



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETÀ INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	101993900296288
Data Deposito	16/04/1993
Data Pubblicazione	16/10/1994

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
A	01	N		

Titolo

PROCEDIMENTO DI PRODUZIONE DI FULLERENI ALOGENATI E LORO IMPIEGO COME PESTICIDI E INSETTICIDI.

RM93 A 000244*Cataldo*

Descrizione dell'invenzione industriale avente per
titolo:

PROCEDIMENTO DI PRODUZIONE DI FULLERENI ALOGENATI E
LORO IMPIEGO COME PESTICIDI E INSETTICIDI.

Inventore: Franco Cataldo

nazionalità italiana, domiciliato in

Via Mario Mencatelli 14 - 00128 ROMA

RIASSUNTO

Procedimenti di fotoclorurazione di fullereni come
ad esempio il C₆₀, il C₇₀, e gli omologhi
superiori della serie, allo stato puro o in miscela
tra loro in qualsiasi proporzione e loro impiego
come pesticidi ed insetticidi.

DESCRIZIONE

I fullereni o buckminsterfullereni sono una nuova
serie di molecole scoperta recentemente
(H.W.Kroto, Angewandte Chemie Vol.31,p 111,1992) e
composta esclusivamente da carbonio. Primi studi
(G.A.Olah et al., JACS, Vol.113,p 9385,1991 / F.N.
Tebbe et al., JACS, Vol.113,p 9900,1991) concernenti
la reattività dei fullereni con alogeni ed in
particolare con cloro e bromo, hanno mostrato
chiaramente che dette molecole sono estremamente
poco reattive e richiedono condizioni drastiche o
comunque particolari per poter reagire e tempi di

reazione lunghi e poco accessibili dal punto di vista industriale.

In generale, è stato riportato che dopo la reazione con cloro, il contenuto di detto alogeno non supera il 54 % nel caso in cui si è usato il C_{60} come materiale di partenza (Olah, Op. Cit.).

E' stato ora sorprendentemente trovato, e forma l'oggetto del presente brevetto che la fotoalogenazione dei fullereni C_{60} e C_{70} e dei loro omologhi superiori come ad esempio il C_{76} , il C_{78} , ecc..., da soli, allo stato puro, o più comunemente in miscela tra loro e, preferenzialmente, con il C_{60} e il C_{70} come maggiori componenti in qualsiasi proporzione tra loro nella miscela di partenza utilizzata per preparare i derivati clorurati, porta in breve tempo a derivati altamente clorurati con contenuti di cloro maggiori od uguali al 66 % nel caso del C_{60} . Un ulteriore innegabile vantaggio consiste nel poter portare a termine la alogenazione nell'intervallo di tempo compreso dai pochi minuti alle poche ore sia con l'impiego di luce ultravioletta e/o visibile generata da apposite lampade a vapori di mercurio che da lampade a filamento di tungsteno (solo per la luce visibile) sia esponendo la miscela di reazione alla luce



solare. Tra i vantaggi offerti dal presente processo per eseguire la fotoalogenazione dei fullereni, vi è anche la possibilità di poter impiegare grosso modo gli stessi impianti industriali attualmente utilizzati per fotoclorurare il benzene, con minime modifiche.

L'altro aspetto sorprendente è che resta coperto dal presente brevetto riguarda la scoperta delle eccellenti proprietà insetticide e pesticide mostrate dai fullereni fotoclorurati. Infatti, la miscela di isomeri e/o di differenti prodotti che si ottiene fotoclorurando il C₆₀ e/o il C₇₀ o una miscela di essi così come i loro omologhi superiori da soli od in miscela tra loro, mostra una eccellente attività insetticida e pesticida comparabile o superiore all'azione insetticida svolta dall'isomero gamma dell'esaclorocicloesano. Normalmente gli insetticidi vengono divisi in due classi fondamentali: gli insetticidi per ingestione e quelli per contatto. I primi penetrano negli insetti per via orale mentre i secondi penetrano attraverso il tegumento o le membrane articolari e quindi sono atti ad uccidere gli insetti anche in volo. Per quanto concerne gli insetticidi clorurati, essi normalmente agiscono sia per contatto che per ingestione e attaccano il sistema



nervoso dell'insetto distruggendo i processi di sintesi dell'acetilcolina sicchè, dopo un breve periodo di eccitazione, l'insetto va incontro alla paralisi e progressivamente alla morte.

Sono ben noti numerosi insetticidi clorurati che vanno dal DDT di ormai limitato impiego, all'isomero gamma dell'esaclorocicloesano, ai ciclodienici chlordane, Aldrin, Dieldrin, Eptachlor, ecc..., al Mirex. Ciascuno dei summenzionati insetticidi presenta vantaggi e svantaggi. Tra i vantaggi vi è certamente l'elevata efficacia e persistenza nell'ambiente, anche se quest'ultimo aspetto non sempre è utile, e la relativamente bassa fitotossicità e tossicità per gli animali a sangue caldo. Gli aspetti negativi concernono per tutti gli insetticidi la crescita di ceppi di insetti sempre più resistenti all'azione di quel dato insetticida per cui diventa necessaria la periodica introduzione di nuovi insetticidi che siano in grado di colpire anche questi ceppi (ed è quindi il caso dei prodotti di fotoclorurazione dei fullereni oggetto del presente brevetto). Un'altro aspetto negativo degli insetticidi attualmente in uso può essere rappresentato dal fatto di dover usare reagenti altamente tossici come per esempio accade per la sintesi dell'esaclorocicloesano che prevede l'impiego del benzene.



Nel caso dei fullereni fotoclorurati e nella fattispecie del C₆₀ e del C₇₀ clorurati, da soli o in miscela tra loro, si parte da molecole formate da solo carbonio puro che danno luogo ai derivati alogenati con contenuto di cloro compreso tra il 55% ed il 74.73%. Quindi non solo i materiali di partenza sono atossici, ma in principio i fullereni clorurati dovrebbero avere una relativamente bassa tossicità nei confronti degli animali a sangue caldo in virtù della loro bassa tensione di vapore derivante dal loro alto peso molecolare (in genere almeno quadruplo rispetto a quello dei pesticidi in commercio testè menzionati) e, ciononostante hanno un effetto micidiale su certi insetti, comparabile a quello svolto dall'esaclorocicloesano. Inoltre si prevede una relativamente bassa persistenza nell'ambiente in quanto essi dovrebbe tendere a dechlorinarsi velocemente per via del fatto che tutto il cloro è legato ad atomi di carbonio terziario.

I seguenti esempi illustrano la presente invenzione ma non devono in nessun caso essere intesi come limitativi di questa.

I fullereni sono stati preparati per riscaldamento ad alta temperatura (2700 C) di una barra di grafite in atmosfera inerte, che successivamente è



stata raffreddata ed estratta con toluene, come descritto dettagliatamente da G. Peters et Al., Angew. Chemie, Vol. 31, p. 223, (1992). Per la preparazione di fullereni su scala industriale un metodo promettente è senza dubbio quello descritto da G. Olah et al., Carbon, Vol. 30, p. 1203, (1992) in cui le barre di grafite vengono evaporate in continuo. Ovviamente possono essere utilizzati altri metodi già descritti in letteratura come ad esempio la combustione del benzene o dell'acetilene in fiamme laminari e condizioni controllate (cfr. F. Cataldo, Carbon, Vol. 31, 1993). L'estratto toluenico consta essenzialmente di una miscela di fullereni C_{60} e C_{70} in rapporto molare di circa 10:1 più minori quantità di fullereni superiori. Detta miscela di fullereni può essere frazionata per mezzo della cromatografia su allumina (cfr. G. Peters, Op. Cit.).

ESEMPIO 1

42 mg della miscela 10:1 di fullereni testè menzionata, viene dissolta in 150 ml di tetracloruro di carbonio e posta in un reattore per reazioni fotochimiche dotato di lampada ad immersione. Dopo aver ridotto la pressione, nel reattore si introducono circa 3,5 litri di cloro, buona parte dei quali si dissolvono nel



solvente. Si irradia con luce ultravioletta e visibile per 2 ore, poi la miscela di reazione viene portata a secchezza distillando a bassa pressione il cloro ed il solvente. Restano 0.125 g di materiale biancastro. Le analisi elementari danno un contenuto di cloro del 66.35% per cui al materiale fotoclorurato si potrebbe attribuire la seguente formula minima: $C_{60}Cl_{40}$.

Spettro UV in CCl_4 mostra un solo massimo a 266 nm.
Lo spettro IR (KBr): 1260m, 1200sh, 1160sh, 1130s, 1060s, 900s, 850s, 790vs, 750sh, 670w, 640w, 600w.

ESEMPIO 2

1.5g di estratto di fullerite vengono parzialmente dissolti in 150 ml di tetracloruro di carbonio e trattati con un eccesso di cloro (da 100 a 1000 volte le moli di fullerene prese come C_{60}). La miscela viene irradiata per 5 ore. Poi si procede come nell'esempio 1. Lo spettro UV come quello IR corrispondono perfettamente agli spettri descritti nell'esempio 1.

ESEMPIO 3

50 mg di fullerene C_{60} puro vengono trattati esattamente come descritto nell'esempio 1 e, dopo 2 ore di irradiazione si ottengono 0.180 g di prodotto bianco sporco avente le seguenti caratteristiche spettrali: spettro UV in CCl_4 mostra



un massimo a 266 nm. Spettro IR (KBr): 1550w, 1450w, 1400mw, 1267m, 1155sh, 1095vs, 1020sh, 973ms, 915ms, 880sh, 860w, 787mw, 740vs, 650vw, 600sh, 568vw, 545vw, 488s.

ESEMPIO 4

0.19 g di C₇₀ puro vengono parzialmente dissolti e parzialmente sospesi in 150 ml di tetracloruro di carbonio. Si procede come negli esempi precedenti e la concentrazione del cloro nel reattore è da 100 a 1000 volte maggiore di quella del fullerene. Dopo 5 ore di irradiazione pure il fullerene che era rimasto in sospensione nel solvente si è dissolto poichè è stato fotoalogenato. Dopo evaporazione del solvente resta del materiale bianco-giallastro.

Lo spettro UV in diclorometano mostra un unico massimo a 240 nm. Lo spettro IR (film su KBr): 1625m, 1603m, 1496m, 1463ms, 1400mw, 1380mw, 1260s, 1165m, 1092s, 1060mw, 1032vs, 910m, 845m, 805ms, 750ms, 700m, 642m, 583mw, 540w, 525w, 508w.

ESEMPIO 5

Il fondo di un pallone da 50 ml viene coperto da un sottile film di fullerene prodotto con l'esempio 2 e un'altro pallone viene trattato analogamente con il prodotto dell'esempio 4. Come riferimento si è impiegato l'isomero Y dell'esaclorocicloesano in un ulteriore pallone. Nella tabella che segue si è determinato per diversi insetti l'intervallo di tempo tra la loro introduzione nel pallone e il loro decesso.

Tabella 1

	C ₆₀ C ₇₀	C ₆₀ C ₇₀	Y-ESANO
	X	X	
CULEX PIPIENS	40 MIN	30 MIN	15 MIN
DACUS OLEAE	10 MIN	12 MIN	2 MIN
MUSCA DOMESTICA	80 MIN	90 MIN	20 MIN
DROSOFILA	10 MIN	8 MIN	8 MIN
ARACNIDE 0.25 cm	>120 MIN	>120 MIN	90 MIN

La presente invenzione è stata descritta secondo le sue forme preferite di realizzazione, ma è da intendersi che variazioni e modifiche potranno essere apportate dagli esperti, senza per questo uscire dal relativo ambito di protezione.

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento di clorurazione di fullereni sotto irradiazione di luce ultravioletta e/o visibile in batch od in continuo, per la sintesi di prodotti clorurati con contenuto di cloro compreso tra il 55% ed il 74.7%.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1 in cui i fullereni sono una miscela costituita essenzialmente da C₆₀ e C₇₀ in qualsiasi rapporto molare tra loro.

3. Procedimento secondo la rivendicazione 2 in cui i fullereni sono una miscela costituita da C₆₀, C₇₀ e loro omologhi superiori in qualsiasi rapporto molare tra loro.

Tabella 1

	C ₆₀ C ₇₀	C ₆₀ C ₇₀	Y-ESANO
	X	X	
CULEX PIPIENS	40 MIN	30 MIN	15 MIN
DACUS OLEAE	10 MIN	12 MIN	2 MIN
MUSCA DOMESTICA	80 MIN	90 MIN	20 MIN
DROSOFILA	10 MIN	8 MIN	8 MIN
ARACNIDE 0.25 cm	>120 MIN	>120 MIN	90 MIN

La presente invenzione è stata descritta secondo le sue forme preferite di realizzazione, ma è da intendersi che variazioni e modifiche potranno essere apportate dagli esperti, senza per questo uscire dal relativo ambito di protezione.

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento di clorurazione di fullereni sotto irradiazione di luce ultravioletta e/o visibile in batch od in continuo, per la sintesi di prodotti clorurati con contenuto di cloro compreso tra il 55% ed il 74.7%.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1 in cui i fullereni sono una miscela costituita essenzialmente da C₆₀ e C₇₀ in qualsiasi rapporto molare tra loro.

3. Procedimento secondo la rivendicazione 2 in cui i fullereni sono una miscela costituita da C₆₀, C₇₀ e loro omologhi superiori in qualsiasi rapporto molare tra loro.

4. Procedimento secondo la rivendicazione 1 in cui i fullereni consistono in C⁶⁰ puro.

5. Procedimento secondo la rivendicazione 1 in cui i fullereni consistono in C⁷⁰ puro.

6. Procedimento secondo le rivendicazioni 2,3,4,5 in cui il solvente dei fullereni è un qualsiasi solvente alogenato e comunque atto a permettere la fotoalogenazione.

7. Procedimento secondo la rivendicazione 6 in cui il solvente è tetracloruro di carbonio.

8. Impiego dei prodotti clorurati ottenuti secondo i procedimenti 1,2,3,4,5,6,7, come pesticidi ed insetticidi da soli o in opportuno veicolo in assenza od in presenza di altri coformulanti e pesticidi.

9. Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti, sostanzialmente come illustrato e descritto.

ROMA,

P.P.: FRANCO CATALDO -

- Via Mario Mencatelli 14, 00128 ROMA.



Franco Cataldo