

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 469 340**

21 Número de solicitud: 201201280

51 Int. Cl.:

C07D 233/58 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

17.12.2012

43 Fecha de publicación de la solicitud:

17.06.2014

71 Solicitantes:

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

Juan de Quesada, N° 30

35001 Las Palmas de G.C., 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 cloruro de 1, ω -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 cloruro de 1, ω -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, ω -dicloroalcano en acetona para síntesis,

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

(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), refluir 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 la acetona sobrenadante y desecar la mezcla durante aproximadamente dos horas, obteniendo el compuesto final.

ES 2 469 340 A1

Procedimiento para la fabricación de líquidos iónicos con la estructura de cloruro de 1, ω -Bis-(3-metilimidazolio-1-il)-alcanos ($\omega=1,2,3,4,5,6$)

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
10 monocatiónicos.

El procedimiento propuesto permite obtener líquidos iónicos dicatiónicos derivados del imidazolio, que presentan bajas presiones de vapor lo que disminuye las características tóxicas e inflamables de disolventes convencionales.

Sumario de la invención

15 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 -dicloroalcano en acetona para síntesis,

(ii) El reflujo de la mezcla obtenida en la fase (i), durante ocho días para $\omega=2$, durante tres
20 días para $\omega=3, 4$ y 5 y durante un día para $\omega=6$ con tubo desecante de sílica azul cerrado,

(iii) El enfriamiento de la mezcla obtenida en la fase (ii) hasta los $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se separación de la sal de imidazolio por decantación de la acetona sobrenadante,

(iv) La adición de acetona para síntesis a la sal de imidazolio obtenida en la fase (iii), con reflujo de la mezcla durante aproximadamente 10 minutos; se enfría la mezcla a -10°C y se
25 decanta la acetona sobrenadante,

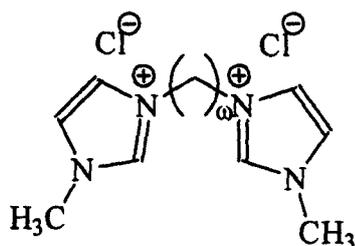
(v) Se disuelve el producto obtenido en la fase (iv) en etanol y se satura la mezcla por adición de acetona y hexano,

(vi) Se enfría la mezcla obtenida en la fase (v) hasta -10°C , se decanta la acetona sobrenadante y se deseca la mezcla durante aproximadamente dos horas, obteniendo el
30 compuesto final,

Siendo las proporciones son las siguientes:

- Metilimidazol entre un 3,75% y un 3,93%
 - 1, ω -Dicloroalcano entre un 2,04% y un 3,54%
 - Acetona para síntesis entre un 54,81% y un 57,47%
- 5
- Sílica azul entre un 29,69% y un 31,13%
 - Etanol entre un 3,65% y un 3,83%
 - Hexano entre un 1,60% y un 4,57%

Es también característica de la invención el componente principal, cloruro de 1, ω -Bis-(3-
10 metilimidazolio-1-il)-alcano, obtenido de acuerdo con el procedimiento antes mencionado, cuya fórmula molecular es:



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

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

Cloruro del 1,1-bis-(3-metilimidazolio-1-il)-metano ($\omega=1$).- $^1\text{H-NMR}$, δ (DMSO- D_6): 9.85 (2H, s), 8.24 (2H, s), 7.73 (2H, s), 6.91 (2H, s), 3.78 (6H, s). $^{13}\text{C-NMR}$, δ (DMSO- D_6): 139.10, 124.97, 122.84, 58.38, 36.93. Punto de fusión: 51-52 °C.

Cloruro del 1,2-bis-(3-metilimidazolio-1-il)-etano ($\omega=2$).- $^1\text{H-NMR}$, δ (DMSO- D_6): 9.40
20 (2H, s), 7.81 (4H, br s), 4.82 (4H, s), 3.89 (6H, s). $^{13}\text{C-NMR}$, δ (DMSO- D_6): 137.60, 124.14, 122.66, 48.61, 36.46. Líquido a temperatura ambiente.

Cloruro del 1,3-bis-(3-metilimidazolio-1-il)-propano ($\omega=3$).- $^1\text{H-NMR}$, δ (DMSO- D_6): 9.68 (2H, s), 8.03 (2H, s), 7.88 (2H, s), 4.35 (4H, s), 3.92 (6H, s), 2.49 (2H, br s). $^{13}\text{C-NMR}$, δ (DMSO- D_6): 137.34, 123.87, 122.41, 45.81, 36.05, 29.77. Punto de fusión: 61-62 °C.

Cloruro del 1,4-bis-(3-metilimidazolio-1-il)-butano ($\omega=4$).- $^1\text{H-NMR}$, δ (DMSO- D_6): 9.61 (2H, s), 7.97 (2H, s), 7.83 (2H, s), 4.29 (4H, s), 3.86 (6H, s), 1.77 (4H, s). $^{13}\text{C-NMR}$, δ (DMSO- D_6): 137.03, 123.81, 122.51 (x2), 47.95, 36.05, 26.20. Punto de fusión: 68-69 °C.

5 Cloruro del 1,5-bis-(3-metilimidazolio-1-il)-pentano ($\omega=5$).- $^1\text{H-NMR}$, δ (DMSO- D_6): 9.65 (2H, s), 7.98 (2H, s), 7.84 (2H, s), 4.22 (4H, s), 3.88 (6H, s), 1.81 (4H, s), 1.16 (2H, s). $^{13}\text{C-NMR}$, δ (DMSO- D_6): 137.02, 123.73, 122.53, 48.37, 35.96, 28.71, 21.93. Punto de fusión: 72-73 °C.

10 Cloruro del 1,6-Bis-(3-metilimidazolio-1-il)-hexano ($\omega=6$).- $^1\text{H-NMR}$, δ (DMSO- D_6): 9.55 (2H, s), 7.91 (2H, s), 7.79 (2H, s), 4.19 (4H, t, $J=6.8$ Hz), 3.96 (3H, s), 3.94 (3H, s), 1.76 (4H, s), 1.23 (4H, s). $^{13}\text{C-NMR}$, δ (DMSO- D_6): 136.76, 123.76, 122.52, 48.70, 35.96, 29.28, 24.89. Punto de fusión: 112-113 °C.

Descripción detallada de una realización preferida de la invención

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

El procedimiento de obtención del cloruro del 1,6-bis-(3-metilimidazolio-1-il)-hexano ($\omega=6$) se inicia añadiendo 1,64 g (0,02 moles) de metilimidazol, gota a gota, sobre una disolución de 1,55 g (0,01 moles) de 1,6-diclorohexano en 20 ml de acetona para síntesis. 20 Posteriormente, la mezcla obtenida se refluja durante un día con tubo desecante de sílica azul cerrado por un globo instalado en lo alto del refrigerante.

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

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 cubre herméticamente, se 30 enfría hasta -10 °C, se decanta y se deseca durante aproximadamente ocho horas en estufa de vacío a 40 °C y 3 mm Hg, obteniéndose finalmente cloruro del 1,6-bis-(3-metilimidazolio-1-il)-hexano ($\omega=6$).

REIVINDICACIONES

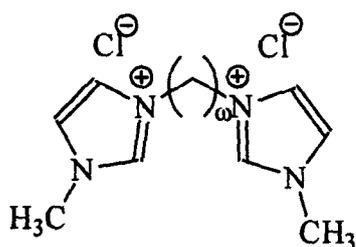
1.- Procedimiento para la fabricación de líquidos iónicos dicatiónicos derivados del imidazolio **que comprende** las siguientes fases:

- 5 (i) añadir una cantidad efectiva de metilimidazol sobre una disolución de 1, ω -dicloroalcano en acetona para síntesis,
- (ii) El reflujo de la mezcla obtenida en la fase (i), durante ocho días para $\omega=2$, durante tres días para $\omega= 3, 4$ y 5 y durante un día para $\omega=6$ con tubo desecante de sílica azul cerrado,
- 10 (iii) El enfriamiento de la mezcla obtenida en la fase (ii) hasta los $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se separación de la sal de imidazolio por decantación de la acetona sobrenadante,
- (iv) La adición de acetona para síntesis a la sal de imidazolio obtenida en la fase (iii), con reflujo de la mezcla durante aproximadamente 10 minutos; se enfría la mezcla a -10°C y se decanta la acetona sobrenadante,
- 15 (v) Se disuelve el producto obtenido en la fase (iv) en etanol y se satura la mezcla por adición de acetona y hexano,
- (vi) Se enfría la mezcla obtenida en la fase (v) hasta -10°C , se decanta la acetona sobrenadante y se deseca la mezcla durante aproximadamente dos horas, obteniendo el compuesto final,

Siendo las proporciones son las siguientes:

- 20 - Metilimidazol entre un 3,75% y un 3,93%
- 1, ω -Dicloroalcano entre un 2,04% y un 3,54%
- Acetona para síntesis entre un 54,81% y un 57,47%
- Sílica azul entre un 29,69% y un 31,13%
- Etanol entre un 3,65% y un 3,83%
- 25 - Hexano entre un 1,60% y un 4,57%

2.- Producto obtenido de acuerdo con el procedimiento antes mencionado **caracterizado porque** el componente principal es cloruro de 1, ω -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 Cloruro del 1,1-bis-(3-metilimidazolio-1-il)-metano ($\omega=1$).- $^1\text{H-NMR}$, δ (DMSO- D_6): 9.85 (2H, s), 8.24 (2H, s), 7.73 (2H, s), 6.91 (2H, s), 3.78 (6H,s). $^{13}\text{C-NMR}$, δ (DMSO- D_6): 139.10, 124.97, 122.84, 58.38, 36.93. Punto de fusión: 51-52 °C.
- Cloruro del 1,2-bis-(3-metilimidazolio-1-il)-etano ($\omega=2$).- $^1\text{H-NMR}$, δ (DMSO- D_6): 9.40 (2H, s), 7.81 (4H, br s), 4.82 (4H, s), 3.89 (6H,s). $^{13}\text{C-NMR}$, δ (DMSO- D_6): 137.60, 124.14,
10 122.66, 48.61, 36.46. Líquido a temperatura ambiente.
- Cloruro del 1,3-bis-(3-metilimidazolio-1-il)-propano ($\omega=3$).- $^1\text{H-NMR}$, δ (DMSO- D_6): 9.68 (2H, s), 8.03 (2H, s), 7.88 (2H, s), 4.35 (4H, s), 3.92 (6H, s), 2.49 (2H, br s). $^{13}\text{C-NMR}$, δ (DMSO- D_6): 137.34, 123.87, 122.41, 45.81, 36.05, 29.77. Punto de fusión: 61-62 °C.
- Cloruro del 1,4-bis-(3-metilimidazolio-1-il)-butano ($\omega=4$).- $^1\text{H-NMR}$, δ (DMSO- D_6): 9.61
15 (2H, s), 7.97 (2H, s), 7.83 (2H, s), 4.29 (4H, s), 3.86 (6H,s), 1.77 (4H, s). $^{13}\text{C-NMR}$, δ (DMSO- D_6): 137.03, 123.81, 122.51 (x2), 47.95, 36.05, 26.20. Punto de fusión: 68-69 °C.
- Cloruro del 1,5-bis-(3-metilimidazolio-1-il)-pentano ($\omega=5$).- $^1\text{H-NMR}$, δ (DMSO- D_6): 9.65 (2H, s), 7.98 (2H, s), 7.84 (2H, s), 4.22 (4H,s), 3.88 (6H, s), 1.81 (4H, s), 1.16 (2H, s). $^{13}\text{C-NMR}$, δ (DMSO- D_6): 137.02, 123.73, 122.53, 48.37, 35.96, 28.71, 21.93. Punto de fusión:
20 72-73 °C.
- Cloruro del 1,6-Bis-(3-metilimidazolio-1-il)-hexano ($\omega=6$).- $^1\text{H-NMR}$, δ (DMSO- D_6): 9.55 (2H, s), 7.91 (2H, s), 7.79 (2H, s), 4.19 (4H, t, $J = 6.8$ Hz), 3.96 (3H, s), 3.94 (3H, s), 1.76 (4H, s), 1.23 (4H, s). $^{13}\text{C-NMR}$, δ (DMSO- D_6): 136.76, 123.76, 122.52, 48.70, 35.96, 29.28, 24.89. Punto de fusión: 112-113 °C.



②① N.º solicitud: 201201280

②② Fecha de presentación de la solicitud: 17.12.2012

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **C07D233/58** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	WO 2009103062 A1 (SIGMA-ALDRICH) 20.08.2009, reivindicaciones 1-6; página 16, ejemplo 2; página 29, tabla 1.	2,3
X	J REMSBURG et al, Journal of American Society for Mass Spectrometry (Elsevier) 2008, vol 19, págs 261-269. "Evaluation of dicationic reagents for their use in detection of anions via gas phase ion association", página 263 compuestos 6 y 7.	2,3
X	A JADHAV et al, Chemical Engineering Journal 08.2012, vol 200-202, páginas 264-274. "Short oligo ethylene functionalized imidazolium dicationic ionic liquids: Synthesis, properties and catalytic activity in azidation".	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
17.05.2013

Examinador
M. Fernández Fernández

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, ESPACENET, CAS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 21.03.2013

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1	SI
	Reivindicaciones 2,3	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	WO 2009103062 A1 (SIGMA-ALDRICH)	20.08.2009
D02	J REMSBURG et al, Journal of American Society for Mass Spectrometry (Elsevier) 2008, vol 19, págs 261-269. "Evaluation of dicationic reagents for their use in detection of anions via gas phase ion association", página 263 compuestos 6 y 7.	2008
D03	A JADHAV et al, Chemical Engineering Journal 08.2012, vol 200-202, páginas 264-274. "Short oligo ethylene functionalized imidazolium dicationic ionic liquids: Synthesis, properties and catalytic activity in azidation".	

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 solicitud se refiere a un procedimiento para la fabricación de líquidos iónicos dicationicos basados en imidazolio (reivindicación 1) que comprende las fases:

- 1) añadir metilimidazol a una disolución de dicloroalcano
- 2) refluir la mezcla y enfriarla para separar la sal de imidazolio
- 3) añadir acetona, refluir y enfriar; disolver el producto en etanol y saturar la mezcla adicionando acetona y hexano
- 4) decantar la acetona y desecar la mezcla.

El componente principal de la mezcla obtenida es (reivindicación 2) cloruro de 1,w-bis-(3-metilimidazolio-1-il) alcano.

La reivindicación 3 se refiere al compuesto de la reivindicación 2 en el que el fragmento alcano contiene de 1 a 6 carbonos.

El documento D1 divulga líquidos dicationicos basados en sales de imidazolio, los compuestos de las reivindicaciones 2 y 3 de la solicitud están divulgados en D1, ver reivindicación 6, página 16 ejemplo 2 y página 29 tabla 1.

El documento D2 divulga también los compuestos de las reivindicaciones 2 y 3 de la solicitud, ver página 263 compuestos 6 y 7.

El documento D3 divulga igualmente estos compuestos, ver página 267 esquema 1.

En conclusión los compuestos de las reivindicaciones 2 y 3 de la solicitud carecen de novedad.

Respecto a la reivindicación 1, que se refiere a la síntesis de la sal dicationica de imidazolio y líquidos dicationicos basados en estas sales, el documento D3 divulga la síntesis de estos compuestos por adición de N-metilimidazol al dihaloalcano correspondiente (ver esquema 1 de D3), al igual que en la solicitud; aunque las condiciones de reacción varían en algún aspecto, por ej el disolvente, el procedimiento es esencialmente el mismo y un técnico en la materia sería capaz de variar las condiciones de reacción (disolvente, temperatura, anión del alcano...) con objeto de optimizar las condiciones de la reacción.

Se concluye pues que las reivindicaciones 2 y 3 de la solicitud carecen de novedad y la reivindicación 1 de actividad inventiva, de acuerdo con los Art. 6.1 y 8.1 de la Ley de Patentes 11/1986.