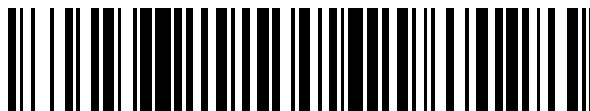


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 458 266**

21 Número de solicitud: 201201110

51 Int. Cl.:

C07D 403/06 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

31.10.2012

43 Fecha de publicación de la solicitud:

30.04.2014

71 Solicitantes:

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

Juan de Quesada, N° 30

35001 Las Palmas de Gran Canaria, La Palmas, ES

72 Inventor/es:

**TOLEDO MARANTE, Francisco Javier y
ORTEGA SAAVEDRA, Juan**

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

57 Resumen:

Procedimiento para la fabricación de líquidos iónicos con la estructura de ioduro de 1, ω -Bis-(3-metilimidazolio-1-il)-alcano ($\omega = 1, 3, 4, 5, 6$). La presente invención hace referencia a un procedimiento para la fabricación de líquidos iónicos dicatiónicos derivados del imidazolio que comprende las siguientes fases:

(i) añadir una cantidad efectiva de metilimidazol sobre una disolución de 1, ω -diiodoalcano en acetona para síntesis,

(ii) reflujar la mezcla obtenida en la fase (i), durante dos días con tubo desecante de sílica azul cerrado por un globo,

(iii) enfriar la mezcla obtenida en la fase (ii) a -10°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), reflujar la mezcla durante aproximadamente 10 minutos, enfriar la mezcla a -10°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 hexano,

(vi) enfriar la mezcla obtenida en la fase (v) a -10°C , decantar el disolvente sobrenadante y desecar la mezcla durante aproximadamente dos horas, obteniendo el compuesto final.

ES 2 458 266 A1

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

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
10 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:

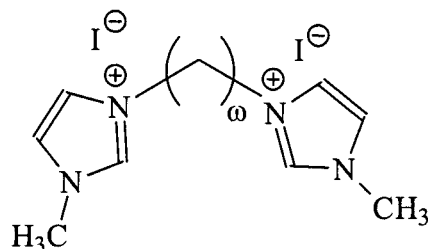
- (i) añadir una cantidad efectiva de metilimidazol sobre una disolución de 1, ω -diiodoalcano en acetona para síntesis,
- 20 (ii) reflujar la mezcla obtenida en la fase (i), durante dos días con tubo desecante de sílica azul cerrado por un globo,
- (iii) enfriar la mezcla obtenida en la fase (ii) a -10 °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), reflujar la
25 mezcla durante aproximadamente 10 minutos, enfriar la mezcla a -10°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 hexano,
- (vi) enfriar la mezcla obtenida en la fase (v) a -10 °C, decantar el disolvente sobrenadante y
30 desecar la mezcla durante aproximadamente dos horas, obteniendo el compuesto final,

Siendo las proporciones las siguientes:

- Metilimidazol entre un 3,59% y un 3,74%
 - 1, ω -Diiodoalcano en disolución acetónica entre un 6,75% y un 7,41%
 - Acetona para síntesis entre un 52,61% y un 54,71%
- 5
- Sílica azul entre un 28,50% y un 29,63%
 - Etanol entre un 3,51% y un 3,65%
 - Hexano entre un 1,53% y un 4,38%

Es también característico de la invención el componente principal, ioduro de 1, ω -Bis-(3-metilimidazolio-1-il)-alcano, obtenido de acuerdo con el procedimiento antes mencionado,

10 cuya fórmula molecular es:



donde $\omega = 1, 3, 4, 5$ 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 Ioduro del 1,1-bis-(3-metilimidazolio-1-il)-metano ($\omega=1$).- $^1\text{H-NMR}$, δ (DMSO- D_6): 9.35 (2H, s), 7.95 (2H, s), 7.79 (2H, s), 6.64 (2H, s), 3.89 (6H, s). $^{13}\text{C-NMR}$, δ (DMSO- D_6): 138.21, 124.60, 122.10, 58.35, 36.56. Punto de fusión: 258-260 $^\circ\text{C}$.

Ioduro del 1,3-bis-(3-metilimidazolio-1-il)-propano ($\omega=3$).- $^1\text{H-NMR}$, δ (DMSO- D_6): 9.21 (2H, s), 7.82 (2H, s), 7.75 (2H, s), 4.26 (4H, t, $J=5.57$ Hz), 3.85 (3H, s), 3.84 (3H, s), 2.40 (2H, m). $^{13}\text{C-NMR}$, δ (DMSO- D_6): 136.79, 123.74, 122.17, 45.75, 36.36, 29.58. Punto de fusión: 145-146 $^\circ\text{C}$.

Ioduro del 1,4-bis-(3-metilimidazolio-1-il)-butano ($\omega=4$).- $^1\text{H-NMR}$, δ (DMSO- D_6): 9.17 (2H, s), 7.80 (2H, s), 7.71 (2H, s), 4.22 (4H, s), 3.83 (3H, s), 3.82 (3H, s), 1.77 (4H, s). $^{13}\text{C-NMR}$, δ (DMSO- D_6): 136.41, 123.44, 122.04, 48.06, 36.57, 25.97. Punto de fusión: 40-42 $^\circ\text{C}$.

25

Ioduro del 1,5-bis-(3-metilimidazolio-1-il)-pentano ($\omega=5$).- $^1\text{H-NMR}$, δ (DMSO- D_6): 9.16 (2H, s), 7.79 (2H, s), 7.71 (2H, s), 4.17 (4H, br s), 3.85 (6H, s), 1.81 (4H, br s), 1.21 (2H, br s). $^{13}\text{C-NMR}$, δ (DMSO- D_6): 136.60, 123.71, 122.37, 48.56, 36.12, 28.78, 22.10. Punto de fusión: 117-118 °C.

- 5 Ioduro del 1,6-Bis-(3-metilimidazolio-1-il)-hexano ($\omega=6$).- $^1\text{H-NMR}$, δ (DMSO- D_6): 9.14 (2H, s), 7.78 (2H, s), 7.70 (2H, s), 4.16 (4H, t, $J=6.61$ Hz), 3.85 (6H, s), 1.77 (4H, s). $^{13}\text{C-NMR}$, δ (DMSO- D_6): 137.30, 124.45, 123.11, 49.52, 36.77, 29.97, 25.71. Punto de fusión: 158-159 °C.

Descripción detallada de una realización preferida de la invención

- 10 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.

- 15 El procedimiento de obtención del ioduro 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 3,38 g (0,01 moles) de 1,6-diiodohexano (3,38 g; 0,01 moles) en 20ml de acetona para síntesis. Posteriormente, la mezcla obtenida es refluja durante dos días con tubo desecante de sílica azul cerrado por un globo instalado en lo alto del refrigerante.

- 20 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 refluja 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.

- 25 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 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 ioduro del 1,6-bis-(3-metilimidazolio-1-il)-hexano (I, $\omega=6$).

REIVINDICACIONES

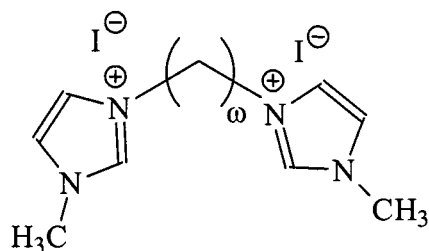
1.- Procedimiento para la fabricación de líquidos iónicos dicatiónicos derivados del imidazolio **que comprende** las siguientes fases:

- 5 (i) añadir una cantidad efectiva de metilimidazol sobre una disolución de 1, ω -diiodoalcano en acetona para síntesis,
- (ii) refluja la mezcla obtenida en la fase (i), durante dos días con tubo desecante de sílica azul cerrado por un globo,
- (iii) enfriar la mezcla obtenida en la fase (ii) a -10 °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), refluja la mezcla durante aproximadamente 10 minutos, enfriar la mezcla a -10°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 hexano,
- (vi) enfriar la mezcla obtenida en la fase (v) a -10 °C, decantar el disolvente sobrenadante y desecar la mezcla durante aproximadamente dos horas, obteniendo el compuesto final,

Siendo las proporciones las siguientes:

- Metilimidazol entre un 3,59% y un 3,74%
- 20 - 1, ω -Diiodoalcano en disolución acetónica entre un 6,75% y un 7,41%
- Acetona para síntesis entre un 52,61% y un 54,71%
- Sílica azul entre un 28,50% y un 29,63%
- Etanol entre un 3,51% y un 3,65%
- Hexano entre un 1,53% y un 4,38%

- 25 2.- Producto obtenido de acuerdo con el procedimiento antes mencionado **caracterizado porque** el componente principal es ioduro de 1, ω -Bis-(3-metilimidazolio-1-il)-alcano de fórmula molecular:



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

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

- 5 Ioduro del 1,1-bis-(3-metilimidazolio-1-il)-metano ($\omega=1$).- $^1\text{H-NMR}$, δ (DMSO- D_6): 9.35 (2H, s), 7.95 (2H, s), 7.79 (2H, s), 6.64 (2H, s), 3.89 (6H, s). $^{13}\text{C-NMR}$, δ (DMSO- D_6): 138.21, 124.60, 122.10, 58.35, 36.56. Punto de fusión: 258-260 °C.
- Ioduro del 1,3-bis-(3-metilimidazolio-1-il)-propano ($\omega=3$).- $^1\text{H-NMR}$, δ (DMSO- D_6): 9.21 (2H, s), 7.82 (2H, s), 7.75 (2H, s), 4.26 (4H, t, $J = 5.57$ Hz), 3.85 (3H, s), 3.84 (3H, s), 2.40 (2H, m). $^{13}\text{C-NMR}$, δ (DMSO- D_6): 136.79, 123.74, 122.17, 45.75, 36.36, 29.58. Punto de fusión: 145-146 °C.
- Ioduro del 1,4-bis-(3-metilimidazolio-1-il)-butano ($\omega=4$).- $^1\text{H-NMR}$, δ (DMSO- D_6): 9.17 (2H, s), 7.80 (2H, s), 7.71 (2H, s), 4.22 (4H, s), 3.83 (3H, s), 3.82 (3H, s), 1.77 (4H, s). $^{13}\text{C-NMR}$, δ (DMSO- D_6): 136.41, 123.44, 122.04, 48.06, 36.57, 25.97. Punto de fusión: 40-42 °C.
- 15 Ioduro del 1,5-bis-(3-metilimidazolio-1-il)-pentano ($\omega=5$).- $^1\text{H-NMR}$, δ (DMSO- D_6): 9.16 (2H, s), 7.79 (2H, s), 7.71 (2H, s), 4.17 (4H, br s), 3.85 (6H, s), 1.81 (4H, br s), 1.21 (2H, br s). $^{13}\text{C-NMR}$, δ (DMSO- D_6): 136.60, 123.71, 122.37, 48.56, 36.12, 28.78, 22.10. Punto de fusión: 117-118 °C.
- Ioduro del 1,6-Bis-(3-metilimidazolio-1-il)-hexano ($\omega=6$).- $^1\text{H-NMR}$, δ (DMSO- D_6): 9.14 (2H, s), 7.78 (2H, s), 7.70 (2H, s), 4.16 (4H, t, $J=6.61$ Hz), 3.85 (6H, s), 1.77 (4H, s). $^{13}\text{C-NMR}$, δ (DMSO- D_6): 137.30, 124.45, 123.11, 49.52, 36.77, 29.97, 25.71. Punto de fusión: 158-159 °C.
- 20



②¹ N.º solicitud: 201201110

②² Fecha de presentación de la solicitud: 31.10.2012

③² Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤¹ Int. Cl.: **C07D403/06** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤ ⁶ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	Q. LIU et al., "Synthesis and application of dicationic ionic liquids", J. Chem. Technol. Biotechnol., 2006, vol. 81, nº 3, páginas 401-405, ver Figs. 1-2, compuestos 1a y 2a-6a.	1-3
X	C. ZAFER et al., "Dicationic bis-imidazolium molten salts for efficient dye sensitized solar cells: Synthesis and photovoltaic properties", Electrochim. Acta, 2009, vol. 54, nº 24, páginas 5709-5714, Ver esquema 1, compuestos K34 y K35 y pág. 5710, Apartados 2.1.4. y 2.1.5.	1-3
X	US 6531241 B1 (A. B. MCEWEN) 11.03.2003, columna 5, líneas 29-61; columna 6, líneas 5-64; figura 4; reivindicaciones.	1-3
X	M. CLAROS et al., "Synthesis and thermal properties of two new dicationic ionic liquids", J. Chil. Chem. Soc., 2010, vol. 55, nº 3, páginas 396-398.	1-3
X	Q. Q. BALTAZAR et al., "Interfacial and micellar properties of imidazolium-based monocationic and dicationic ionic liquids", Colloids & Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2007, vol. 302, páginas 150-156.	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
28.05.2013

Examinador
E. Dávila Muro

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, XPESP, REGISTRY, CAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 28.05.2013

Declaración

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

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	Q. LIU et al., J. Chem. Technol. Biotechnol., 2006, vol. 81, nº 3, pgs. 401-405.	
D02	C. ZAFER et al., Electrochim. Acta, 2009, vol. 54, nº 24, pgs. 5709-5714.	
D03	US 6531241 B1 (A. B. MCEWEN)	11.03.2003
D04	M. CLAROS et al., J. Chil. Chem. Soc., 2010, vol. 55, nº 3, pgs. 396-398.	

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

La invención se refiere a un procedimiento de obtención de líquidos iónicos con la estructura de ioduro de 1,w-bis-(3-metilimidazolio-1-il) alcano siendo w=1,3,4,5,6, así como a dicho producto ioduro de 1,w-bis-(3-metilimidazolio-1-il) alcano obtenido por el procedimiento.

El documento D01 divulga la síntesis y aplicaciones de líquidos iónicos con estructura de bis-metilimidazolio dicatiónicos, en particular el compuesto ioduro de 1,1-bis-(3-metilimidazolio-1-il)-metano (compuesto 1a), cloruro de 1,4-bis-(3-metilimidazolio-1-il)-butano (compuesto 2a) y cloruro de 1,6-bis-(3-metilimidazolio-1-il)-hexano (compuesto 3a), que son estructuralmente idénticos al haluro de 1,w-bis-(3-metilimidazolio-1-il) alcano de la invención cuando w=1,4,6 y X=I,Cl. Los compuestos se obtienen por reacción del 1-metilimidazol con el dihaloalcano correspondiente. Se utilizan para la extracción de compuestos fenólicos en agua.

El documento D02 divulga líquidos iónicos de tipo bis-imidazolio dicatiónicos que se utilizan para desarrollar electrolitos con mejores propiedades fotovoltaicas al ser incorporados en células solares sensibilizadas por colorantes. Entre los líquidos iónicos que se divulgan están los compuestos del Esquema 1 ioduro del 1,4-bis-(3-metilimidazolio-1-il)-butano (compuesto K34) y ioduro del 1,8-bis-(3-metilimidazolio-1-il)-octano (compuesto K35) que son estructuralmente idénticos al ioduro de 1,w-bis-(3-metilimidazolio-1-il)alcano de la invención cuando w=4,8. Estos compuestos se obtienen por reacción del correspondiente 1,w-diiodoalcano con 1-metilimidazol en tolueno a reflujo (página 5710, Apartados 2.1.4 y 2.1.5).

El documento D03 divulga compuestos dicatiónicos de dos heterociclos conectados por una cadena hidrocarbonada y, entre ellos, los compuestos de tipo bis-imidazolio dicatiónicos que se corresponden con la fórmula del ioduro de 1,w-bis-(3-metilimidazolio-1-il) alcano de la invención cuando w=3,5,10 y el anión es Cl⁻, Br⁻, ((C₂F₅SO₂)₂N⁻), PF₆⁻, (CF₃SO₂)₂N⁻ (columnas 5-6, ejemplo 1). Se obtienen mediante reacción del correspondiente 1,w-dibromo o 1,w-dicloroalcano con un exceso de dos veces 1-metilimidazol a reflujo en 1,1,1-tricloroetano o tolueno durante 24h.

El documento D04 divulga la síntesis de dos líquidos iónicos dicatiónicos bis-imidazolio, los compuestos bromuro del 1,7-bis-(3-metilimidazolio-1-il)-heptano y bromuro del 1,8-bis-(3-metilimidazolio-1-il)-octano, que se obtienen por reacción de 1-metilimidazol y 1,w-dibromoalcano a 80°C en atmósfera inerte durante 48h.

Las características de las reivindicaciones 1-3 ya son conocidas a partir de lo divulgado en los documentos D01-D04. Por lo tanto, estas reivindicaciones no se consideran nuevas ni con actividad inventiva a la vista del estado de la técnica conocido (artículos 6.1 y 8.1 LP 11/1986).