



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2010 01126

(22) Data de depozit: 17.11.2010

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

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE  
ȘI DEZVOLTARE PENTRU CHIMIE ȘI  
PETROCHIMIE-ICECHIM,  
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,  
BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:  
• RĂDIȚOIU VALENTIN,  
STR.PETRE ANTONESCU NR.5, BL.T3C,  
ET.3, AP.18, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B,  
RO;

• WAGNER LUMINIȚA EUGENIA,  
STR.ROTUNDĂ NR.4 BIS, BL.419B, SC.B,  
ET.2, AP.31, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,  
RO;  
• RĂDIȚOIU ALINA,  
STR.PETRE ANTONESCU NR.5, BL.T3C,  
ET.3, AP.18, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B,  
RO;  
• AMĂRIUȚEI VIORICA, BD. TIMIȘOARA  
NR. 69, BL. C13, SC. C, ET. 9, AP. 114,  
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;  
• RADULY FLORENTINA MONICA,  
ȘOS. MIHAI BRAVU NR.3, BL.3, SC.B,  
ET.10, AP.78, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B,  
RO

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

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor esteri azometin-azoici mezogeni, utilizați ca materiale cu proprietăți de cristale lichide. Procedeu conform invenției constă din reacția de esterificare a 4-hidroxibenzaldehidei cu un acid carboxilic, la un raport molar de 1:1...1,2, în prezența unui agent de cuplare, la un raport molar acid carboxilic:agent de cuplare de 1:1...1,1, și a unui catalizator bazic, la un raport molar agent de cuplare:catalizator de 1:0,01...0,2, utilizând drept mediu de reacție un solvent

organic, urmată de condensarea esterilor 4-hidroxibenzaldehidei cu derivați ai 4-aminobenzenului, într-un solvent aromatic, la un raport molar 1...1,1:1, în prezența unui catalizator acid în cantitate de 2...10% în greutate catalizator acid față de ester, din care se obțin, cu un randament de 80...84%, produse cu puritate și stabilitate ridicate.

Revendicări: 8



## PROCEDEU DE OBȚINERE A UNOR ESTERI AZOMETIN-AZOICI MEZOGENI

Prezenta invenție se referă la un procedeu de obținere a unor esteri azometin-azoici, materiale cu proprietăți de cristale lichide care își găsesc utilizarea în optoelectronică, pentru obținerea de dispersii și emulsii utilizate la acoperirea diferitelor substraturi minerale sau organice, precum și pentru obținerea de filme și materiale compozite cu proprietăți speciale.

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

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

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

Printre dezavantajele acestor procedee se pot enumera : produsul de reacție este impurificat cu compuși de degradare a solventului în condițiile de operare la temperatură și presiune ridicate, implicând costuri suplimentare pentru purificare, precum și consumuri energetice și de întreținere ridicate din cauza operării în instalații speciale.

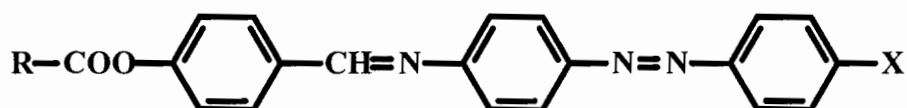
Se cunosc de asemenea procedee în care reacția de condensare a aldehydelor aromatice cu amine aromatice se realizează utilizând drept solvent alcooli, în prezența acidului clorhidric gazos drept catalizator (**US 4394521**).

Dezavantajele acestor procedee constau în : timpi de reacție lungi și conversie incompletă din cauza faptului că din reacție rezultă apă, ceea ce conduce la imposibilitatea deplasării totale a echilibrului spre formarea azometinelor, solubilitate ridicată a produșilor în masa de reacție ceea ce conduce la o izolare

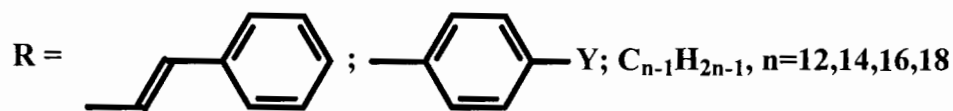
dificilă a acestora, procese de coroziune datorate acidului clorhidric gazos utilizat drept catalizator.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în stabilirea condițiilor de lucru care să permită obținerea esterilor 4-hidroxibenzaldehidei și desfășurarea reacției de condensare a acestora cu derivați ai 4-aminoazobenzenului, pentru obținerea unor esteri azometin-azoici mezogeni de puritate mare și reproductibili calitativ, printr-un procedeu simplu și economic din punct de vedere material și financiar.

Procedeul de obținere a unor esteri azometin-azoici mezogeni, conform invenției înlătură dezavantajele menționate, prin aceea că esterificarea 4-hidroxibenzaldehidei se realizează cu un acid carboxilic, în raport molar 4-hidroxibenzaldehidă : acid carboxilic 1 : 1...1,2, în prezența unui agent de cuplare, în raport molar acid carboxilic : agent de cuplare 1 : 1...1,1 și a unui catalizator bazic, la un raport molar agent de cuplare : catalizator bazic 1 : 0,01...0,2, utilizând drept mediu de reacție un solvent organic cu punct de fierbere scăzut, iar condensarea esterilor 4-hidroxibenzaldehidei cu derivații 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 prezența unui catalizator acid, aflat în cantitate de 2-10% în greutate față de esterul 4-hidroxibenzaldehidei, obținându-se în final esterul azometin-azoic mezogen, având formula I :



în care :



Acidul carboxilic utilizat în reacția 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-dodeciloxibenzoic, acid 4-tetradeciloxibenzoic, acid 4-hexadeciloxibenzoic, acid 4-octadeciloxibenzoic, acid cinamic.

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

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

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

Derivații 4-aminoazobenzenului utilizați în reacția de condensare cu esterii 4-hidroxibenzaldehydei pot fi aleși 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.

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

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

Invenția prezintă următoarele avantaje :

- prin procedeul de obținere se utilizează direct acizii carboxilici și nu derivații funcționali ai acestora în etapa de esterificare a 4-hidroxibenzaldehydei și astfel se realizează economie de energie, manoperă, timp și materiale;
- esterii 4-hidroxibenzaldehydei obținuți intermediar au puritate avansată, cu repercursiuni favorabile asupra calității coloranților mezogeni obținuți în final;
- prin procedeul de obținere conform invenției se stabilesc condițiile optime de lucru la faza de condensare a esterilor 4-hidroxibenzaldehydei cu derivații 4-aminoazobenzenului în vederea deplasării echilibrului în sensul formării produșilor de reacție, ceea ce conduce la diminuarea reacțiilor

secundare cu efect favorabil asupra esterilor azometin-azoici mezogeni obținuți;

- produsele obținute prin procedeul conform invenției prezintă stabilitate termică bună și rezistențe satisfăcătoare la lumină și intemperii.

Se prezintă în continuare trei exemple de realizare a invenției :

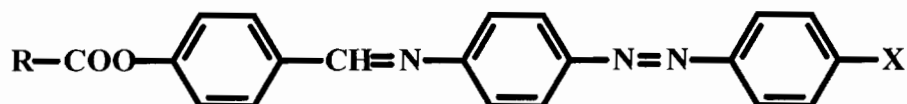
**Exemplul 1** . Se dizolvă 6,1 g 4-hidroxi-benzaldehidă împreună cu 11 g acid dodecanoic în 45 g tetrahidrofuran, după care la 25<sup>0</sup>C se adaugă amestecului, sub agitare, 11,3 g N,N'diciclohexilcarbodiimidă și 0,7 g 4-dimetilaminopiridină dizolvate în 25 g tetrahidrofuran, reacția fiind definitivată în 60 h, după care se filtrează N,N'-diciclohexilureea formată, iar solventul se îndepărtează prin distilare. În urma reacției se obțin 13,7 g 4-dodecanoiloxibenzaldehidă care se dizolvă în 45 g toluen la care se adaugă o soluție formată prin dizolvarea a 8,8 g 4-aminoazobenzen și 0,5 g acid acetic 96% în greutate în 110 g toluen, după care sub agitare și încălzire la 85-110<sup>0</sup>C se îndepărtează apa prin distilare, reacția fiind terminată în 48 h. După efectuarea reacției de condensare, masa de reacție se răcește sub agitare la 25<sup>0</sup>C când precipită colorantul mezogen care se izolează prin filtrare, după spălare și uscare obținându-se 19,8 g ester azometin-azoic cu o concentrație de 99% și cu un randament global de circa 82%.

**Exemplul 2** . Se dizolvă 6,1 g 4-hidroxi-benzaldehidă împreună cu 6,7 g acid benzoic în 45 g diclorometan, după care la 25<sup>0</sup>C se adaugă amestecului, sub agitare, 11,3 g N,N'diciclohexilcarbodiimidă și 0,7 g 4-dimetilaminopiridină dizolvate în 25 g diclorometan, reacția fiind definitivată în 54 h, după care se filtrează N,N'-diciclohexilureea formată, iar solventul se îndepărtează prin distilare. În urma reacției se obțin 10,2 g 4-benzoiloxibenzaldehidă care se dizolvă în 45 g 1,4-dimetilbenzen la care se adaugă o soluție formată prin dizolvarea a 8,8 g 4-aminoazobenzen și 0,5 g acid 4-toluensulfonic în 110 g 1,4-dimetilbenzen, după care sub agitare și încălzire la 95-138<sup>0</sup>C se îndepărtează apa prin distilare, reacția fiind terminată în 40 h. După efectuarea reacției de condensare, masa de reacție se răcește sub agitare la 25<sup>0</sup>C când precipită colorantul mezogen care se izolează prin filtrare, după spălare și uscare obținându-se 17 g ester azometin-azoic cu o concentrație de 99% și 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<sup>0</sup>C se adaugă amestecului, sub agitare, 10,7 g N,N'difenilcarbodiimidă și 0,8 g 4-pirolidinopiridină dizolvate în 25 g acetonitril, reacția fiind definitivată în 45 h, după care se filtrează N,N'-difenilureea formată, iar solventul se îndepărtează prin distilare. În urma reacției se obțin 11,3 g 4-cinamoiloxibenzaldehidă care se dizolvă în 45 g benzen la care se adaugă o soluție formată prin dizolvarea a 8,8 g 4-aminoazobenzen și 0,4 g acid boric în 100 g benzen, după care sub agitare și încălzire la 69-80<sup>0</sup>C se îndepărtează apa prin distilare, reacția fiind terminată în 52 h. După efectuarea reacției de condensare, masa de reacție se răcește sub agitare la 25<sup>0</sup>C când precipită colorantul mezogen care se izolează prin filtrare, după spălare și uscare obținându-se 17,2 g ester azometin-azoic cu o concentrație de 99% și cu un randament global de circa 80%.

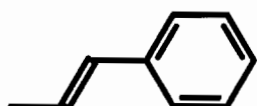
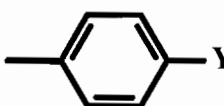
## REVENDICĂRI

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



în care :

X = H, F, Cl, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, OCH<sub>3</sub>

R =  ;  Y; C<sub>n-1</sub>H<sub>2n-1</sub>, n=12,14,16,18

Y = H, F, Cl, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, NO<sub>2</sub>, CN, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, OC<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub>, m=1-18

**caracterizat prin aceea că** esterificarea 4-hidroxi-benzaldehidei se realizează cu un acid carboxilic, în raport molar 4-hidroxi-benzaldehidă : acid carboxilic 1 : 1...1,2, în prezența unui agent de cuplare, în raport molar acid carboxilic : agent de cuplare 1 : 1...1,1 și a unui catalizator bazic, la un raport molar agent de cuplare : catalizator bazic 1 : 0,01...0,2 , utilizând drept mediu de reacție un solvent organic cu punct de fierbere scăzut, iar condensarea esterilor 4-hidroxi-benzaldehidei cu derivații 4-aminoazobenzenului se realizează într-un solvent aromatic, la un raport molar derivat al 4-aminoazobenzenului : ester al 4-hidroxi-benzaldehidei 1 : 1...1,1, în prezența unui catalizator acid, aflat în cantitate de 2-10% în greutate față de esterul 4-hidroxi-benzaldehidei.

2. Procedeu de obținere conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** acidul carboxilic utilizat în reacția de esterificare a 4-hidroxi-benzaldehidei 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, acid cinamic.

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

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

5. Procedeu de obținere conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** solventul organic pentru reacția de esterificare se alege dintre : diclorometan, cloroform, dietileter, tetrahidrofuran, acetonitril.

6. Procedeu de obținere conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** derivații 4-aminoazobenzenului sunt selectați 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 obținere conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** solventul aromatic pentru reacția 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 obținere 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.