



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013154651/04, 09.12.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
09.12.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 09.12.2013

(45) Опубликовано: 20.05.2015 Бюл. № 14

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: Т. TADA et al., The First Synthesis of a Methano[60]fullerene with an Electron-Donating Group at the Methano-Bridge Carbon: Synthesis and Reaction of Aminomethano[60]fullerene, ORG. LETT., 2005, Vol. 7, No. 26, 5897-5900 (см. прод.)

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),
Яруллин Ильдар Рафисович (RU)

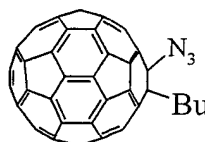
(73) Патентообладатель(и):

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИИ И
КАТАЛИЗА РОССИЙСКОЙ
АКАДЕМИИ НАУК (RU)(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 1-АЗИДО-2-БУТИЛ-1,2-ДИГИДРО(C₆₀-I_h)[5,6]ФУЛЛЕРЕНА

(57) Реферат:

Изобретение относится к области органической химии, конкретно к способу получения 1-азидо-2-бутил-1,2-дигидро(C₆₀-I_h)[5,6]фуллера формулы (1), который может найти применение в качестве комплексообразователя, сорбента, биологически активного соединения, а также при создании новых материалов с заданными свойствами. Способ заключается в том, что фуллерен C₆₀ взаимодействует с трибутилоловоазидом (n-Bu₃SnN₃) в присутствии стехиометрического количества Cu(OTf)₂. Мольное соотношение

C₆₀:n-Bu₃SnN₃:Cu(OTf)₂ составляет 1:(1-5):(0.5-2). Взаимодействие осуществляют в растворе сухого хлорбензола при 100°C в атмосфере аргона. Предлагаемый способ позволяет получать 1-азидо-2-бутил-1,2-дигидро(C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен (1) с выходом до 30%. 1 табл., 5 пр.



1

(56) (продолжение):

WO 2010/014209 A2, 04.02.2010RU 2484010 C2, 10.06.2013



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 551 286**⁽¹³⁾ **C1**

(51) Int. Cl.
C07C 247/14 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2013154651/04, 09.12.2013

(24) Effective date for property rights:
09.12.2013

Priority:

(22) Date of filing: 09.12.2013

(45) Date of publication: 20.05.2015 Bull. № 14

Mail address:

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

(72) Inventor(s):

**Dzhemilev Usein Memetovich (RU),
Tuktarov Ajrat Ramilevich (RU),
Akhmetov Arslan Rifkhatovich (RU),
Jarullin Il'dar Rafisovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**FEDERAL'NOE GOSUDARSTVENNOE
BJuDZhetNOE UChREZhDENIE NAUKI
INSTITUT NEFTEKhIMII I KATALIZA
ROSSIJSKOJ AKADEMII NAUK (RU)**

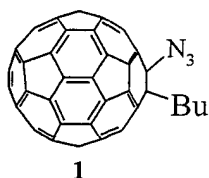
(54) **METHOD OF PRODUCING 1-AZIDO-2-BUTYL-1,2-DIHYDRO(C₆₀-I_h)[5,6]FULLERENE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to organic chemistry, specifically to a method of producing 1-azido-2-butyl-1,2-dihydro(C₆₀-I_h)[5,6]fullerene of

formula (1)



, which can be used

1

as a complexing agent, sorbent and biologically active compound, as well as in production of novel materials

with given properties. The method includes reacting fullerene C₆₀ with tributyltin azide (n-Bu₃SnN₃) in the presence of a stoichiometric amount of Cu(OTf)₂. The molar ratio C₆₀:n-Bu₃SnN₃:Cu(OTf)₂ is equal to 1:(1-5):(0.5-2). The reaction is carried out in a solution of dry chlorobenzene at 100°C in an argon atmosphere. The disclosed method enables to obtain 1-azido-2-butyl-1,2-dihydro(C₆₀-I_h)[5,6]fullerene (1) with output of up to 30%.

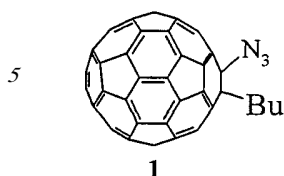
EFFECT: improved method.

1 tbl, 5 ex

RU 2 551 286 C 1

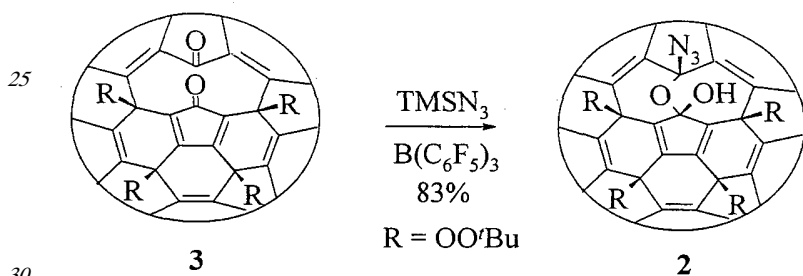
RU 2 551 286 C 1

Предлагаемое изобретение относится к области органического синтеза, а именно, к способу получения 1-азидо-2-бутил-1,2-дигидро(C_{60-I_h})[5,6]фуллерена формулы (1):



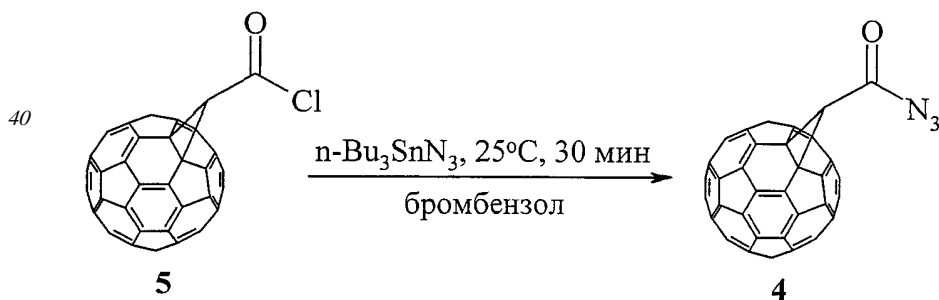
Производные фуллеренов с различными функциональными группами могут найти применение в качестве донорно-акцепторных систем, имитирующих фотосинтез, преобразующих солнечный свет в электрическую энергию, генерирующих активные формы кислорода, захватывающих радикалы (антиоксиданты), проявляющих полу- и сверхпроводящие свойства, а также ферромагнетизм (Романова И.П. «Электроноакцепторные моно- и бис-циклоаддукты фуллерена C_{60} . Синтез, структура и свойства» Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук. Казань, 2008 [1]).

Известен способ (Zhongping Jiang, Zuo Xiao, Gaihong Zhang, Liangbing Gan, Dian Wang, Wenxiong Zhang. *Tetrahedron Lett.*, 2010, 51, 415 [2]) получения стабильного при комнатной температуре в твердом состоянии фуллеренилазида (2) с выходом 83% реакцией $C_{60}(O_2)$ (OO^tBu)₄ (3) с азидотриметилсиланом в присутствии кислоты Льюиса в сухом хлористом метиле без доступа дневного света в течение 5 минут при комнатной температуре.



Известный способ не позволяет получать 1-азидо-2-бутил-1,2-дигидро (C_{60-I_h})[5,6] фуллерен формулы (1).

Известен способ (T. Tada, Y. Ishida, K. Saigo. *Org. Lett.*, 2005, 26, 5897 [3]) получения азидокарбонилметанофуллерена (4) с выходом ~84%, взаимодействием хлорацетилметанофуллерена (5) с трехкратным избытком азидотрибутилстанила при комнатной температуре в течение 30 минут в бромбензоле.



Известный способ не позволяет получать 1-азидо-2-бутил-1,2-дигидро(C_{60-I_h})[5,6] фуллерен формулы (1).

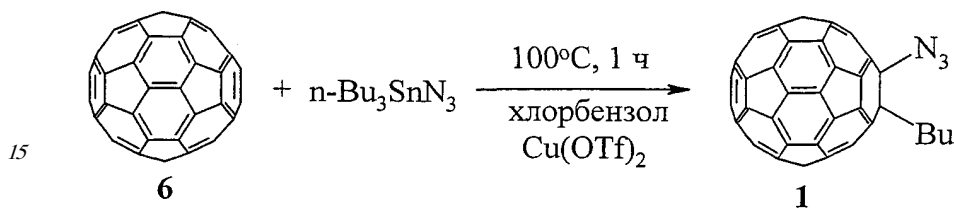
Таким образом, в литературе отсутствуют сведения, касающиеся синтеза 1-азидо-2-

бутил-1,2-дигидро(C_{60-I_h})[5,6]фуллерена (1).

Предлагается новый способ получения 1-азидо-2-бутил-1,2-дигидро(C_{60-I_h})[5,6]фуллерена (1).

5 Сущность способа заключается во взаимодействии фуллерена C_{60} (6) с трибутилоловоазидом ($n-Bu_3SnN_3$) в присутствии стехиометрического количества $Cu(OTf)_2$, взятыми в мольном соотношении $C_{60}:n-Bu_3SnN_3:Cu(OTf)_2=1:(1-5):(0.5-2)$, предпочтительно 1:2:1, в растворе сухого хлорбензола при $100^\circ C$, в аргоне в течение 1 ч. Получают 1-азидо-2-бутил-1,2-дигидро(C_{60-I_h})[5,6]фуллерен (1) с выходом $\sim 30\%$.

10 Реакция протекает по схеме:



20 $n-Bu_3SnN_3$ Берут с избытком по отношению к фуллерену C_{60} с целью повышения выхода целевого продукта (1). Снижение количества трибутилоловоазид по отношению к C_{60} нецелесообразно, так как приводит к уменьшению выхода (1).

1-Азидо-2-бутил-1,2-дигидро(C_{60-I_h})[5,6]фуллерен (1) образуется только с участием фуллерена[60], трибутилоловоазид $n-Bu_3SnN_3$ и $Cu(OTf)_2$.

25 Реакцию необходимо проводить при $100^\circ C$. Проведение реакции при комнатной температуре связано с низким выходом образующегося 1-азидо-2-бутил-1,2-дигидро(C_{60-I_h})[5,6]фуллерена (1).

Существенные отличия предлагаемого способа

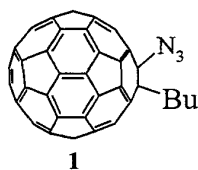
30 Предлагаемый способ базируется на использовании в качестве исходного реагента трибутилоловоазид. Предлагаемый способ в отличие от известных позволяет селективно получать 1-азидо-2-бутил-1,2-дигидро(C_{60-I_h})[5,6]фуллерен (1), синтез которого в литературе не описан.

Способ поясняется примерами.

35 В стеклянном двугорлом реакторе растворили 20 мг (0.0277 ммоль) C_{60} в 4 мл сухого хлорбензола, добавили при энергичном перемешивании раствор (0,0554 ммоль) Bu_3SnN_3 в 1 мл хлорбензола и 10 мг (0.0277 ммоль) $Cu(OTf)_2$. Реакционную массу нагревали до $100^\circ C$ при перемешивании в течение 1 ч. Все эксперименты проводили в токе сухого аргона. По истечении времени реакционную массу разлагали 5% раствором HCl, отделяли органический слой и пропускали его через небольшой слой силикагеля. 40 Продукт реакции 1 и фуллерен C_{60} разделяли с помощью полупрепаративной ВЭЖХ, элюент-толуол. В результате получили 1-азидо-2-бутил-1,2-дигидро(C_{60-I_h})[5,6] фуллерен (1) с выходом 30% в виде коричневого порошка.

Спектральные характеристики (1)

45



Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3:CS_2$ 1:5, 100.62 МГц): 155.94, 149.27, 148.43, 147.86, 146.78, 146.54, 146.39, 146.36, 145.75, 145.60, 145.41, 145.38, 145.36, 144.97, 144.68, 144.43, 143.19, 142.88, 142.75, 142.44, 142.40, 142.34, 142.02, 141.56, 141.48, 140.12, 139.72, 136.92, 134.78, 80.16, 65.72, 41.75, 33.04, 24.40, 14.82. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3:CS_2$ 1:5, 400.13 МГц): 3.56 (t, 2H, CH_2 , $J=7.6$ Гц), 2.51 (m, CH_2), 1.88 (m, CH_2), 1.29 (t, 3H, CH_3 , $J=7.6$ Гц). ИК-спектр (KBr), ν/cm^{-1} : 527, 553, 574, 747, 1035, 1227, 2090, 2854, 2866, 2924, 2953. УФ-спектр ($CHCl_3$), λ_{max}/nm : 257, 319, 430. Масс-спектр (MALDI TOF), найдено: m/z 777.067 [$M-N_3$]; $C_{64}H_9$;

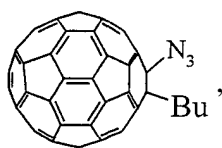
вычислено: $M=819.776$ m/z $C_{64}H_9$.

Другие примеры, подтверждающие способ, приведены в табл.1

Таблица 1			
№ п/п	Мольное соотношение $C_{60}:n-Bu_3SnN_3:Cu(OTf)_2$, ммоль	Время реакции, час	Выход целевого продукта (1), %
1	1:1:1	1	10
2	1:5:1	1	7
3	1:2:1	1	30
4	1:2:0.5	1	12
5	1:2:2	1	25

Реакции проводили при $100^\circ C$ в сухом хлорбензоле в атмосфере аргона, в присутствии стехиометрического количества $Cu(OTf)_2$.

Формула изобретения

Способ получения 1-азидо-2-бутил-1,2-дигидро($C_{60}-I_h$)[5,6]фуллерена формулы (1)

1

характеризующийся тем, что фуллерен C_{60} взаимодействует с трибутилоловоазидом ($n-Bu_3SnN_3$) в присутствии стехиометрического количества $Cu(OTf)_2$, взятыми в мольном соотношении $C_{60}:n-Bu_3SnN_3:Cu(OTf)_2=1:(1-5):(0.5-2)$, в растворе сухого хлорбензола при $100^\circ C$ в атмосфере аргона.