{C-NMR}$ ,  $\delta$  (DMSO-D6): 136.82, 123.82, 123.83, 122.50, 48.15, 36.08, 26.26. Punto de fusión: 48-50 °C.

- 5 Bromuro del 1,5-bis-(3-metilimidazolio-1-il)-pentano (I,  $\omega=5$ ).-  $^1\text{H-NMR}$ ,  $\delta$  (DMSO-D6): 9.26 (2H, s), 7.82 (2H, s), 7.73 (2H, s), 4.18 (4H,m), 3.85 (6H, s), 1.81 (4H, s), 1.20 (2H, s).  $^{13}\text{C-NMR}$ ,  $\delta$  (DMSO-D6): 136.78, 123.81, 122.49, 48.55, 36.02, 28.85, 22.16. Punto de fusión: 38 °C.

- 10 Bromuro del 1,6-Bis-(3-metilimidazolio-1-il)-hexano (I,  $\omega=6$ ).-  $^1\text{H-NMR}$ ,  $\delta$  (DMSO-D6): 9.30 (2H, s), 7.84 (2H, s), 7.74 (2H, s), 4.18 (4H, s), 3.86 (6H,s), 1.77 (4H, s), 1.25 (4H, s).  $^{13}\text{C-NMR}$ ,  $\delta$  (DMSO-D6): 136.71, 123.76, 122.46, 48.77, 36.05, 29.31, 24.99. Punto de fusión: 38°C.

#### **Descripción detallada de una realización preferida de la invención**

- 15 Aunque la invención se describe en términos de una realización específica preferida, será fácilmente evidente para los expertos en esta técnica que se pueden hacer diversas modificaciones, redistribuciones y reemplazos. El alcance de la invención está definido por las reivindicaciones adjuntas a la misma.

- 20 El procedimiento de obtención del bromuro del 1,6-bis-(3-metilimidazolio-1-il)-hexano (I,  $\omega=6$ ) se inicia añadiendo 1,64 g (0,02 moles) de metilimidazol, gota a gota, sobre una disolución de 2,44 g (0,01 moles) de 1,6-dibromohexano (2,44 g; 0,01 moles) en 20ml de acetona para síntesis. Posteriormente, la mezcla obtenida es refluida durante dos días con tubo desecante de sílica azul cerrado por un globo instalado en lo alto del refrigerante.

- 25 La mezcla obtenida es enfriada hasta temperatura ambiente y el matraz que la contiene se retira del aparato de reflujo, se tapa herméticamente y se enfría a -10 °C, condiciones en las que se separa la sal de imidazolio I ( $\omega=6$ ) por decantación de la acetona sobrenadante. Al producto que se obtiene se le añaden 10 ml de acetona para síntesis y es refluído de nuevo otros 10 minutos. Luego se retira del aparato de reflujo, se tapa herméticamente, se vuelve a enfriar a -10 °C y se decanta la acetona sobrenadante.

- 30 El residuo que se obtiene se disuelve en 2 ml de etanol absoluto y se lleva a saturación por adición de 0,5 ml de acetona y 3 ml de n-hexano. Por último, se tapa herméticamente, se enfría a -10 °C, se decanta y se deseca dos horas en estufa de vacío a 40 °C y 3 mm Hg, obteniéndose finalmente bromuro del 1,6-bis-(3-metilimidazolio-1-il)-hexano (I,  $\omega=6$ ).

## REIVINDICACIONES

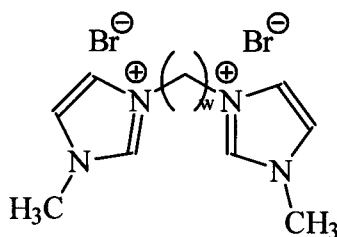
1.- Procedimiento para la fabricación de líquidos iónicos dicatiónicos derivados del imidazolio **que comprende** las siguientes fases:

- 5 (i) añadir una cantidad efectiva de metilimidazol sobre una disolución de 1,  $\omega$ -dibromoalcano en acetona para síntesis,
- (ii) refluir la mezcla obtenida en la fase (i), durante cuatro días para  $\omega=1,2$  y durante dos días para  $\omega= 3, 4, 5$  y 6, con tubo desecante de sílica azul cerrado,
- (iii) enfriar la mezcla obtenida en la fase (ii) a  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  y separar la sal de imidazolio por  
10 decantación de la acetona sobrenadante,
- (iv) añadir acetona para síntesis a la sal de imidazolio obtenida en la fase (iii), refluir la mezcla durante aproximadamente 10 minutos, enfriar la mezcla a  $-10^{\circ}\text{C}$  y decantar la acetona sobrenadante,
- (v) disolver el producto obtenido en la fase (iv) en etanol y saturar la mezcla por adición de  
15 acetona y n-hexano,
- (vi) enfriar la mezcla obtenida en la fase (v) a  $-10^{\circ}\text{C}$ , decantar la acetona sobrenadante y desecar la mezcla durante aproximadamente dos horas, obteniendo el compuesto final,

Siendo las proporciones las siguientes:

- Metilimidazol entre un 3,67% y un 3,85%
- 20 - 1, $\omega$ -Dibromoalcano en disolución acetónica entre un 2,44% y un 4,08%
- Acetona para síntesis entre un 53,72% y un 56,27%
- Sílica azul entre un 29,10% y un 30,48%
- Etanol entre un 3,58% y un 3,75%
- n-Hexano entre un 1,57% y un 4,48%

- 25 2.- Producto obtenido de acuerdo con el procedimiento antes mencionado **caracterizado porque** el componente principal es bromuro de 1, $\omega$ -bis(3-metilimidazolio-1-il)-alcano de fórmula molecular:



donde  $\omega = 1, 2, 3, 4, 5$  y  $6$ .

3.- Un compuesto obtenido según el procedimiento de la reivindicación 1 seleccionado del grupo consistente en:

5 Bromuro del 1,1-bis-(3-metilimidazolio-1-il)-metano (I,  $\omega=1$ ).- 1H-NMR,  $\delta$  (DMSO-D6): 9.60 (2H, s), 8.13 (2H, s), 7.83 (2H, s), 6.80 (2H, s), 3.90 (6H,s). 13C-NMR,  $\delta$  (DMSO-D6): 138.2, 124.5, 122.1, 58.0, 36.5. Punto de fusion: 267-268 °C.

Bromuro del 1,2-bis-(3-metilimidazolio-1-il)-etano (I,  $\omega=2$ ).- 1H-NMR,  $\delta$  (DMSO-D6): 9.28 (2H, s), 7.76 (4H, s), 4.77 (4H, s), 3.85 (3H,s), 3.84 (3H, s). 13C-NMR,  $\delta$  (DMSO-D6): 137.4,  
10 124.0, 122.5, 48.5, 36.3. Punto de fusion: 233 °C.

Bromuro del 1,3-bis-(3-metilimidazolio-1-il)-propano (I,  $\omega=3$ ).- 1H-NMR,  $\delta$  (DMSO-D6): 9.38 (2H, s), 7.90 (2H, s), 7.78 (2H, s), 4.28 (4H, t,  $J=5.57$  Hz), 3.87 (3H, s), 3.86 (3H, s), 2.42 (2H, m). 13C-NMR,  $\delta$  (DMSO-D6): 137.05, 123.86, 122.34, 45.80, 36.14, 29.76. Punto de fusion: 153 °C.

15 Bromuro del 1,4-bis-(3-metilimidazolio-1-il)-butano (I,  $\omega=4$ ).- 1H-NMR,  $\delta$  (DMSO-D6): 9.30 (2H, s), 7.84 (2H, s), 7.74 (2H, s), 4.25 (4H, s), 3.85 (6H,s), 1.78 (4H, s). 13C-NMR,  $\delta$  (DMSO-D6): 136.82, 123.82, 123.83, 122.50, 48.15, 36.08, 26.26. Punto de fusion: 48-50 °C.

Bromuro del 1,5-bis-(3-metilimidazolio-1-il)-pentano (I,  $\omega=5$ ).- 1H-NMR,  $\delta$  (DMSO-D6): 9.26 (2H, s), 7.82 (2H, s), 7.73 (2H, s), 4.18 (4H,m), 3.85 (6H, s), 1.81 (4H, s), 1.20 (2H, s).  
20 13C-NMR,  $\delta$  (DMSO-D6): 136.78, 123.81, 122.49, 48.55, 36.02, 28.85, 22.16. Punto de fusion: 38 °C.

Bromuro del 1,6-Bis-(3-metilimidazolio-1-il)-hexano (I,  $\omega=6$ ).- 1H-NMR,  $\delta$  (DMSO-D6): 9.30 (2H, s), 7.84 (2H, s), 7.74 (2H, s), 4.18 (4H, s), 3.86 (6H,s), 1.77 (4H, s), 1.25 (4H, s).  
25 13C-NMR,  $\delta$  (DMSO-D6): 136.71, 123.76, 122.46, 48.77, 36.05, 29.31, 24.99. Punto de fusion: 38°C.



OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201200637

②② Fecha de presentación de la solicitud: 01.06.2012

③② Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **C07D233/61** (2006.01)

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	NACHTIGALL, F.M. et al. "Multiply Charged (Di)-Radicals". <i>Angewandte Chemie International Edition</i> 2008, Volumen 47, Número 1, páginas 151-154. [Artículo e Información Suplementaria]. [Disponible en línea el 12.11.2007]. Ver Artículo: página 151, columna 1; Información Suplementaria: página 7, compuesto 1d; página 8, compuesto 1e. URL: <a href="http://www.wiley-vch.de/contents/jc_2002/2008/z703858_s.pdf">http://www.wiley-vch.de/contents/jc_2002/2008/z703858_s.pdf</a>	1-3
X	US 20090326237 A1 (STRASSNER, T. et al.) 31.12.2009, párrafo [0160].	1-3
X	CLAROS, M. et al. "Synthesis and Thermal Properties of Two New Dicationic Ionic Liquids". <i>Journal of the Chilean Chemical Society</i> 2010, Volumen 55, Número 3, páginas 396-398. Ver página 396, introducción y parte experimental.	1-3
X	WO 200104097 A2 (COVALENT ASSOCIATES, INC.) 18.01.2001, página 10, ejemplo 1.	1-3
X	CAO, C. et al. "Green Synthesis of Alkane Bridged Bisimidazolium Salts Under Solvent-Free Conditions". <i>Synthetic Communications</i> 2012, Volumen 42, Número 3, páginas 380-387. [Disponible en línea el 26.10.2011]. Ver página 380, resumen; páginas 382-384, parte experimental, compuestos 1e-1g.	1-3
X	PARNHAM, E.R. & MORRIS, R.E. "1-Alkyl-3-methyl Imidazolium Bromide Ionic Liquids in the Ionothermal Synthesis of Aluminium Phosphate Molecular Sieves". <i>Chemistry of Materials</i> 2006, Volumen 18, páginas 4882-4887. Ver página 4884, columna 1, párrafo 3.	1-3

#### 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  
24.01.2013

Examinador  
G. Esteban García

Página  
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C07D

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, REGISTRY, HCAPLUS, XPESP, NPL, PUBCHEM



Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 24.01.2013

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 2-3	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-3	<b>NO</b>

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión.-**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	NACHTIGALL, F.M. et al. Angewandte Chemie International Edition 2008, Vol. 47, N° 1, pp. 151-154	12.11.2007
D02	US 20090326237 A1	31.12.2009
D03	CLAROS, M. et al. Journal of the Chilean Chemical Society 2010, Vol. 55, N° 3, pp. 396-398	2010
D04	WO 200104097 A2	18.01.2001

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

El objeto de la invención es un procedimiento para la fabricación de líquidos iónicos catiónicos derivados de imidazol y el producto obtenido mediante ese procedimiento, cuyo componente principal es bromuro de 1, $\omega$ -bis(3-metilimidazolio-1-il)-alcano.

El documento D01 divulga especies dicatiónicas con propiedades de líquidos iónicos, como son dibromuro de 1,3-bis(3-metilimidazolio-1-il)-propano (n=3) y dibromuro de 1,3-bis(3-metilimidazolio-1-il)-butano (n=4) (ver Artículo, página 151, columna 1), y un procedimiento para su síntesis por tratamiento de 1-metilimidazol con 1,3-dibromopropano y 1,4-dibromobutano, respectivamente. La mezcla se mantiene a temperatura ambiente durante 48 horas, tras las cuales se obtiene un sólido que se disgrega en acetona y se filtra, se lava repetidamente con acetona y se seca a vacío, dando lugar a los correspondientes productos, Información Suplementaria: página 7, compuesto **1d**; página 8, compuesto **1e**.

El documento D02 divulga un procedimiento para la preparación de dibromuro de 1,1'-dimetil-3,3'-metilendimidazolio por reacción de metilimidazol con dibromometano a presión durante 24 h a 130°C, en presencia de tetrahidrofurano como disolvente. El producto precipita como un sólido blanco que se filtra y se lava repetidamente con tetrahidrofurano (ver párrafo [0160]).

El documento D03 divulga un procedimiento para la preparación de líquidos iónicos que comprenden dos grupos extremos unidos por un espaciador, como son el dibromuro de 1,7-bis(3-metilimidazolio-1-il)-heptano (n=7) y dibromuro de 1,8-bis(3-metilimidazolio-1-il)-octano (n=8), por reacción de 1-metilimidazol con 1,7-dibromopropano y 1,8-dibromobutano, respectivamente, a 80°C durante 48 h. Tras enfriar la mezcla de reacción, se separa un aceite que se lava tres veces con acetona, y se seca a vacío (ver página 396, introducción y parte experimental).

El documento D04 divulga un procedimiento para la preparación de compuestos dicatiónicos derivados de imidazol que comprenden un grupo alquilo espaciador, como son el bromuro de 1, $\omega$ -bis(3-metilimidazolio-1-il)-propano (n=3) y pentano (n=5), por reacción del 1, $\omega$ -dibromoalcano apropiado con 1-metilimidazol durante 24 horas utilizando 1,1,1-tricloroetano o tolueno como disolvente (ver página 10, ejemplo 1). Una vez eliminado el disolvente por evaporación, el crudo de reacción se recristaliza disolviéndose en metanol y disgregándolo tres veces en acetato de etilo.

Los documentos citados divulgan derivados dicatiónicos de 1-metilimidazol idénticos a los compuestos de la invención. Se considera que el procedimiento de preparación no proporciona característica técnica alguna que pudiera conferirles novedad, por lo que el objeto de las reivindicaciones **2** y **3** no es nuevo según lo divulgado en los documentos D01-D04 (Artículo 6.1 de la Ley de Patentes).

Por otro lado, aunque no todas las condiciones de reacción del procedimiento de la invención se hallan explícitamente divulgadas en los documentos citados, se considera que, en ausencia de un efecto técnico asociado a las mismas, la determinación de dichas condiciones experimentales pertenece a la práctica rutinaria del experto en la materia, por lo que no conllevan el ejercicio de actividad inventiva. Por lo tanto, se considera que el objeto de la reivindicación **1** no presenta actividad inventiva respecto a los documentos D01-D04 (Artículo 8.1 de la Ley de Patentes).

En conclusión, se considera que el objeto de las reivindicaciones **1-3** no reúne, respecto al estado de la técnica, los requisitos de novedad y actividad inventiva recogidos en los Artículos 6.1 y 8.1 de la Ley de Patentes.