



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2014150139/04, 10.12.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
10.12.2014

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 10.12.2014

(43) Дата публикации заявки: 10.07.2016 Бюл. № 19

(45) Опубликовано: 20.08.2016 Бюл. № 23

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: F. LIU ET AL., Synthesis of 4-aziridino[C₆₀]fullerene-1,8-naphthalimide (C60-NI dyads) and their photophysical properties, TETRAHEDRON, 2010, Vol. 66, Iss. 29, pp. 5467-5471. DE 4427489 A1, 08.02.1996. RU 2455283 C1, 10.07.2012. RU 2466990 C2, 20.11.2012.

Адрес для переписки:

450075, РБ, г. Уфа, просп. Октября, 141, ИНК
РАН, патентная группа

(72) Автор(ы):

Джемилев Усеин Меметович (RU),
Туктаров Айрат Рамилевич (RU),
Ахметов Арслан Рифхатович (RU),
Туктарова Регина Адиковна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

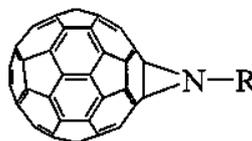
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИИ И
КАТАЛИЗА РОССИЙСКОЙ
АКАДЕМИИ НАУК (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ N-АЛКИЛАЗИРИДИНО[2,3:1,9]ФУЛЛЕРЕНОВ[60]

(57) Реферат:

Изобретение относится к области органической химии, конкретно к способу получения N-алкилазиридинофуллеренов общей формулы (1), где R=Me, Et, i-Pr, Bu, которые могут найти применение в качестве комплексообразователей, сорбентов, биологически активных соединений, а также при создании новых материалов с заданными свойствами. Согласно предлагаемому способу фуллерен C₆₀ взаимодействует с линейными азидами RN₃ (R=Me, Et, i-Pr, Bu) в присутствии трифлата иттербия Yb(OTf)₃ при мольном

соотношении C₆₀:RN₃:Yb(OTf)₃=1:(0.5-2):(0.5-2) и комнатной температуре (~20°C) в хлорбензоле в течение 18-30 ч. Способ позволяет получать N-алкилазиридинофуллерены формулы (1) с высокими выходами и селективностью. 1 табл.



1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2014150139/04, 10.12.2014

(24) Effective date for property rights:
10.12.2014

Priority:

(22) Date of filing: 10.12.2014

(43) Application published: 10.07.2016 Bull. № 19

(45) Date of publication: 20.08.2016 Bull. № 23

Mail address:

450075, RB, g. Ufa, prosp. Oktjabrja, 141, INK RAN,
patentnaja gruppya

(72) Inventor(s):

Dzhemilev Usein Memetovich (RU),
Tuktarov Ajrat Ramilevich (RU),
Akhmetov Arslan Rifkhatovich (RU),
Tuktarova Regina Adikovna (RU)

(73) Proprietor(s):

FEDERALNOE GOSUDARSTVENNOE
BYUDZHETNOE UCHREZHDENIE NAUKI
INSTITUT NEFTEKHIMII I KATALIZA
ROSSIJSKOJ AKADEMII NAUK (RU)(54) **METHOD OF PRODUCING N-ALKYL AZIRIDINO[2',3':1,9] FULLERENE [60]**

(57) Abstract:

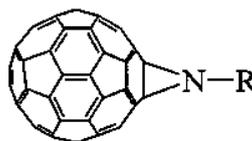
FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to organic chemistry, more specifically to method of producing N-alkyl aziridinium fullerenes of general formula (1), where R = Me, Et, i-Pr, Bu, which can be used as complexing agents, sorbents, biologically active compounds, as well as when producing novel materials with given properties. According to suggested method fullerene C₆₀ interacts with linear azides RN₃ (R = Me, Et, i-Pr, Bu) in presence of ytterbium triflate Yb(OTf)₃ in molar ratio C₆₀:RN₃:Yb(OTf)₃ = 1:(0.5-2):(0.5-2)

and room temperature (~20 °C) in chlorobenzene for 18-30 hours.

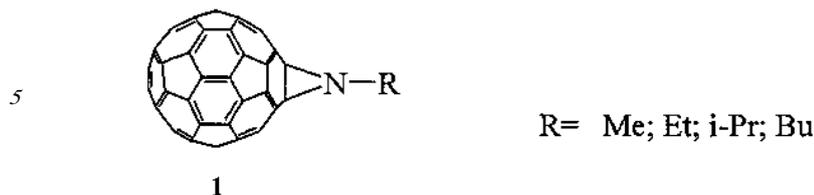
EFFECT: method enables to obtain N-alkyl aziridinium fullerenes of formula (1) with high output and selectivity.

1 cl, 1 tbl



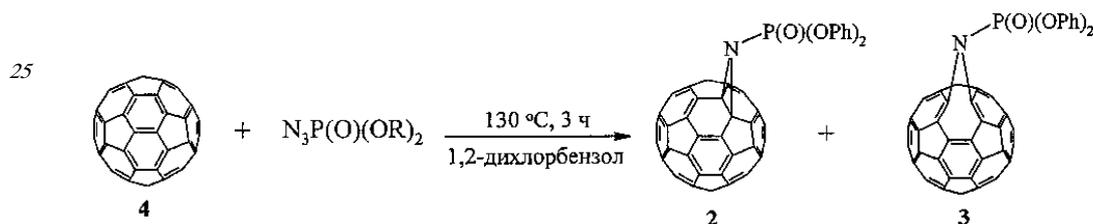
1

Предлагаемое изобретение относится к области органического синтеза, а именно к способу получения N-алкилазиридинофуллеренов общей формулы (1):



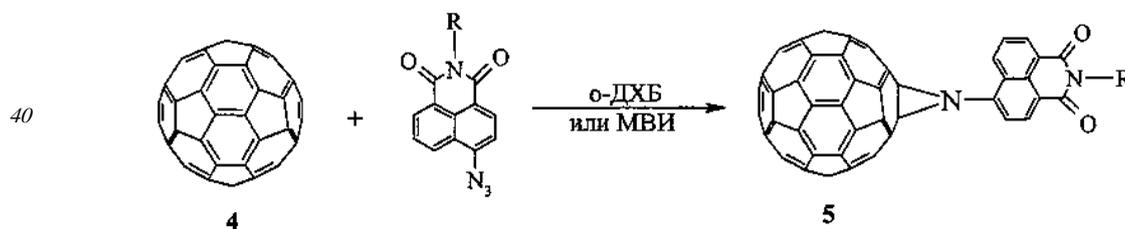
Азиридинофуллерены с различными функциональными группами и заместителями могут найти применение в качестве донорно-акцепторных систем, имитирующих фотосинтез, преобразующих солнечный свет в электрическую энергию, генерирующих активные формы кислорода, захватывающих радикалы (антиоксиданты), проявляющих полу- и сверхпроводящие свойства, а также ферромагнетизм. (Романова И.П. «Электроноакцепторные моно- и бис-циклоаддукты фуллерена C₆₀. Синтез, структура и свойства». Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук. Казань, 2008 [1]).

Известен способ (Романова И.П. «Электроноакцепторные моно- и бис-циклоаддукты фуллерена C₆₀. Синтез, структура и свойства». Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук. Казань, 2008 [1]) получения смеси азиридинофуллерена (2) и азагомофуллерена (3) с общим выходом 30% и соотношением 1:5 соответственно реакцией фуллерена C₆₀ (4) с дифенилазидофосфатом в 1,2-дихлорбензоле при 130°C в течение 3 часов.



Известный способ не позволяет селективно получать N-алкилазиридино[2',3':1,9]фуллерены[60] общей формулы (1).

Известен способ (Liu, F.; Du, W.; Liang, Q.; Wang, Y.; Zhang, J.; Zhao, J.; Zhu, S. Tetrahedron 2010, 66, 5467-5471 [2]) селективного получения азиридинофуллерена (5) с выходом ~60%, взаимодействием фуллерена C₆₀ (4) с азидом 1,8-нафилимида в кипящем 1,2-дихлорбензоле или в условиях микроволнового излучения (МВИ), что оказалось более эффективным.

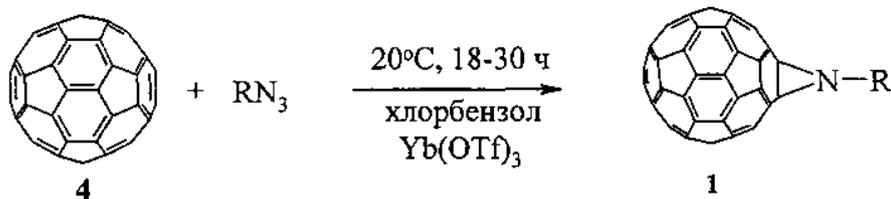


Недостатком способа является необходимость кипячения реакционной смеси в 1,2-дихлорбензоле (180°C), что приводит к большим энергозатратам.

Предлагается новый способ получения N-алкилазиридино[2',3':1,9]фуллеренов[60] (1).

Сущность способа заключается во взаимодействии фуллерена C₆₀ (4) с линейными

азидами RN_3 (где $R=Me, Et, i-Pr, Bu$) в присутствии трифлата иттербия $Yb(OTf)_3$, взятыми в мольном соотношении $C_{60}:RN_3:Yb(OTf)_3=1:(0.5-2):(0.5-2)$, предпочтительно 1:1:1, в растворе хлорбензола при комнатной температуре ($\sim 20^\circ C$), в течение 18-30 ч. Получают N-алкилазиридино[2',3':1,9]фуллерены[60] (1) с выходом 33-48%. Реакция протекает по схеме:



$R= Me, Et, i-Pr, Bu$

15 Исходный азид берут в эквимольном количестве по отношению к фуллерену C_{60} с целью селективного получения моноаддукта (1) с высоким выходом. Снижение количества азидов по отношению к C_{60} нецелесообразно, так как приводит к уменьшению выхода (1). Проведение указанной реакции в присутствии трифлата иттербия [$Yb(OTf)_3$] больше 100 мол % по отношению к фуллерену C_{60} не приводит к существенному
20 увеличению выхода целевого продукта (1). Применение гетерогенного катализатора [$Yb(OTf)_3$] в количестве меньше 100 мол % по отношению к фуллерену C_{60} снижает выход целевого продукта, что связано с уменьшением реакционных центров. Реакцию необходимо проводить при комнатной температуре. Проведение реакции при более
25 высокой температуре связано с увеличением энергозатрат, а также увеличению количества образующихся продуктов полиприсоединения азидов к C_{60} .

Существенные отличия предлагаемого способа.

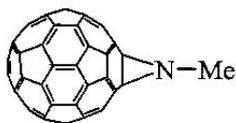
Предлагаемый способ базируется на использовании в качестве исходного реагента линейных азидов, а также применении стехиометрических количеств катализатора
30 трифлата иттербия [$Yb(OTf)_3$]. Предлагаемый способ, в отличие от известных, позволяет получать индивидуальные N-алкилазиридино[2',3':1,9]фуллерены (1) с высокой селективностью и выходами.

Способ поясняется примерами.

35 В стеклянном двухгорлом реакторе растворили 40 мг (0.055 ммоль) C_{60} в 8 мл сухого хлорбензола, при энергичном перемешивании добавили (0.055 ммоль) органический азид и $Yb(OTf)_3$ 20 мг (0.055 ммоль). После реакцию массу перемешивали 24 ч. По истечении времени реакцию массу пропускали через небольшой слой силикагеля. Продукты реакции и фуллерен C_{60} разделяли с помощью полупрепаративной ВЭЖХ,
40 элюент-толуол. В результате получили N-алкилазиридино[2',3':1,9]фуллерены[60] общей формулы (1) с выходом 33-47%.

Спектральные характеристики (1)

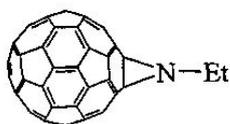
5



ИК (KBr), ν/cm^{-1} : 526, 572, 758, 1169, 1635, 2852, 2922. УФ (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$: 256, 330, 427. ЯМР ^1H ($\text{CDCl}_3:\text{CS}_2$ 1:5, 500.17 MHz): 3.57 (с, 3H, CH_3). ЯМР ^{13}C NMR ($\text{CDCl}_3:\text{CS}_2$ 1:5, 125.76 MHz): 145.19, 144.70, 144.62, 144.62, 144.58, 144.27, 143.85, 143.17, 142.38, 142.24, 140.90, 86.11, 38.30. Масс-спектр MALDI TOF: вычислено для C_{61}NH_3 $[\text{M}]^+$: 749.027, найдено 749.077.

10

15



ИК (KBr), ν/cm^{-1} : 2926, 2867, 1628, 1143, 755, 565, 526. УФ (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$: 424, 325, 256. ЯМР ^1H ($\text{CDCl}_3:\text{CS}_2$ 1:5, 500.17 MHz): 1.80 (т, 3H, CH_3 , $J = 7.2$ Hz), 3.74 (к, 2H, CH_2 , $J = 7.2$ Hz). ЯМР ^{13}C ($\text{CDCl}_3:\text{CS}_2$ 1:5, 125.76 MHz): 14.77, 46.01, 85.73, 140.90, 142.25, 142.39, 143.17, 143.71, 143.87, 144.54, 144.62, 144.70, 145.18. Масс-спектр MALDI TOF: вычислено для C_{62}NH_5 $[\text{M}]^+$: 763.709, найдено 763.625.

20

25

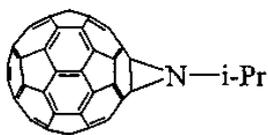
30

35

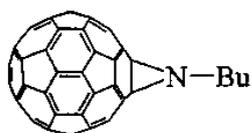
40

45

ИК (KBr), ν/cm^{-1} : 2923, 2853, 1631, 1170, 755, 572, 526. УФ (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 424, 325. ЯМР ^1H ($\text{CDCl}_3:\text{CS}_2$ 1:5, 500.17 MHz): 1.79 (д, 6H, 2CH_3 , $J=6$ Hz), 3.75 (м, 1H, CH). ЯМР ^{13}C NMR ($\text{CDCl}_3:\text{CS}_2$ 1:5, 125.76 MHz): 21.76, 51.59, 85.51, 140.88, 142.24, 142.40, 142.99, 143.16, 143.86, 144.52, 144.62, 144.70, 145.17, 145.21. Масс-спектр MALDI TOF: вычислено для C_{63}NH_7 [M] $^+$: 777.058, найдено 777.036.



ИК (KBr), ν/cm^{-1} : 526, 572, 755, 1184, 1627, 2859, 2925, 2952. УФ (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 256, 330, 427. ЯМР ^1H ($\text{CDCl}_3:\text{CS}_2$ 1:5, 500.17 MHz): 3.70 (т, 2H, CH_2 , $J=10$ Гц), 2.15-2.22 (м, 6H, CH_2), 1.81-1.90 (м, 7H, CH_2), 1.22 (т, 3H, CH_3 , $J=10$ Гц). ЯМР ^{13}C NMR ($\text{CDCl}_3:\text{CS}_2$ 1:5, 125.76 MHz): 145.22, 145.18, 144.69, 144.62, 144.55, 143.87, 143.17, 142.98, 142.40, 142.24, 140.89, 85.52, 51.02, 32.11, 21.25, 14.77. Масс-спектр MALDI TOF: вычислено для C_{64}NH_9 [M] $^+$: 791.073, найдено 791.049.



30 Другие примеры, подтверждающие способ, приведены в табл. 1

35

40

45

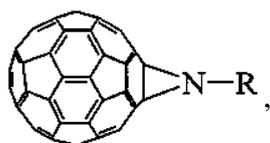
Таблица 1

№ п/п	Мольное соотношение $C_{60} : RN_3 : Yb(OTf)_3$, ммоль	Время реакции, час	Выход целевого продукта (1), %
	R = Me		
1	1 : 1 : 1	24	44
2	1 : 0.5 : 1	24	37
3	1 : 2 : 1	24	40
4	1 : 1 : 0.5	24	33
5	1 : 1 : 2	24	45
6	1 : 1 : 1	18	35
7	1 : 1 : 1	30	47
	R = Et		
8	1 : 1 : 1	24	48
	R = i-Pr		
9	1 : 1 : 1	24	45
	R = Bu		
10	1 : 1 : 1	24	45

Реакции проводили при комнатной температуре (20°C) в хлорбензоле, в присутствии трифлата иттербия $Yb(OTf)_3$.

Формула изобретения

Способ получения N-алкилазиридинофуллеренов общей формулы (1)



1

где R=Me, Et, i-Pr, Bu, отличающийся тем, что фуллерен C_{60} взаимодействует с линейными азидами RN_3 (где R=Me, Et, i-Pr, Bu) в присутствии трифлата иттербия Yb

(OTf)₃, взятыми в мольном соотношении C₆₀:RN₃:Yb(OTf)₃=1:(0.5-2):(0.5-2), при комнатной температуре (~20°C) в хлорбензоле в течение 18-30 ч.

5

10

15

20

25

30

35

40

45