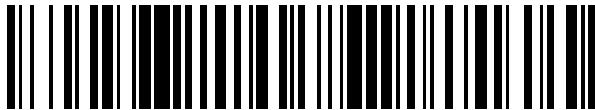


(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 959 118**

(21) Número de solicitud: 202230676

(51) Int. Cl.:

C07D 401/04 (2006.01)
H01M 8/18 (2006.01)

(12)

SOLICITUD DE PATENTE

A1

(22) Fecha de presentación:

21.07.2022

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

20.02.2024

(71) Solicitantes:

UNIVERSIDAD DE BURGOS (100.0%)
C/ Hospital del Rey s/n
09001 Burgos (Burgos) ES

(72) Inventor/es:

SANZ DÍEZ, Roberto;
RUBIO PRESA, Rubén;
VENTOSA ARBAIZAR, Edgar y
LUBIAN HERNANDO, Lara

(54) Título: **VIOLÓGENO DE 3-BUTILSULFONATO, SU PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN Y UTILIZACIÓN DEL MISMO**

(57) Resumen:

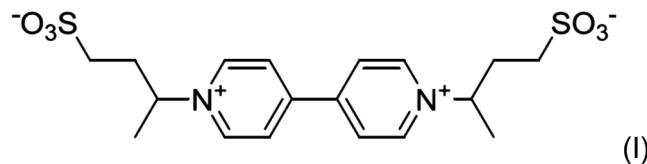
Viológeno de 3-butilsulfonato, su procedimiento de obtención y utilización del mismo.

La presente invención proporciona el compuesto 3,3'-([4,4'-bipiridin]-1,1'-diilo-1,1'-diil)bis(butano-1-sulfonato), o viológeno de 3-butilsulfonato, así como su procedimiento de obtención y su uso como molécula electroactiva en baterías de flujo redox orgánicas.

DESCRIPCIÓN

VIOLÓGENO DE 3-BUTILSULFONATO, SU PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN Y UTILIZACIÓN DEL MISMO

La presente invención se refiere al compuesto 3,3'-(4,4'-bipiridin)-1,1'-diol-1,1'-diil)bis(butano-1-sulfonato), en adelante viológeno de 3-butilsulfonato, de la siguiente fórmula (I)



y a su procedimiento de síntesis, así como a la utilización de dicho compuesto como molécula electroactiva en baterías de flujo redox orgánicas.

- 10 Los viológenos son un tipo de compuestos orgánicos catiónicos derivados de las sales del 4,4'-bipiridilo-1,1'-disustituido, los cuales se caracterizan por presentar estructuras rígidas deficientes en electrones π y excelentes propiedades redox reversibles.

Una de las aplicaciones más comunes de los viológenos es como indicadores redox, gracias a su capacidad de cambiar de color de forma reversible, denominada 15 electrocromismo. Además de como indicadores, esta capacidad de los viológenos se aplica también, por ejemplo, en las llamadas "ventanas inteligentes" o electrocrómicas, que permiten cambiar el color de los cristales y el paso de la luz a su través. En este contexto, véase por ejemplo la EP0430686, que da a conocer una solución electrocrómica que comprende un disolvente y un par redox que puede ser coloreado o 20 incoloro dependiendo de cualquier voltaje aplicado a la solución, comprendiendo uno del par redox un hexafluorofosfato de viológeno o un hexafluoroarseniato de viológeno o una mezcla de los mismos.

El dicloruro de metil viológeno (dicloruro de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilo), o paraquat, ha sido ampliamente utilizado como herbicida desde hace décadas.

- 25 Otra de las propiedades características que presenta esta molécula es un bajo potencial de reducción, lo que ha permitido desarrollar baterías de flujo redox que emplean viológenos como moléculas para la acumulación de energía. Por ejemplo, en la

US10934258 o la PCT/EP2016/001338 se describen viológenos adecuados para baterías de flujo redox.

A lo largo de los años se han descrito diversos derivados de metil viológeno, los N,N'-dialquil-4,4'-bipiridinios, compuestos de gran importancia y que se emplean en muy

- 5 diversos campos, especialmente debido a su actividad catalítica (S. Hou, N. Chen, P. Zhang, S. Dai, "Heterogeneous viologen catalysts for metal-free and selective oxidations", Green Chem., 2019, 21, 1455) y/o a sus propiedades electroquímicas (L. Striepe, T. Baumgartner, "Viologens and Their Application as Functional Materials", Chem. Eur. J., 2017, 23, 16924).

- 10 Habitualmente, la forma de preparación de los N,N'-dialquil-4,4'-bipiridinios consiste en la alquilación directa de la 4,4'-bipiridina, un producto disponible comercialmente, con diferentes agentes alquilantes, tales como halogenuros de alquilo, dialquilsulfatos o sultonas, la cual proporciona las correspondientes sales de N,N'-dialquil-4,4'-bipiridinios.

Por ejemplo, en A. Brugger, y col., "Zwitterion Mediator/Quenchers. Coulombic

- 15 Minimization of the Back-Reaction in Photocatalysis", J. Phys. Chem., 1982, 86, 944, se describe la preparación de viológeno de propilsulfonato a partir de 4,4'-bipiridina y 1,3-propanosultona. La síntesis del tetracloruro de viológeno de (3-trimetilamonio)propilo a partir de 4,4'-bipiridina y bromuro de trimetil(3-cloropropil)amonio y su utilización como anolito en baterías de flujo puede encontrarse en E.S. Beh, y col., "A Neutral pH Aqueous
- 20 Organic–Organometallic Redox Flow Battery with Extremely High Capacity Retention", ACS Energy Lett., 2017, 2, 639.

La preparación de un derivado del viológeno de isopropilo, en concreto el diyoduro de

1,1'-diisopropil-4,4'-bipiridinio, a partir de 4,4'-bipiridina y yoduro de isopropilo se

describe en M. R. Geraskin, y col., "The Viologen Cation Radical Pimer: A Case of

- 25 Dispersion-Driven Bonding", Angew. Chem. Int. Ed., 2017, 56, 9435.

En Camden DeBruler, Bo Hu y col., "A Sulfonate-Functionalized Viologen Enabling

Neutral Cation Exchange, Aqueous Organic Redox Flow Batteries toward Renewable

Energy Storage, ACS Energy Lett. 2018, 3, 3, 663–668, February 13, 2018) se describe

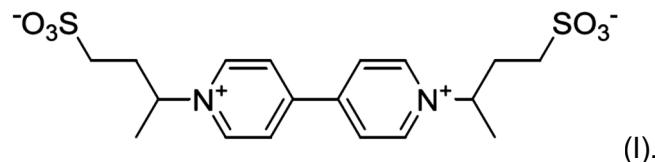
el viológeno de propilsulfonato 1,1'-bis(3-sulfonatopropil)-4,4'-bipiridinio y su

- 30 procedimiento de obtención.

Dadas las propiedades y la gran aplicación de los viológenos, sería deseable disponer de nuevos N,N'-dialquil-4,4'-bipiridinios que tuvieran unas propiedades fisicoquímicas

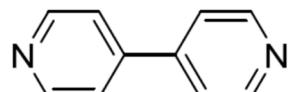
que superen las limitaciones de sus predecesores y ser obtenidos a través de un procedimiento robusto que permita su utilización a escala multigramo.

De acuerdo con un primer aspecto, la presente invención satisface esta necesidad proporcionando el viológeno 3,3'-([4,4'-bipiridin]-1,1'-diio-1,1'-diil)bis(butano-1-sulfonato), en adelante viológeno de 3-butilsulfonato, con la siguiente fórmula (I)



Es también objeto de la invención el procedimiento de obtención del compuesto de fórmula (I) donde

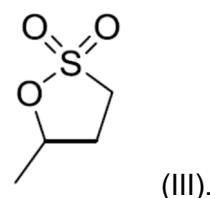
el compuesto de fórmula (II), 4,4'-bipiridina,



10

(II)

se somete a una alquilación de los átomos de nitrógeno mediante tratamiento con 1,3-butanosultona, de fórmula (III), como agente alquilante, en un disolvente orgánico adecuado.



15 Preferentemente, el tratamiento del compuesto de fórmula (II) con el compuesto de fórmula (III) se lleva a cabo a 155 °C y bajo atmósfera inerte de nitrógeno.

Como disolvente orgánico preferente se emplea dimetilformamida (DMF).

En las figuras 1 y 2 adjuntas se caracteriza el viológeno de 3-butilsulfonato obtenido por el procedimiento aquí descrito mediante resonancia magnética de protón (¹H-RMN en ²⁰ D₂O y una gota de MeOH como referencia interna, figura 1) y mediante resonancia

magnética de carbono (^{13}C -RMN en D_2O y una gota de MeOH como referencia interna, figura 2).

En la figura 3 se muestra la evaluación de la capacidad de almacenar carga de forma reversible en ciclos de carga/descarga sucesivos para una batería de flujo que contiene 5 viológeno de propilsulfonato y ferrocianuro potásico como anolito y catolito (Fig. 3(a)), respectivamente, y viológeno de 3-butilsulfonato y ferrocianuro potásico como anolito y catolito (Fig. 3(b)).

Dado que, en el procedimiento antes descrito, el producto de partida es el compuesto de fórmula (II) y el agente alquilante es el compuesto de fórmula (III), unos productos 10 fácilmente accesibles, la invención permite llegar al compuesto de fórmula (I) de forma asumible a escala multigramo, de forma sencilla, selectiva y sin pasos de procesado posterior.

Entre las diversas aplicaciones del viológeno de 3-butilsulfonato (3,3'-(4,4'-bipiridin]-1,1'-diio-1,1'-diil)bis(butano-1-sulfonato)), se encuentra su uso como molécula 15 electroactiva para el anolito de baterías de flujo.

Así, es también objeto de la invención la utilización del viológeno de 3-butilsulfonato como molécula electroactiva para el anolito de baterías de flujo. Para demostrar la mayor estabilidad que se espera para el viológeno de 3-butilsulfonato frente a la viológeno ya conocido del estado de la técnica (viológeno de propilsulfonato), se ensamblan y 20 evalúan dos baterías de flujo a escala de laboratorio. En ambos casos, se utiliza una disolución acuosa de ferrocianuro potásico en 1 M KCl en el catolito. Como anolito se emplea una disolución acusa de uno de los dos viológenos derivados en presencia de 1 M KCl. La figura 3 muestra la evolución de la capacidad de almacenar carga con el paso de los ciclos (3 días – 72 horas). La pérdida de capacidad obtenida y mostrada en 25 esta figura es de 0,49 % hora $^{-1}$ y 0,15 % hora $^{-1}$ para la batería que contiene viológeno de propilsulfonato y viológeno de 3-butilsulfonato, respectivamente. Esto indica que el compuesto propuesto (viológeno de 3-butilsulfonato) resulta en una mejora de 3 veces en la estabilidad de la batería, debido a su mayor estabilidad química frente a ataques nucleofílicos.

30 Ejemplos

Ejemplo 1: Síntesis de 3,3'-(4,4'-bipiridin]-1,1'-diio-1,1'-diil)bis(butano-1-sulfonato)

Una mezcla de 625 mg de 4,4'-bipiridina (4 mmol) y 2,18 g de 1,3-butanosultona (16 mmol) en DMF anhidra (25 ml) se calentó a 155 °C en un matraz de fondo redondo de 50 ml durante 48 horas bajo atmósfera inerte de nitrógeno. Transcurrido ese tiempo, se dejó enfriar la mezcla hasta temperatura ambiente y se filtró el sólido formado, lavándolo

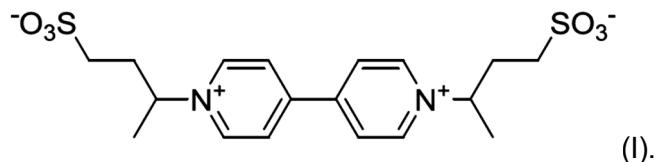
- 5 a continuación con 10 ml de DMF y tres 20 veces con 15 ml de MeOH caliente. Se obtuvieron 1,61 g del viológeno de 3-butilsulfonato de fórmula (I) como un sólido blanco (rendimiento: 93%, pureza >95%), cuyos espectros de RMN se muestran en las figuras 1 y 2, y cuyos datos espectroscópicos se recogen a continuación:

10 ^1H -RMN (300 MHz, D₂O): δ = 9,23 (d, J = 6,7 Hz, 4H, Ar-H), 8,61 (d, J = 6,7 Hz, 4H, Ar-H), 5,20 (m, 2H, CH), 2,92 (m, 4H, CH₂), 2,55 (q, J = 7,3 Hz, 4H, CH₂), 1,82 (d, J = 6,7 Hz, 6H, CH₃).

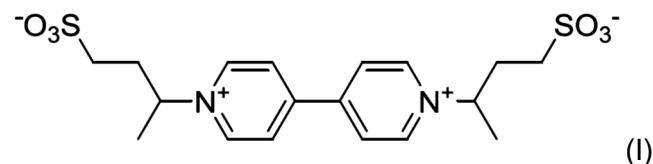
^{13}C -RMN (75,4 MHz, D₂O): δ = 151,1 (2 × C), 144,8 (4 × CH), 128,0 (4 × CH), 68,7 (2 × CH), 47,4 (2 × CH₂), 32,4 (2 × CH₂), 21,0 (2 × CH₃).

REIVINDICACIONES

1. Viológeno de 3-butilsulfonato, 3,3'-([4,4'-bipiridin]-1,1'-diio-1,1'-diil)bis(butano-1-sulfonato), de fórmula (I)

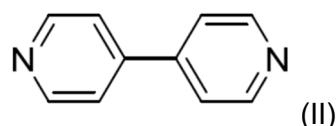


- 5 2. Procedimiento de obtención del compuesto de fórmula (I)

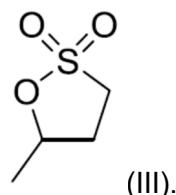


donde

el compuesto de fórmula (II), 4,4'-bipiridina,



- 10 se somete a una alquilación de los átomos de nitrógeno mediante tratamiento con 1,3-butanosultona, de fórmula (III), como agente alquilante, en un disolvente orgánico adecuado.



3. Procedimiento de obtención del compuesto de fórmula (I) según la reivindicación
15 2, donde el tratamiento del compuesto de fórmula (II) con el compuesto de fórmula (III) se lleva a cabo a 155 °C bajo atmósfera inerte de nitrógeno.
4. Procedimiento de obtención del compuesto de fórmula (I) según la reivindicación
2, donde el disolvente orgánico es dimetilformamida.

5. Utilización del viológeno de 3-butilsulfonato según la reivindicación 1 como molécula electroactiva para el anolito de baterías de flujo redox orgánicas.

Fig. 1

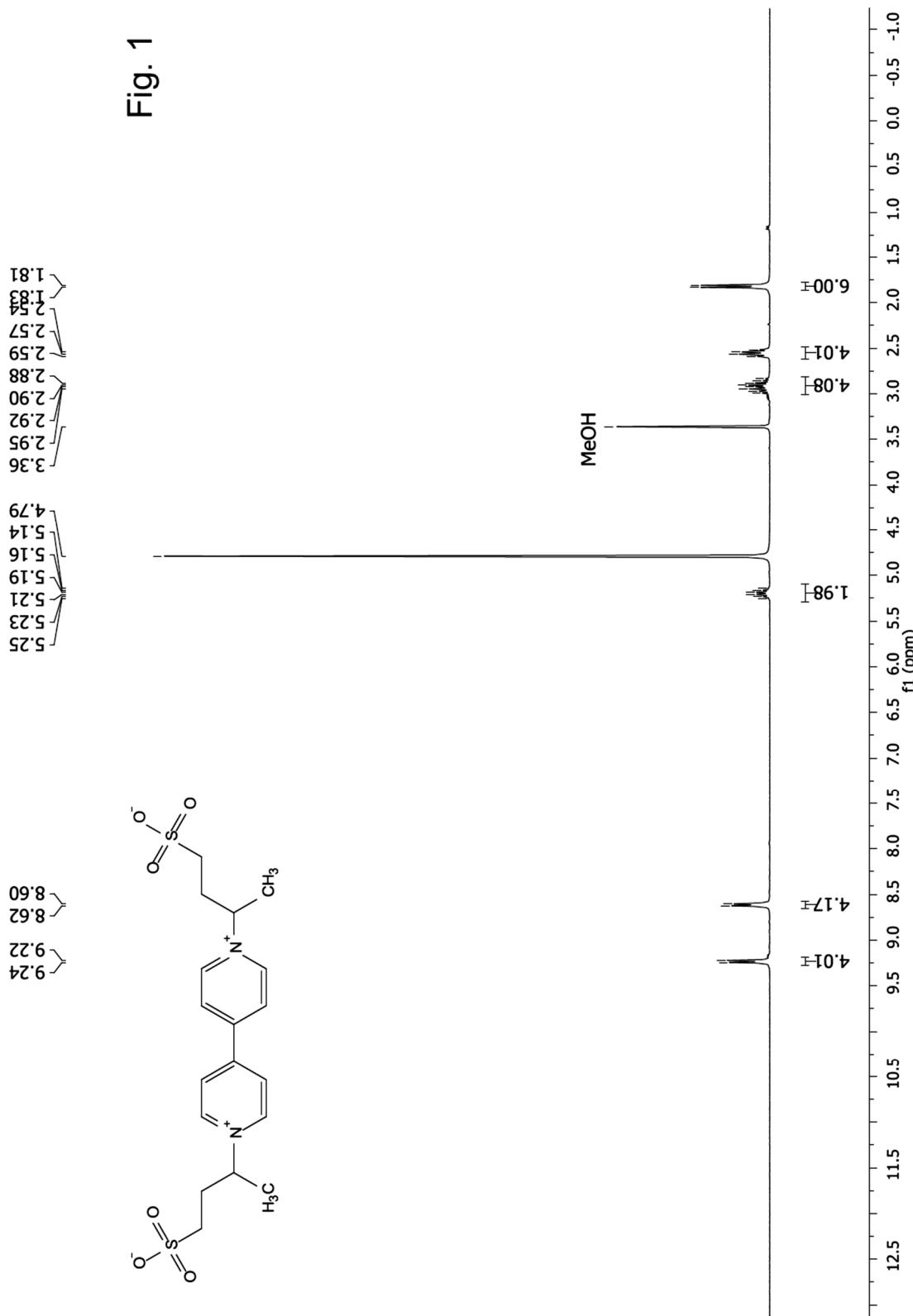


Fig. 2

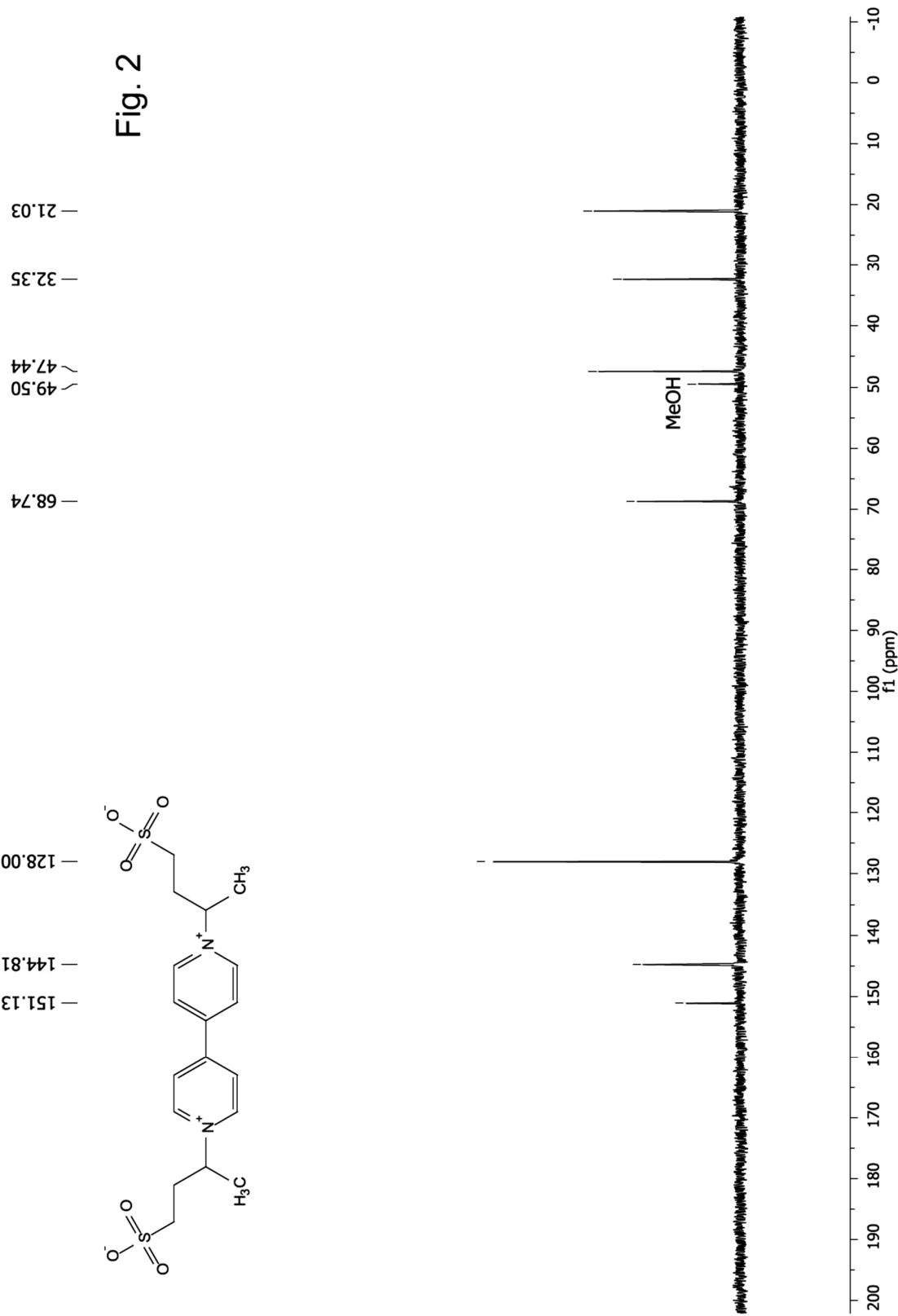
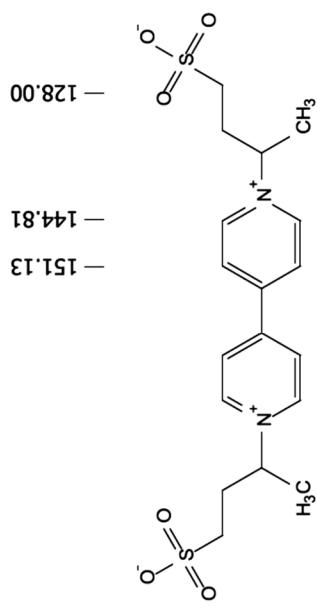
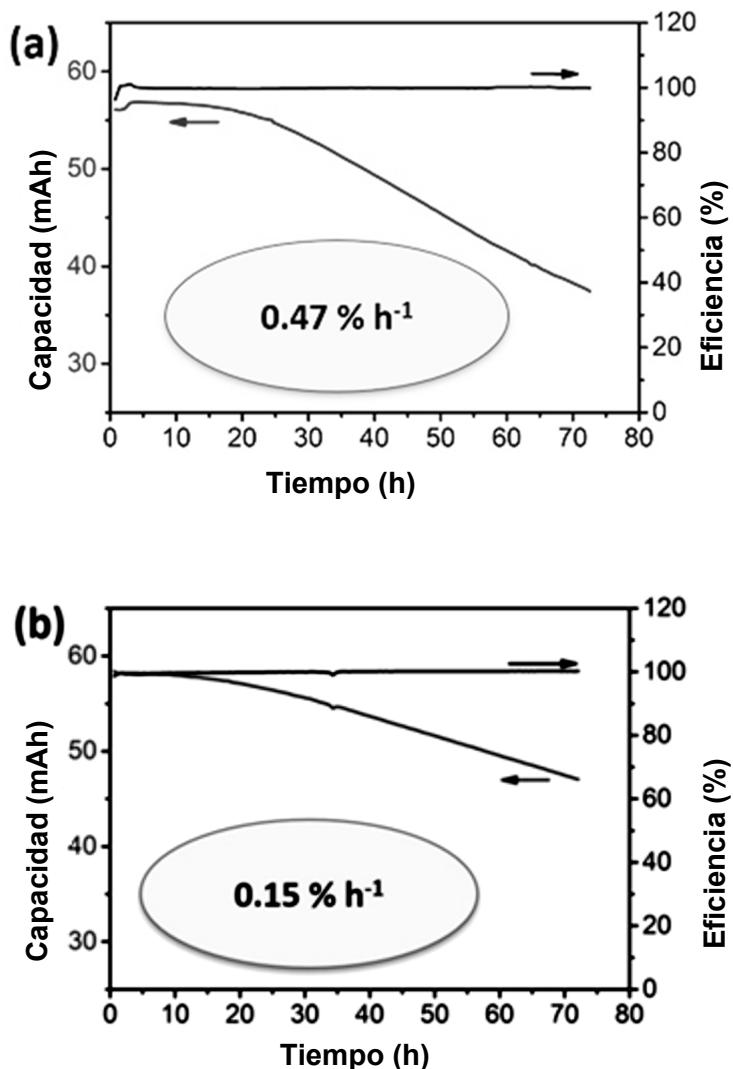


Fig. 3





OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

(21) N.º solicitud: 202230676

(22) Fecha de presentación de la solicitud: 21.07.2022

(32) Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

(51) Int. Cl.: **C07D401/04** (2006.01)
H01M8/18 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	56	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	LI, H. et al. Spatial Structure Regulation: A Rod-Shaped Viologen Enables Long Lifetime in Aqueous Redox Flow Batteries. Angewandte Chemie International Edition, 18/11/2021, Vol. 60, Nº 52, Páginas 26971-26977, <DOI: 10.1002/anie.202110010>. Ver resumen, conclusiones y esquema 1.		1-5
A	SONG, H. et al. Novel acidic ionic liquids as efficient and recyclable catalysts for the cyclotrimerization of aldehydes. Synthetic Communications, 14/11/2011, Vol. 42, Nº 2, Páginas 266-273, <DOI: 10.1080/00397911.2010.523804>. Ver resumen, Esquema 1 y página 271.		1-5
A	US 2018072669 A1 (LIU, T. et al.) 15/03/2018, párrafos 0006, 0180-0181.		1-5
A	LUO, J. et al., Unprecedented Capacity and Stability of Ammonium Ferrocyanide Catholyte in pH Neutral Aqueous Redox Flow Batteries. Joule, 16/01/2019, Vol. 3, Nº 1, Páginas 149-163, <DOI: 10.1016/j.joule.2018.10.010>. Ver resumen, ecuación 2 y página 161.		1-5
A	BURESOVÁ, Z. et al., Redox Property Tuning in Bipyridinium Salts. Frontiers in Chemistry, 30/11/2019, Vol. 8, Páginas 631477, <DOI: 10.3389/fchem.2020.631477>. Ver Figura 1 y Esquema 1.		1-5

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 21.03.2023	Examinador B. de Luis Fernández	Página 1/2
--	------------------------------------	---------------

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

C07D, H01M

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, NPL, CAPLUS, XPESP, REGISTRY