



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

222657

(11) (B2)

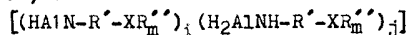
(51) Int. Cl.³
C 07 F 5/06

- (22) Přihlášeno 12 04 79
(21) (PV 2520-79)
(32) (31)(33) Právo přednosti od 12 04 78
(2221 A/78) Itálie
(40) Zveřejněno 31 10 80
(45) Vydáno 15 09 85

- (72) Autor vynálezu DOZZI GIOVANNI, MILÁNO, CUCINELLA SALVATORE, SALVATORI TITO,
SAN DONATO MILANESE (Itálie)
(73) Majitel patentu ANIC S.p.A., PALERMO (Itálie)

(54) Způsob přípravy oligomerních iminoalanů

Způsob přípravy oligomerních iminoalanů, které mají třírozměrnou strukturu otevřené klece, obecného vzorce



ve kterém znamená

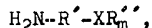
R' dvojmocný přímý nebo rozvětvený alifatický uhlovodíkový zbytek obsahující až 20 atomů uhlíku,

X je atom dusíku nebo atom kyslíku,

R'' je přímý nebo rozvětvený uhlovodíkový zbytek obsahující až 20 atomů uhlíku,

m je celé číslo rovné $v-1$, přičemž v odpovídá mocnství X , a když je m větší než 1, jsou zbytky R'' stejné nebo rozdílné, součet $i+1$ je roven z , přičemž je z číslo od 4 do 20 a i a j jsou stejné nebo rozdílné,

reakcí alanátů alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin, popřípadě za přítomnosti kovového hliníkového prášku, s aminy spočívající v tom, že se jako primárního aminu použije aminu obecného vzorce:



ve kterém mají X , R' a R'' a m již shora uvedený význam.

Iminoalany získané postupem podle vynálezu a jejich komplexy s Lewisovými zásadami nebo s hydridy nebo alkylovými deriváty dalších kovů mohou být použity pro hydrogenaci organických funkčních skupin, dále jako sloučeniny hydrogenáčnických katalytických systémů a jako polymerizační katalyzátory.

Vynález se týká způsobu přípravy oligomerních iminoalanů, které mají třírozměrnou strukturu otevřené klece reakcí alanátů alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin, popřípadě za přítomnosti kovového hliníkového prášku, s aminy.

Z dosavadního stavu techniky je známa celá řada způsobů syntézy iminoderivátů aluminohydridu oligomerního typu, které se též nazývají poly-(N-alkyliminoalany).

Majitel tohoto patentu je též vlastníkem řady patentů v tomto oboru. Podle těchto patentů jsou známy následující postupy přípravy obdobných sloučenin podle vynálezu:

- Příprava N-alkyliminoalanů oligomerního typu obecného vzorce II:



ve kterém znamená

R alifatický uhlovodíkový zbytek nebo aromatický nebo cykloalifatický zbytek, a

n je celé číslo, které je rovno nebo menší než 10.

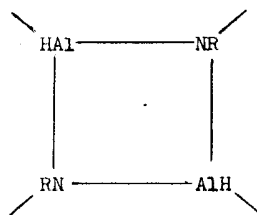
Tyto sloučeniny jsou charakteristické třírozměrnou strukturou "otevřené klece", která je odvozena od kondenzovaných čtyřčlenných kruhů obecného vzorce III:



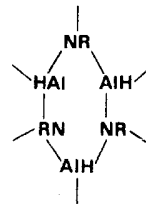
a/nebo šestičlenných kruhů obecného vzorce IV:



jak je uvedeno v československém patentu č. 199 593, přičemž jejich struktura je následující:

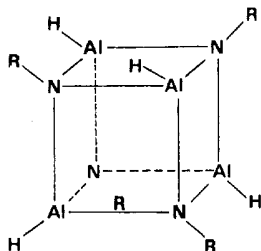


(III)

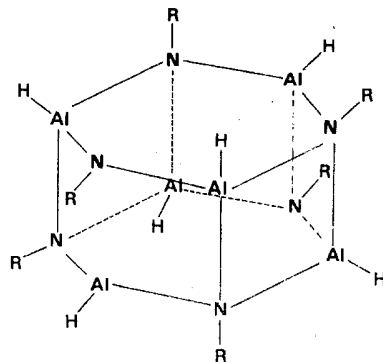


(IV)

Příklady takovýchto struktur jsou dále uvedeny jako obecné vzorce (V) a (VI) a znamenají tetramerní $(\text{HAlNR})_4$ a hexamerní $(\text{HAlNR})_6$ strukturu:



(V)



(VI)

- Příprava N-oligomerních N-alkyliminoalanů obecného vzorce:



ve kterém znamená

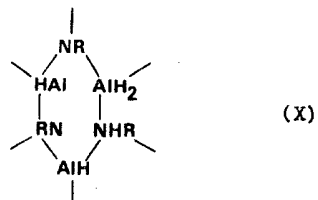
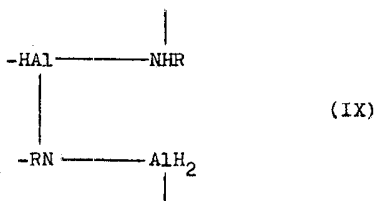
R alifatický, aromatický nebo cykloalifatický uhlovodíkový zbytek, a

součet $x + y$ se rovná n , přičemž n je celé číslo v rozmezí od 0 do 10.

Takové sloučeniny jsou charakteristické třírozměrnou molekulární strukturou "otevřené klece", která je odvozená od kondenzace shora uvedených kruhů obecného vzorce (III) nebo (IV), které obsahují 4, respektive 6 členů, s aminovými skupinami obecného vzorce (VIII):

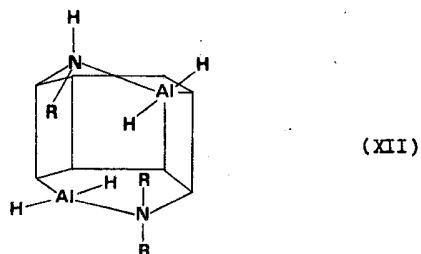
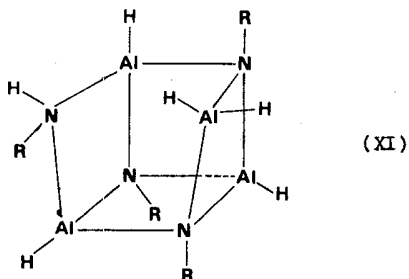


a/nebo se čtyřčlennými a/nebo šestičlennými kruhy následující struktury obecného vzorce IX nebo X:

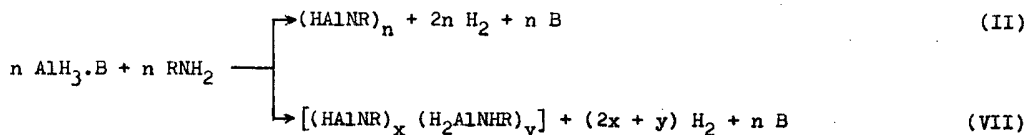
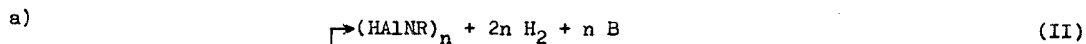


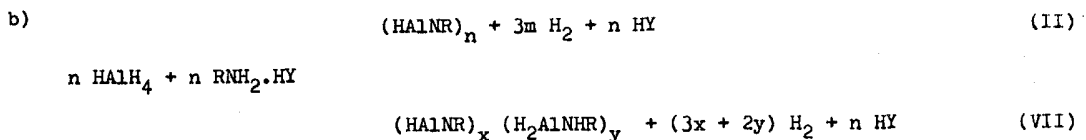
Tyto sloučeniny jsou vedle ostatních iminových derivátů popisovány v československém patentu č. 193 514.

Příkladem těchto sloučenin jsou tetramer a hexamer následujícího obecného vzorce XI (tetramer) a XII (hexamer):



Podle shora uvedeného československého patentu se sloučeniny obecného vzorce II a VII připravují reakcí komplexů aluminiumhydridu s primárními aminy (reakce a), nebo reakcí alanátů alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin s hydrohalidy primárních aminů (reakce b):





ve kterých znamenají

B Lewisovu zásadu, jako je éter, terciární amin, tetrahydrofuran, atd.,

n , x a y mají stejný význam jako je uvedeno shora,

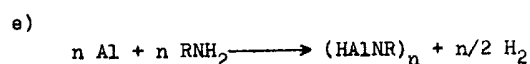
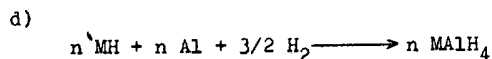
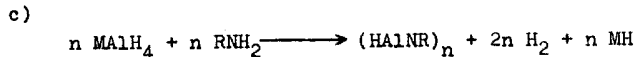
M jsou prvky Li, Na, K a další, včetně $1/2$ Mg, $1/2$ Ca atd., a

X je halogenní prvek.

Uvedené reakce vedou buď k vytvoření struktur "uzavřené klece" (II) nebo k strukturám "otevřené klece" (VII) podle toho, jako se používají reakční podmínky.

Použití mírných reakčních teplot (obvykle pod 40°C) například podporuje vznik sloučenin se strukturou "otevřené klece".

Majitel patentu na uvedený vynález vyvinul dva další způsoby přípravy poly (N-alkyliminoalanů), ve kterých se jako výchozí látky používá kového hliníku, které jsou chráněny československým patentem č. 189 676. Podle tohoto provedení reaguje alanát alkalického kovu nebo kovu alkalických zemin s primárním aminem (reakce c) za vzniku poly(N-alkyliminoalanu). Při této reakci se oddělí hydrid alkalického kovu nebo kovu alkalických zemin, který může být opět převeden na alanát reakcí s kovovým hliníkem (reakce d), takže výsledek těchto dvou kombinovaných reakcí odpovídá syntéze poly(N-alkyliminoalanu), při které se vychází z hliníku a vodíku (reakce e):



Přímé syntézy poly(N-alkyliminoalanů) v jednostupňovém postupu podle rovnice e) bylo též dosaženo při použití například malých množství MALH_4 jako aktivátoru.

Při použití aminů obecného vzorce



ve kterém znamená

R alkylový, arylový nebo cykloalkylový uhlovodíkový zbytek,

vznikající reakcí c) a d) v každém případě produkty, které mají strukturu "uzavřené klece" typu II.

Praktické využití N-alkyliminoalanů a několika jejich derivátů bylo podrobně popsáno například S. Cucinellem v Chim. Ind. (Milan) 59, 696, 1977.

Při studiu těchto praktických aplikací bylo zjištěno, že chemické a strukturní modifikace poly(N-alkyliminoalanů) mají za následek výrazné změny v jejich aktivitě. Například v případě polymerace izoprenu binárními systémy poly(N-alkyliminoalany) a TiCl_4 se získá při použití poly(N-alkyliminoalanů), které mají poměr hydridový vodík/hliník větší než 1, vyšší výtěžek 1,4-cis-polyizoprenu v porovnání s postupem, při kterém se použije poly(N-alkyliminoalanů) s poměrem hydridový vodík/hliník = 1 (viz A. Balducci, M. Bruzzzone, S. Cucinella, A. Mazzei, Rubber Chem. Technol., 48, 736 /1975/).

Z uvedených výsledků je zřejmé, jak důležité jsou syntézy, které umožňují získání poly(N-alkyliminoalanů) se strukturou "otevřené klece", které mají vyšší obsah hydridového vodíku, tzn. $H_{\text{aktivní}}/\text{Al}$ větší než 1, než odpovídající sloučeniny se strukturou "uzavřené klece", tzn. $H_{\text{aktivní}}/\text{Al} = 1$.

Z tohoto důvodu byl výzkum zaměřen na hledání nového způsobu syntézy poly(N-alkyliminoalanů), který by umožňoval získání sloučenin se strukturou "otevřené klece" jednoduchou metodou. Tato metoda by musela být odlišná od nákladných postupů založených na reakcích a) a b), které jsou charakteristické úbytkem vodíku, separací a úbytkem alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin.

Je nutno zdůraznit, že podle dosavadního stavu techniky jsou známy metody popsané reakcemi c) a d), při kterých se vychází z různých primárních aminů obecného vzorce:



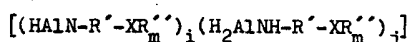
ve kterých znamená

R alkylový, aryllový nebo cykloalkylový zbytek.

Tyto reakce však v každém případě vedly k poly(N-alkyliminoalanům) typu II a tudíž k třírozměrné struktuře "uzavřené klece".

Bylo zjištěno, že je možné získat jednoduchým a nenákladným způsobem poly(N-alkyliminoalany) se strukturou "otevřené klece" postupem, při němž se vychází jak z alanátů alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin a aminu, tak také z kovového hliníku a aminu.

Podle tohoto vynálezu se připravují oligomerní iminoalany, které mají třírozměrnou strukturu otevřené klece, obecného vzorce:



ve kterém znamená

R' dvojmocný přímý nebo rozvětvený alifatický uhlovodíkový zbytek obsahující až 20 atomů uhlíku,

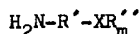
X je atom dusíku nebo atom kyslíku,

R'' je přímý nebo rozvětvený uhlovodíkový zbytek obsahující až 20 atomů uhlíku,

m je celé číslo rovné v-1, přičemž v odpovídá mocnství X, a jestliže je m větší než 1, jsou zbytky R'' stejné nebo rozdílné,

součet i+j je roven z, přičemž z je číslo od 4 do 20 a i a j jsou stejné nebo rozdílné.

Podstata způsobu přípravy oligomerních iminoalanů, které mají třírozměrnou strukturu otevřené klece, uvedených výše, při kterém se do reakce uvádí alanáty alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin, popřípadě za přítomnosti kovového hliníkového prášku, s aminy, spočívá podle tohoto vynálezu v tom, že se jako primárního aminu použije aminu obecného vzorce:



ve kterém mají

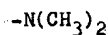
X , R' , R'' a m již shora uvedený význam.

Ve výhodném provedení postupu podle vynálezu se uvedená reakce provádí v přítomnosti aktivátoru, vybraného ze skupiny zahrnující alkalický kov, kov alkalické zeminy, hydrid alkalického kovu, hydrid kovu alkalické zeminy, alanát alkalického kovu, alanát alkalické zeminy nebo samotný reakční produkt. Tento aktivátor se výhodně použije v množství nejvýše 5 % molárních, vztaheno na množství použitého aminu.

Pro postup podle vynálezu je rovněž výhodné, jestliže se použije aminu, ve kterém skupina:



znamená skupinu:



Postup přípravy podle vynálezu je možno uskutečnit s výhodou v aromatickém nebo éterickém rozpouštědle.

Výhodou postupu podle vynálezu je především jednoduchost provedení. Produkty získané tímto postupem jsou, jak již bylo uvedeno, sloučeninami s třírozměrnou strukturou "otevřené klece", která významně přispívá ke zlepšení aktivity, například při provádění polymerizačních postupů.

Důležitou podmínkou pro provedení syntézy podle vynálezu je to, že výchozí primární amin obsahuje ve svém řetězci skupinu typu:

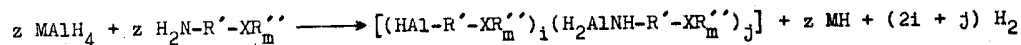


ve kterém mají substituenty

X , R' , R'' a m již shora uvedený význam.

Tyto syntézy jsou popsány následujícími reakčními rovnicemi f) a g):

f)



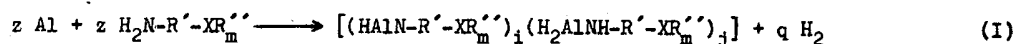
(I)

ve které znamená

M lithium, sodík, draslík, atd., a $\text{Mg}/2$, $\text{Ca}/2$,

z je součet $i + j$,

g)



ve které znamená

q rozdíl $i/2 - j/2$,

a ostatní substituenty mají stejný význam jako je uvedeno shora.

Reakce podle vynálezu se může provádět v uhlovodíkových rozpouštědlech, konkrétně jak již bylo uvedeno v aromatických nebo éterických rozpouštědlech, při teplotách v rozmezí od 0 °C do teploty rozkladu produktu.

Ve výhodném provedení postupu podle vynálezu se při reakci f) pracuje při teplotě varu použitého rozpouštědla a může se dále také použít přebytku MAlH_4 .

Reakce g) se ve výhodném provedení postupu podle vynálezu provádí při teplotě v rozmezí od 90 do 150 °C. Při posledně uvedené variantě provedení je nezbytné pracovat pod atmosférou vodíku a ve výhodném provedení za přítomnosti aktivátoru, jak již bylo uvedené.

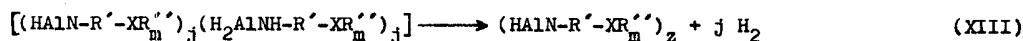
Tlak vodíku se pohybuje v rozmezí od 0,1 do 100 MPa, a ve výhodném provedení podle vynálezu v rozmezí od 10 do 20 MPa.

Kromě již uvedených aktivátorů může být rovněž použito alkylových nebo amidových derivátů kovů druhé a třetí skupiny periodického systému prvků, alkyhlhliníku nebo hořčíku, a derivátů aluminíumhydridu.

Ve výhodném provedení podle vynálezu se pracuje též s přebytkem hliníku. V případě značného přebytku se může tohoto hliníku použít pro následné provádění syntézy bez dalšího přidavku aktivátoru.

Dalším charakteristickým znakem postupu podle vynálezu je to, že při dlouhodobém zahřívání přicházejí struktury "otevřené klece" typu I na odpovídající struktury "uzavřené klece" podle reakční rovnice h):

h)



Této konverze může být též dosaženo pokračujícím zahříváním reakční směsi podle reakce f) nebo g), bez oddělení reakčního produktu I, který je ve směsi přítomen.

Nové iminové deriváty podle vynálezu obecných vzorců I a XIII jsou schopny tvořit komplexy s Lewisovými zásadami.

Kromě toho je možno těchto sloučenin použít jako komplexních činidel pro další hydridové molekuly, které vykazují charakter Lewisových kyselin, jako jsou hydridy kovů třetí skupiny periodického systému prvků MH_3 , kde M je bor, hliník, galium, atd., nebo jejich deriváty. Komplexy vznikají vytvářením vazeb:



jejichž tvorba je umožněna zásaditou povahou elementu X.

Atomy hydridového vodíku mohou být buď částečně nebo zcela substituovány jinými substituenty, jako jsou alkyl, halogen a alkoxylová skupina, pomocí reakcí, které jsou pro poly(N-alkyliminoalany) všeobecně známy (viz např. S. Cucinella, Chim. Ind. (Milan), 59, 696 /1977/).

Nové iminoalany získané postupem podle uvedeného vynálezu a jejich komplexy s Lewisovými zásadami nebo s hydridy nebo alkylovými deriváty dalších kovů mohou být s výhodou použity jako:

- stechiometrické reakční složky pro hydrogenaci organických funkčních skupin,
- sloučeniny hydrogenačních katalytických systémů, společně s deriváty přechodových kovů,
- polymerační katalyzátory, buď samostatně nebo společně s deriváty přechodových kovů, pro polymeraci a kopolymeraci monoclefinů, diolefinů a monomerů s nenasycenými funkčními skupinami.

P ř í k l a d 1

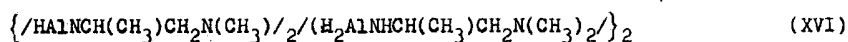
Pod atmosférou dusíku se do 250 ml baňky zavádí 2,51 gramu (68 milimolu) LiAlH_4 , který byl suspendován ve 100 mililitrech toluenu. Kapkovou nálevkou se přidává 40 milimolů 1-dimetylamín-2-propylaminu rozpuštěného v 50 mililitrech toluenu.

Reakční směs se dále promíchává při teplotě varu rozpouštědla tak dlouho, až je poměr N/Al v roztoku přibližně 2. Roztok se nakonec filtruje, toluenový roztok se odpaří při sníženém tlaku a získaný zbytek se suší ve vakuu, zváží se (4,2 gramu) a analyzuje.

Analýzou jsou zjištěny následující hodnoty:

$$\begin{aligned} \text{Al} &= 20,9 \% \\ \text{N} &= 20,8 \% \\ \text{aktivní H} &= 11,30 \text{ miliekvivalentu/gram, což odpovídá poměru:} \\ \text{N/Al} &= 1,92 \quad \text{a} \\ \text{aktivní H/Al} &= 1,46 \end{aligned}$$

Rozbory naznačují utvoření oligomerní otevřené struktury o složení, které zhruba odpovídá:



Pro toto složení byly vypočteny hodnoty:

$$\begin{aligned} \text{Al} &= 20,9 \% \\ \text{N} &= 21,7 \% \\ \text{H}_{\text{aktivní}} &= 11,62 \text{ miliekvivalentů/gram} \end{aligned}$$

Vytváření tetramerní struktury "otevřené klece", která odpovídá struktuře zjištěné chemickou analýzou, podporují i výsledky fyzikálněchemických rozběrů.

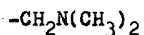
Konkrétně ve hmotnostním spektru převládají ionty, které mohou být přisouzeny tetrameru:



který se tvořil za zkušebních podmínek z odpovídajícího tetrameru se strukturou "otevřené klece". Přesně byly zjištěny ionty s hodnotou:

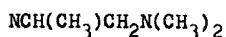
$m/e = 511$, která odpovídá $(M-H)^+$ a ionty s hodnotou:

$m/e = 454$, které jsou odvozeny od molekulárního iontu odtržením radikálu

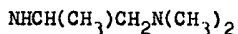


Vedle převládající přítomnosti tetramerní struktury ukazuje hmotnostní spektrometrická analýza také na přítomnost malých množství pentameru.

1H spektrum jaderné magnetické rezonance v benzenu potvrzuje vytváření tetramerní struktury "otevřené klece" o složení (XVI) v tom, že vykazuje dva singlety ve škále τ 7,7 a τ 7,5 s relativní intenzitou v poměru přibližně 1:1. Tyto singlety mohou být přiřazeny zdvojeným metylům $N(CH_3)_2$ skupin:



respektive skupin



Spektrum infračervené spektrometrie v nujolu vykazuje absorpční pás v vazby Al-H, který je velice rozšířený při frekvenci přibližně 1690 cm^{-1} .

Příklad 2

V postupu podle tohoto příkladu se nejprve evakuuje vzduch z autoklávu z nerezové oceli o objemu 1 litr, který je vybaven magnetickým kotvovým míchadlem. Potom se do něj naplní práškový hliník v množství 160 milimolů, $NaAlH_4$ v množství 4 milimoly a 90 milimolů 1-dimethylamin-2-propylaminu v celkovém objemu 300 mililitrů toluenu.

Autokláv se natlakuje vodíkem a reakční směs se promíchává při teplotě 140°C a za tlaku 16 MPa po dobu přibližně 18 hodin. Po ochlazení a odtlakování se obsah autoklávu vyprázdní, z důvodu oddělení přebytku hliníkového prachu se reakční směs filtruje a roztok toluenu se odpařuje za sníženého tlaku. Po provedení těchto operací se získá pevný produkt, který se suší ve vakuu a analyzuje.

Analýzou jsou zjištěny následující hodnoty:

$$Al = 20,9 \%$$

$$N = 20,6 \%$$

$$H_{\text{aktivní}} = 11,53 \text{ miliekvivalentů/gram, což odpovídá poměru:}$$

$$N/Al = 1,9 \text{ a}$$

$$H_{\text{aktivní}}/Al = 1,49$$

Výpočetem ze vzorce:

Bylo nalezeno:

$$\text{Al} = 20,9 \%$$

$$\text{N} = 21,7 \%$$

$$\text{H}_{\text{aktivní}} = 11,62 \text{ miliekvivalentů/gram}$$

Výtěžek je vzhledem k aminu použitým pro reakci kvantitativní. Fyzikálněchemické analytické metody (hmotnostní spektrometrie, ^1H jaderná magnetická rezonance) potvrzují vytvoření tetramerní struktury "otevřené klece" obdobné výsledkům uvedeným v příkladu 1. Infračervené spektrum v nujolu vykazuje absorpční pás v Al-H vazby, který je poněkud rozšířený s píkem při 1650 cm^{-1} a s druhou valenční vibrací při přibližně 1750 cm^{-1} .

Příklad 3

V tomto příkladu se používá stejného postupu a stejných reakčních činidel jako v příkladu 1, s tím rozdílem, že na místo toluenu se používá dietyléter a reakce se provádí při teplotě 100°C a za tlaku 13 MPa. Po dokončení reakce a po odpaření éterického rozpouštědla se získá pevný produkt, který se suší ve vakuu a analyzuje.

Analýzou jsou zjištěny koncentrace:

$$\text{Al} = 21,3 \%$$

$$\text{N} = 21,7 \%$$

$$\text{H}_{\text{aktivní}} = 10,40 \text{ miliekvivalentů/gram}$$

Odpovídající poměry jsou:

$$\text{N/Al} = 1,97$$

$$\text{H}_{\text{aktivní}}/\text{Al} = 1,32$$

Výpočetem ze vzorce:

$$\left\{ \frac{1}{2} \text{AlNCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2 / \frac{1}{2} \text{H}_2\text{AlNHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2 \right\} \quad (\text{XVII})$$

jsou zjištěny hodnoty:

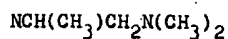
$$\text{Al} = 21,0 \%$$

$$\text{N} = 21,8 \%$$

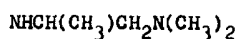
$$\text{H}_{\text{aktivní}} = 9,73 \text{ miliekvivalentů/gram}$$

Výtěžek vzhledem k aminu použitému pro reakci je kvantitativní. Spektrální metody také potvrzují tvorbu tetramerní struktury a vedle toho stopy pentamerní struktury.

Spektrum ^1H jaderné magnetické rezonance odpovídá vytvořené tetramerní struktuře "otevřené klece" o složení (XVII). Vykazuje dva singlety ve škále τ 7,7 a τ 7,5, které mají relativní intenzitu v poměru přibližně 3:1. Tyto singlety mohou být přisouzeny zdvojeným metylům $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ skupiny



a skupiny



Spektrum infračervené spektrometrie absorpční pás v vazby Al-H, který je rozšířený a má maximum při $1\,750\text{ cm}^{-1}$ a druhou valenční vibraci při přibližně $1\,650\text{ cm}^{-1}$.

P ř í k l a d 4

Podle tohoto příkladu se opět používá autokláv z nerezové oceli o objemu 1 litr, který je vybaven magnetickým kotvovým míchadlem. Z autoklávu se nejprve evakuuje vzduch a poté se do něj plní: 200 milimolů práškového hliníku, 5 milimolů NaAlH_4 a 120 milimolů 3-dimethylamin-1-propylaminu v celkovém objemu 250 mililitrů toluenu. Autokláv se natlakuje vodíkem a reakční směs se promíchává při teplotě $145\text{ }^\circ\text{C}$ a za tlaku 16,5 MPa po dobu 36 hodin. Po ochlazení autoklávu a uvolnění vnitřního tlaku se vypustí obsah. Odpařením reakčního roztoku toluenu za sníženého tlaku se získá pevný produkt, který se suší ve vakuu a analyzuje se.

Analýzou je nalezeno:

$$\text{Al} = 19,9\%$$

$$\text{N} = 19,8\%$$

$$\text{H}_{\text{aktivní}} = 10,1 \text{ miliekvivalentu/gram}$$

Tomu odpovídají poměry:

$$\text{N/Al} = 1,92$$

$$\text{H}_{\text{aktivní/Al}} = 1,37$$

Výpočtem ze vzorce:

$$/\text{AlN}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{CH}_3)_2/4 \{ / \text{H}_2\text{AlNH}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \}_2$$

je nalezeno:

$$\text{Al} = 21,0\%$$

$$\text{N} = 21,8\%$$

$$\text{H}_{\text{aktivní}} = 10,36 \text{ miliekvivalentů/gram}$$

Reakční roztok obsahuje přibližně 30 % takto vytvořeného produktu a zbytek se získá v pevném stavu společně s přebytkem práškového hliníku, ze kterého může být separován extrakcí toluenem. Fyzikálněchemické analytické metody ukazují, že převládá hexamer.

Ve hmotnostním spektru převládají ionty, které je možno přiřadit hexameru

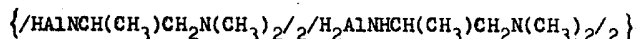
$$/\text{AlN}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{CH}_3)_2/6 \quad (\text{M} = 768),$$

který se z odpovídajícího hexameru se strukturou "otevřené klece" vytvořil za zkušebních podmínek. Konkrétněji jsou vedle ionu molekuly s hodnotou m/e 768 pozorovány ionty o m/e 767, které odpovídají $(\text{M-H})^+$ a konečné ionty o hodnotě m/e 710, které jsou odvozeny z ionu molekuly odštěpením radikálu $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

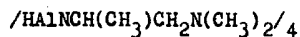
Vedle převládající přítomnosti hexamerní struktury ukazuje hmotnostní spektrometrie také na tvorbu stopových množství heptameru. Spektrální záznam metody infračervené spektrometrie v nujolu vykazuje absorpční pás v vibraci vazby Al-H, který je rozšířený a má pík při přibližně $1\,780\text{ cm}^{-1}$.

P ř í k l a d 5

V tomto příkladu je ukázáno, jak se pomocí zahřívání převádí tetramer s otevřenou strukturou:



popsaný v příkladu 2, na odpovídající tetramer s uzavřenou strukturou:



Nejprve se rozpustí v 50 mililitrech toluenu 2 gramy sloučeniny popsané v příkladu 2. Roztok se udržuje pod refluxem po dobu přibližně 6 hodin, poté se zfiltruje tak, aby byl čistý a odpařuje se za sníženého tlaku. Takto získaný produkt se suší ve vakuu a analyzuje se.

Analýzou je zjištěno:

$$\text{Al} = 19,8 \%$$

$$\text{N} = 19,9 \%$$

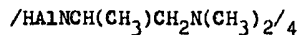
$$\text{H}_{\text{aktivní}} = 7,7 \text{ miliekvivalentů/gram}$$

Odpovídající poměry jsou:

$$\text{N/Al} = 1,94$$

$$\text{H}_{\text{aktivní}}/\text{Al} = 1,05$$

Výpočtem ze vzorce:



jsou nalezeny následující hodnoty:

$$\text{Al} = 21,1 \%$$

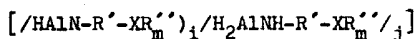
$$\text{N} = 21,9 \%$$

$$\text{H}_{\text{aktivní}} = 7,8 \text{ miliekvivalentů/gram}$$

Tvorbu struktury "uzavřené klece" podporuje i spektrum ^1H jaderné magnetické rezonance v benzenu, které vykazuje jednoduchý široký signál, který odpovídá zdvojeným metylům $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ve škále δ 7,7. Spektrum infračervené spektrometrie v nujolu vykazuje absorpční pás v vazby Al-H s výrazným píkem při 1 750 cm^{-1} . Hmotnostní spektrometrie potvrzuje vytváření tetramerní struktury ($m/e = 511; 454$).

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob přípravy oligomerních iminoalanů, které mají třírozměrnou strukturu otevřené klece, obecného vzorce:



ve kterém znamená

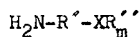
R' dvojmocný přímý nebo rozvětvený alifatický uhlovodíkový zbytek obsahující až 20 atomů uhlíku,

X je atom dusíku nebo atom kyslíku,

R'' je přímý nebo rozvětvený uhlovodíkový zbytek obsahující až 20 atomů uhlíku,

m je celé číslo rovné v-1, přičemž v odpovídá mocenství X, a jestliže je m větší než 1, jsou zbytky R'' stejné nebo rozdílné,

součet i+j je roven z, přičemž z je číslo od 4 do 20 a i a j jsou stejné nebo rozdílné, reakcí alanátů alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin, popřípadě za přítomnosti kového hliníkového prášku, s aminy, vyznačující se tím, že se jako primárního aminu použije aminu obecného vzorce:



ve kterém mají

X, R', R'' a m shora uvedený význam.

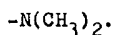
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se reakce provádí v přítomnosti aktivátoru, vybraného ze skupiny zahrnující alkalický kov, kov alkalických zemin, hydrid alkalického kovu, hydrid kovu alkalických zemin, alanát alkalického kovu, alanát kovu alkalických zemin nebo samotný reakční produkt.

3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že aktivátor se použije v množství nejvýše 5 % molárních, vztaženo na množství použitého aminu.

4. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se použije aminu, ve kterém skupina:



znamená skupinu:



5. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se reakce provádí v aromatickém nebo éterickém rozpouštědle.