

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **240287**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **432922**

(22) Data zgłoszenia: **17.02.2020**

(51) Int.Cl.

C07C 245/08 (2006.01)

C07C 35/00 (2006.01)

(54) **Monomer 2-metyloprop-2-enian 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-etylo-anilino]etylu
i sposób jego otrzymywania**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
23.08.2021 BUP 21/21

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
14.03.2022 WUP 11/22

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, Wrocław, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

ALEKSANDRA KORBUT, Siechnice, PL

EWELINA ORTYL, Lisowice, PL

SONIA ZIELIŃSKA, Siechnice, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Anna Meissner

PL 240287 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest monomer 2-metyloprop-2-enian 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-etylo-anilino]etylu znajdujący zastosowanie do otrzymywania fotoaktywnych polimerów i kopolimerów, zmieniających właściwości pod wpływem światła, które mogą być wykorzystywane w optycznym zapisie i przetwarzaniu informacji oraz w optyce nieliniowej.

Przedmiotem wynalazku jest również sposób otrzymywania monomeru 2-metyloprop-2-enianu 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-etylo-anilino]etylu.

Sposób syntezy azobenzenowych monomerów zawierających podstawniki fluorowe opisano w publikacji M.L. Rahman, G. Hegde, M. Azazpour, M.M. Yusoff, *Journal of Fluorine Chemistry* 156 (2013) 230–235. W pierwszym etapie, w obecności węgla potasu, 4-[(E)-(4-hydroksyfenylo)azo]benzoesan etylu alkilowano z 5-bromo-1-pentenem. Następnie otrzymany ester poddano hydrolizie w środowisku zasadowym, otrzymując kwas 4-{2-[4-(pent-4-enyloksy)fenylo]diazenylo}benzoesowy. W ostatnim kroku przeprowadzono reakcję estyfikacji z pentafluorofenolem w obecności N,N'-dicykloheksylokarbodiimidu (DCC) oraz 4-N,N'-dimetyloaminopirydyny (DMAP). Stosując opisaną metodę uzyskano produkty z wydajnością 35–40%.

Odmienne sposoby syntezy metakrylowych fluoro-podstawionych monomerów azobenzenowych przedstawiono w publikacji Q. Tang, Ch. Gong, M.H. Wah Lam, X. Fu, *Sensors and Actuators R* 156 (2011) 100–107. Pierwszy etap polegał na syntezie dekafluoroazobenzenu przez utlenianie za pomocą $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, w obecności KMnO_4 . Następnie, w wyniku hydrolizy wodorotlenkiem potasu otrzymano 4-hydroksynonfluoroazobenzen. Ostatni etap polegał na wprowadzeniu ugrupowania metakrylowego za pomocą chlorku metakryloilu, reakcję prowadzono w obecności metyloaminy.

Z międzynarodowego opisu patentowego nr WO/2014/177528 A1 znany jest sposób otrzymywania chromoforów zawierających ugrupowanie fluoroazobenzenowe oraz podstawnik (2-hydroksyetylo)etyloaminowy. Opisany chromofor otrzymuje się w wyniku reakcji diazowania 4-fluoroaniliny i sprzęgania powstałej soli z 2-[etylo(fenylo)amino]etanol. Stosując powyższy sposób otrzymano chromofory z wydajnością 91%.

Dotychczas nie został opisany związek będący przedmiotem zgłoszenia ani jego sposób otrzymywania.

Istotą rozwiązania według wynalazku jest monomer 2-metyloprop-2-enian 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-etylo-anilino]etylu o wzorze 1.

Istotą rozwiązania według wynalazku jest również sposób otrzymywania monomeru 2-metyloprop-2-enianu 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-etylo-anilino]etylu charakteryzujący się tym, że barwnik azobenzenowy 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-etylo-anilino]etanol poddaje się reakcji z bezwodnikiem kwasu metakrylowego, przy czym reakcję prowadzi się w roztworze bezwodnej pirydyny w obecności katalizatora będącego 4-dimetyloaminopirydyną i stosuje się jako inhibitor 4-metoksyfenol.

Korzystnie reakcję prowadzi się w atmosferze gazu inertnego.

Korzystnie reakcję prowadzi się w temperaturze pokojowej przez czas od 12 godzin do 24 godzin.

Korzystnie produkt wydziela się przez wytrącanie z wody lub z mieszaniny wodno-lodowej.

Przykład 1

Sposób wytwarzania monomeru azobenzenowego 2-metyloprop-2-enianu 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-etylo-anilino]etylu o wzorze 1.

W kolbie okrągłodennej umieszcza się 2,87 g (0,01 mol) 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-etylo-anilino]etanolu i 25 cm³ bezwodnej pirydyny i miesza się do całkowitego rozpuszczenia. Następnie dodaje się 0,12 g (1,0 mmol) 4-dimetyloaminopirydyny, 0,006 g (0,048 mmol) 4-metoksyfenolu oraz porcjami wprowadza się 1,98 g (12,9 mmol) bezwodnika kwasu metakrylowego. Kolbę przedmucha się argonem i mieszaninę reakcyjną miesza się w temperaturze pokojowej przez 12 godzin. Po tym czasie mieszaninę reakcyjną wylewa się do wody. Wytrącony żółty osad odsącza się, przemywa kilkukrotnie wodą destylowaną i suszy w temperaturze 30–40°C. Wydajność produktu otrzymanego tą metodą wynosi 87%.

¹H NMR (rozpuszczalnik CDCl_3 , wzorzec TMS): 1,16-1,18 (t, 3H, $-\text{CH}_3$); 1,86 (s, 3H, $-\text{CH}_3$); 3,44-3,45 (d, 2H, $-\text{CH}_2\text{N}$); 3,62-3,64 (t 2H, $-\text{NCH}_2$); 4,28-4,30 (t, 2H, $-\text{OCH}_2$); 5,51 (t, 1H, $=\text{CH}$); 6,03 (s, 1H, $=\text{CH}$); 6,72-6,74 (d, 2H, protony w pierścieniu fenylovym w pozycji orto do grupy aminowej); 7,06-7,09 (t, 2H, protony w pierścieniu fenylovym w pozycji orto do atomu fluoru); 7,76-7,78 (m, 4M, protony w pierścieniu fenylovym w pozycji orto i meta do grupy $\text{N}=\text{N}$).

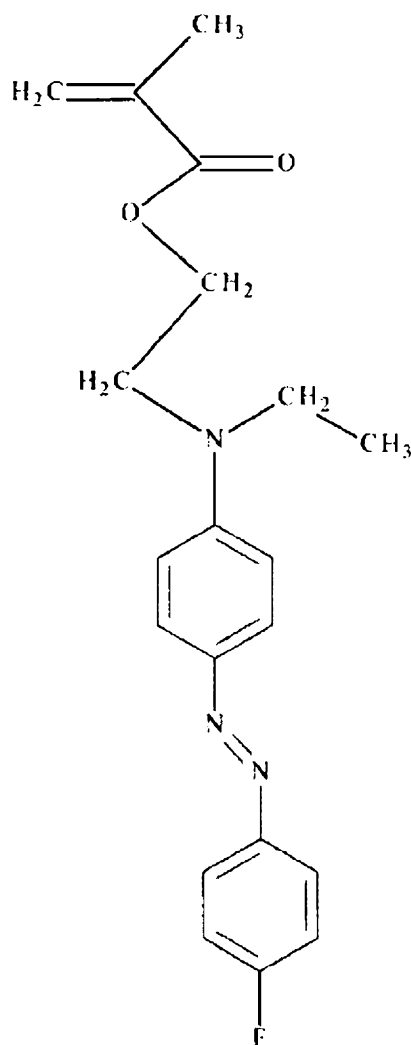
Przykład 2

Sposób jak w przykładzie 1, przy czym reakcję prowadzi się przez 24 godziny. Po tym czasie mieszaninę reakcyjną wylewa się do wody z lodem.

Zastrzeżenia patentowe

1. Monomer 2-metyloprop-2-enian 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-etylo-anilino]etylu o wzorze 1.
2. Sposób otrzymywania monomeru 2-metyloprop-2-enianu 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-etylo-anilino]etylu, **znamienny tym**, że barwnik azobenzenowy 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-etylo-anilino]etanol poddaje się reakcji z bezwodnikiem kwasu metakrylowego, przy czym reakcje prowadzi się w roztworze bezwodnej pirydyny w obecności katalizatora będącego 4-dimetyloaminopirydyną i stosuje się jako inhibitor 4-metoksyfenol.
3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że reakcje prowadzi się w atmosferze gazu inertnego.
4. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że reakcje prowadzi się w temperaturze pokojowej przez czas od 12 godzin do 24 godzin.
5. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że produkt wydziela się przez wytrącanie z wody lub z mieszaniny wodno-lodowej.

Rysunek



WZÓR 1