



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 160 271** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁷ **C 07 F 5/06**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

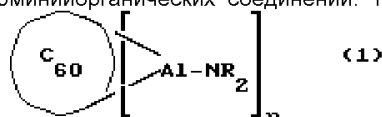
(21), (22) Заявка: 99115355/04, 12.07.1999
(24) Дата начала действия патента: 12.07.1999
(46) Дата публикации: 10.12.2000
(56) Ссылки: ДЖЕМИЛЕВ У.М. и др. Известия АН. Серия: Хим. - 1999, N 3, с. 572-574. SU 1664797 A1, 23.07.1991. US 3631065 A, 28.12.1971.
(98) Адрес для переписки:
450075, г.Уфа, пр. Октября 141, ИНК АН РБ и УНЦ РАН, патентная группа

(71) Заявитель:
Институт нефтехимии и катализа АН РБ и УНЦ РАН
(72) Изобретатель: Джемилев У.М.,
Ибрагимов А.Г., Хафизова Л.О., Никитина
Е.В., Гильфанова Г.Н., Абзалимов Р.Р.
(73) Патентообладатель:
Институт нефтехимии и катализа АН РБ и УНЦ
РАН

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 1-ДИАЛКИЛАМИН-2,3-ФУЛЛЕРЕН[60]АЛЮМАЦИКЛОПРОПАНОВ

(57) Реферат:
Изобретение относится к способу получения 1-диалкиламин-2,3-фуллерен[60] алюмациклопропанов формулы 1, где $n = 1-6$, R представляет C_2H_5 , C_4H_9 и C_{60} - аллотропная модификация углерода, путем взаимодействия фуллерена [60] с избытком диалкиламиналюминийдихлорида и активированного магния в присутствии

катализатора титанацендихлорида в атмосфере аргона при нормальных условиях в среде растворителей в течение 12-16 ч. Технический результат - получение новых алюминийорганических соединений. 1 табл.





(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 160 271** ⁽¹³⁾ **C1**
 (51) Int. Cl.⁷ **C 07 F 5/06**

RUSSIAN AGENCY
 FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 99115355/04, 12.07.1999

(24) Effective date for property rights: 12.07.1999

(46) Date of publication: 10.12.2000

(98) Mail address:
 450075, g.Ufa, pr. Oktjabrja 141, INK AN RB
 i UNTs RAN, patentnaja gruppa

(71) Applicant:
 Institut neftekhimii i kataliza AN RB i UNTs RAN

(72) Inventor: Dzhemilev U.M.,
 Ibragimov A.G., Khafizova L.O., Nikitina
 E.V., Gil'fanova G.N., Abzalimov R.R.

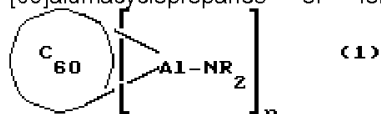
(73) Proprietor:
 Institut neftekhimii i kataliza AN RB i UNTs RAN

(54) **METHOD OF PREPARING 1-DIALKYLAMINE-2,3-FULLERENE [60] ALUMACYCLOPROPANES**

(57) Abstract:

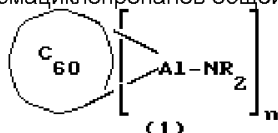
FIELD: chemical industry. SUBSTANCE:
 described is method of preparing 1-
 dialkylamine-2,3-fullerene

[60]alumacyclopropanes of formula I:
 wherein n



is 1-6, R is C₂H₅, C₄H₉ and C₆₀ is allotropic
 modification of carbon by reacting fullerene
 [60] with excessive amount of
 dialkylaminealuminium dichloride and
 activated magnesium in the presence of
 titanocene dichloride in argon atmosphere
 under normal conditions in solvents for
 12-16 hours. EFFECT: new organoaluminium
 compounds. 8 cl, 1 tbl

Изобретение относится к способам получения новых алюминийорганических соединений, конкретно, к способу получения 1-диалкиламин-2,3-фуллерен[60] алюмациклопропанов общей формулы (1)

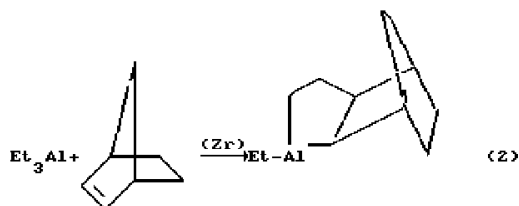


где $n = 1-6$; $R = C_2H_5, C_4H_9$; C_{60} -аллотропная модификация углерода.

Предлагаемые фуллеренсодержащие циклические алюминийорганические соединения могут найти применение в органическом и металлоорганическом синтезе, а продукты функционализации (1) представляют интерес в качестве экстрагентов, сорбентов, присадок, физиологически активных веществ.

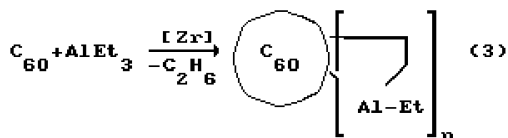
Известен способ (Джемилев У.М., Ибрагимов А.Г., Золотарев А.П., Халилов Л.М., Муслухов Р.Р. Изв. АН. Серия: Химия - 1992, N 2, с. 386-391) получения полициклических алюминийорганических соединений, например,

1-этилалюматрицикло[5.2.1.0^{2,6}]-декана (2) реакцией $AlEt_3$ с норборненом, взятых в эквимольных количествах, в присутствии 3-5 мол.% катализатора Cr_2ZrCl_2 при комнатной температуре в углеводородных растворителях за 12 - 14 часов по схеме:



Известный способ не позволяет получать 1-диалкиламин-2,3-фуллерен[60] алюмациклопропаны (1).

Известен способ (У.М.Джемилев, А.Г.Ибрагимов, Л.О.Хафизова, Л.М.Халилов, Ю.В.Васильев, Р.Ф.Туктаров, Ю.В.Томилов, О.М.Нефедов. Изв. АН Сер.хим. 1999, N 3, 572-574) получения 1-этил-2,3-фуллереналюмациклопентанов (3) реакцией $AlEt_3$ с [60] фуллереном, взятых в мольном соотношении $[Al]:C_{60}=300:1$, в присутствии 2 мол.% Cr_2ZrCl_2 при 22-23°C в течение 36 ч по схеме:



Известный способ не позволяет получать 1-диалкиламин-2,3-фуллерен[60] алюмациклопропаны (1).

Таким образом, в литературе отсутствуют сведения по синтезу 1-диалкиламин-2,3-фуллерен[60] алюмациклопропанов (1).

Предлагается способ синтеза 1-диалкиламин-2,3-фуллерен[60] алюмациклопропанов (1).

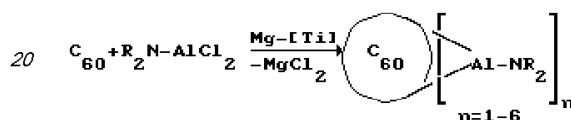
Сущность способа заключается во взаимодействии фуллерена [60] (новая

модификация углерода) с избытком диалкиламиналюминийдихлорида общего вида $R_2N-AlCl_2$, где $R = C_2H_5, C_4H_9$, и активированного магния, взятых в мольном соотношении

$C_{60}:R_2N-AlCl_2:Mg=1:(50-150):(30-50)$,

предпочтительно 1:100:40, в присутствии катализатора титанацетдихлорида (Cr_2TiCl_2) в количестве 0,5-1,5 мол. % по отношению к $R_2N-AlCl_2$, предпочтительно 1 мол.%, в атмосфере аргона при температуре 20 - 22°C и нормальном давлении в течение 12 - 16 часов, предпочтительно 14 часов в смеси растворителей толуол-ТГФ. Выход циклических алюминийорганических соединений (1), определенный по продуктам гидролиза с помощью ВЭЖХ, составляет 66 - 82%.

Реакция протекает по схеме:



Диалкиламиналюминийдихлорид ($R_2N-AlCl_2$) и магний берут в избытке по отношению к фуллерену [60] с целью включения в молекулу C_{60} максимального количества алюмациклопропановых фрагментов. Снижение количества $R_2N-AlCl_2$ и магния по отношению к C_{60} , например, $C_{60}:R_2N-AlCl_2:Mg=1:30:15$, приводит к уменьшению выхода целевых продуктов, а также к снижению вводимых в молекулу C_{60} алюмациклопропановых заместителей. Изменение соотношения исходных реагентов в сторону увеличения содержания $R_2N-AlCl_2$ или Mg по отношению к C_{60} , например, $C_{60}:R_2N-AlCl_2:Mg=1:200:75$, не приводит к существенному повышению выхода целевых продуктов, а также увеличению количества вводимых в молекулу фуллерена алюмациклопропановых фрагментов.

1-Диалкиламин-2,3-фуллереналюмациклопропаны (1) образуются только с участием $R_2N-AlCl_2$, магния и катализатора Cr_2TiCl_2 . В присутствии других соединений алюминия (например, $EtAlCl_2, AlBu_3^I, Et_2AlCl, i-Bu_2AlH, i-Bu_2AlCl$) или другого катализатора (например, $Zr(acac)_4, TiCl_4, Ni(acac)_2, PdCl_2$) целевые продукты (1) не образуются. При замене Mg, выступающего в качестве акцептора ионов хлора, на другие металлы, например Ca, Na, Li, выход целевых продуктов снижался.

Проведение указанной реакции в присутствии катализатора Cr_2TiCl_2 больше 1,5 мол. % не приводит к существенному увеличению выхода целевых продуктов. Использование катализатора Cr_2TiCl_2 менее 0,5 мол.% снижает выход 1-диалкиламин-2,3-фуллерен[60] алюмациклопропанов, что связано, возможно, со снижением каталитически активных центров в реакционной массе. Опыты проводили при комнатной температуре. При более высокой температуре, например 50°C, не наблюдается значительного увеличения выхода целевых продуктов, при меньшей температуре, например 0°C, снижается скорость реакции.

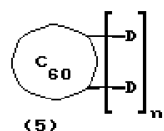
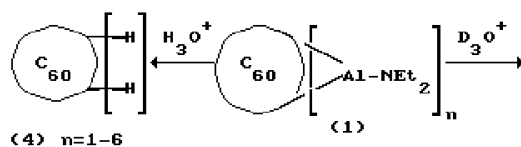
Существенные отличия предлагаемого способа:

1. Предлагаемый способ базируется на использовании в качестве исходных реагентов диалкиламиналюминийдихлоридов ($R_2N-AlCl_2$) и Mg, а в качестве катализатора Cr_2TiCl_2 . В известном способе используются $AlEt_3$ и катализатор Cr_2ZrCl_2 . Кроме того, если в известном способе в ходе реакции образуются 1-этил-2,3-фуллерен[60] алюмациклопентаны (3), то в предлагаемом способе образуются 1-диалкиламин-2,3-фуллерен[60] алюмациклопропаны (1), синтез которых в литературе не описан.

Способ поясняется следующими примерами

Пример 1. В стеклянный реактор объемом 50 мл, установленный на магнитной мешалке в атмосфере аргона при температуре $\sim 0^\circ C$ помещают 0,05 ммоль фуллерена [60], 25 мл сухого толуола и 10 мл ТГФ, 5 ммоль $(C_2H_5)_2N-AlCl_2$, 2 г-ат. Mg (порошок) и катализатор Cr_2TiCl_2 в количестве 0,05 ммоль (1 мол.% по отношению к $(C_2H_5)_2N-AlCl_2$), температуру поднимают до комнатной ($20 - 22^\circ C$) и перемешивают 14 часов. Получают

1-диэтиламин-2,3-фуллерен[60] алюмациклопропаны общей формулы (1) с числом алюмациклопропановых фрагментов от 1 до 6 с общим выходом 74%. Выход определяли с помощью ВЭЖХ продуктов гидролиза (4).

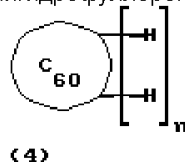


Продукты гидролиза (4) и дейтеролиза (5) необходимо сразу же выделять из раствора для их анализа спектральными методами, что связано с высокой реакционной способностью (4) и (5) по отношению к исходным растворителям и кислороду воздуха (A.D. Darwish, A.K. Abdul-Sada, G.J. Langley, H.W. Kroto, R. Taylor, D.R.M. Walton. J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 1995, 2359-2365).

Спектральные характеристики (4) и (5):

Спектр ЯМР 1H (δ , м.д., $CDCl_3$)

полигидрофуллеренов (4):



Мультиплетные сигналы в области 3,10-4,80, 6,45-6,90.

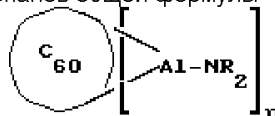
ИК-спектр (ν , cm^{-1}) полигидрофуллеренов (4): 2915, 2852 (C-H). Масс-спектр отрицательных ионов полидейтерофуллеренов (5): массовые линии со значениями m/z от 724 [$C_{60}D_2$] до 744 [$C_{60}D_{12}$].

Другие примеры, подтверждающие способ, приведены в таблице.

Реакции проводили при комнатной температуре ($20 - 22^\circ C$) в смеси растворителей толуол-ТГФ, что связано с хорошей растворимостью исходного фуллерена [60] в толуоле и хорошей растворимостью $MgCl_2$ (побочный продукт) в ТГФ. Повышение температуры нецелесообразно, т. к. не наблюдается значительного увеличения выхода целевых продуктов. При более низкой температуре снижается скорость реакции.

Формула изобретения:

Способ получения 1-диалкиламин-2,3-фуллерен[60] алюмациклопропанов общей формулы



где $n = 1 - 6$;
 $R - C_2H_5, C_4H_9$;

C_{60} - аллотропная модификация углерода, отличающийся тем, что фуллерен[60] взаимодействует с избытком диалкиламиналюминийдихлорида вида $R_2N-AlCl_2$, где $R - C_2H_5, C_4H_9$, и активированного магния, взятыми в мольном соотношении $C_{60} : R_2N-AlCl_2 : Mg = 1 : (50 - 150) : (30 - 50)$ в присутствии катализатора титанацендихлорида (Cr_2TiCl_2) в количестве 0,5 - 1,5 мол.% по отношению к диалкиламиналюминийдихлориду в атмосфере аргона при нормальных условиях в присутствии смеси толуола и тетрагидрофурана в качестве растворителей в течение 12 - 16 ч.

№ № п/п	Исходный $R_2N-AlCl_2$	Мольное соотношение $C_6H_6:R_2N-AlCl_2:Mg,$ ммоль	К-во Cr_2TiCl_2 по отноше- нию к $R_2N-AlCl_2$ мол, %	Время реакции, час	Общий выход (1), %
1.	$Et_2N-AlCl_2$	0.05:5:2	1	14	74
2.	—"	0.05:7.5:2.5	1	14	79
3.	—"	0.05:2.5:1.5	1	14	68
4.	—"	0.05:5:2	1.5	14	82
5.	—"	0.05:5:2	0.5	14	66
6.	—"	0.05:5:2	1	16	77
7.	—"	0.05:5:2	1	12	67
8.	$Bu_2N-AlCl_2$	0.05:5:2	1	14	70