

新型硝基富勒烯衍生物的合成研究

彭汝芳¹, 金波¹, 舒远杰², 李鸿波¹, 楚士晋¹

(1. 西南科技大学材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010;

2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 利用 *N*-甲基甘氨酸、邻-硝基苯甲醛和 C_{60} 反应, 合成并分离出了含有硝基的新型富勒烯吡咯烷衍生物, 通过正交试验对其工艺条件进行了研究, 探讨了反应物剂量比、温度、时间和溶剂体积对产物产率的影响, 得到了合成产物的最佳工艺条件: 反应物剂量比为 1:3:6、温度为 55℃、反应时间为 12 h、溶剂甲苯体积为 40 mL, 此时产物产率可达到 53.5% (以消耗的 C_{60} 计)。

关键词: *N*-甲基甘氨酸; 邻-硝基苯甲醛; C_{60} ; 含能富勒烯

中图分类号: O621.25; O625.61

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)02-0041-02

Study on synthesis of a new nitrofullerene derivative

PENG Ru-fang¹, JIN Bo¹, SHU Yuan-jie², LI Hong-bo¹, CHU Shi-jin¹

(1. College of Material Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;

2. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: A new fullerene derivative containing energy-producing groups was prepared, and the reaction conditions affecting the yield were studied by the kroenecker method. The optimal reaction conditions with a 53.5% yield (based on consumed C_{60}) are: 1:3:6 of molar ratio of C_{60} , *o*-nitrobenzaldehyde and sarcosine, 55℃ of reaction temperature, 12 h of reaction time, 40 mL of toluene solvent.

Key words: *N*-methylglycine; *o*-nitrobenzaldehyde; C_{60} ; energetic fullerene

自 1990 年 Huffman 和 Kratschmer 等制备出克量级的 C_{60} 以来^[1], 许多的富勒烯衍生物被合成出来。迄今文献报道了很多制备 C_{60} 衍生物的化学方法^[2-11], 其中以 C_{60} 与含氮 1,3-偶极的 [2+3] 环加成反应报道最多^[8-13]。 C_{60} 本身可以作为固体火箭推进剂的添加剂^[12]。 C_{60} 碳笼被破坏时会释放出额外的张力能和结合能^[13], 如能在 C_{60} 分子中引入一些含能基团, 就可能取代石墨作为炸药中的钝感剂。但 C_{60} 不能直接发生取代反应, 不能用一般的硝化剂直接进行硝化制得较稳定的富勒烯硝基衍生物。目前已有文献报道的硝基富勒烯衍生物主要有三硝基苯基氮杂 C_{60} ^[14]、 C_{60} 硝基-羟基化合物^[15] 和对硝基苯基氮杂 C_{60} ^[16] 等, 它们引入硝基的含能富勒烯衍生物均为三元环结构, 经初步计算其热稳定性不是很好。笔者采用间接的方法, 利用 1,3-偶极环加成反应合成并分离出了一种新的含硝基富勒烯吡咯烷衍生物, 并对其合成工艺条件进行了研究, 用核磁共振和质谱等现代测试手段表征确定了其分子结构。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

C_{60} , 纯度 > 99%, 河南天安公司; 薄层层析硅胶 H, 分析纯, 青岛海洋化工有限公司; *N*-甲基甘氨酸, 分析纯, Acros; 邻硝基苯甲醛, 分析纯, Sigma 公司; 其他试剂均为分析纯和国产试剂。所有试剂使用前都经过重蒸处理。

UNICON UV-2102 PCS 型紫外可见分光光度计; 瑞士 Brucker BIFLEXIII MALDI-TOF 质谱仪; 美国 Nicolet 800 型红外光谱仪; 瑞士 Brucker AVANCE300 型核磁共振波谱仪。

1.2 产物的制备

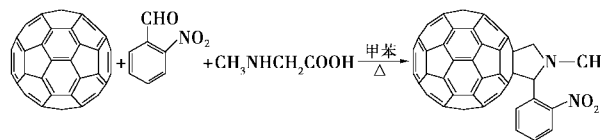


图1 一种新的 C_{60} 衍生物的合成

将 36.0 mg C_{60} (0.05 mmol) 溶于 40 mL 甲苯中,

收稿日期: 2005-11-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (10576026); 四川省科技厅重点攻关项目纳米专项 (03GG009-025); 中国工程物理研究院化工材料研究所协作项目 (212032085)

作者简介: 彭汝芳 (1967-), 女, 博士生, 副教授, 主要从事有机合成与分析的研究, prf67092@163.com。

按计量比加入一定量的 *N*-甲基甘氨酸和邻-硝基苯甲醛,恒温油浴加热磁力搅拌反应若干小时后(反应式见图1),将反应液减压旋转蒸发去除溶剂,残余物用 CS_2 溶解后用硅胶柱分离,先用 CS_2 作为淋洗剂洗下未反应的 C_{60} 紫色带,然后用甲苯洗下棕色带产物。将所得产物溶液旋干,用少量石油醚进行除杂,真空干燥 10 h,得黑褐色固体即为产物。

2 结果与讨论

2.1 正交试验结果

用正交试验法设计实验方案,选择反应物摩尔比、反应温度、反应时间、反应溶剂体积 4 个因素 5 个水平对产物的合成做了正交试验,得到结果为:在反应物计量比 $n(\text{C}_{60}):n(\text{邻-硝基苯甲醛}):n(\text{N-甲基甘氨酸})$ 为 1:3:6、反应温度为 55℃、反应时间 12 h 和溶剂甲苯体积为 40 mL 时为反应的最佳条件,此时产物的产率可达到 53.5%。影响反应因素的主次关系为:反应时间 > 反应温度 > 反应物的摩尔比 > 溶剂体积。

2.2 产物结构表征

在傅里叶变换红外光谱(FT-IR)中(KBr 压片),在 526.4、574.3、1 178.6、1 427.4 cm^{-1} 处吸收峰为 C_{60} 特征吸收峰;在 745.9、766.4 cm^{-1} 处为含有 2 个邻接氢的芳烃 C—H 面外弯曲振动产生的吸收峰;在 1 332.4、1 512.9 cm^{-1} 处分别为芳香族硝基化合物中 $\text{N}=\text{O}$ 的 ν_s 和 ν_{as} 产生的吸收峰;另外在 2 783.9、2 847.9、2 944.2 cm^{-1} 处吸收峰为 C—H 的伸缩振动峰。

在紫外-可见光谱(UV-Vis)谱图中,除了在 256、326、400 nm 有 3 个 C_{60} 骨架吸收峰外,在 431 nm (w)处还有吸收,为 C_{60} [6,6] 单加成产物的特征吸收峰。

在核磁共振氢谱(^1H -NMR)谱图(CDCl_3 , 300 MHz)中,产物中苯环上的 4 个 H 由于其相互之间的耦合,吸收峰分别出现在 8.46(3C, 四峰), 7.87(6C, 四峰), 7.72(5C, 三峰), 7.49(4C, 四峰);吡咯环上— CH_2 —的 2 个 H 的化学位移互不相同,分别在 $\delta = 4.95$ 、4.34 出现双峰,耦合常数 $J = 9.43$ Hz,位于同碳耦合范围之内;吡咯环上与苯环相连的—CH 上的 H 出现在 $\delta = 5.76$, 单峰。显然位于吡咯环上的 H 比普通五元环上的 H 的化学位移要大得多,这是由于 C_{60} 和带 2 个硝基的苯环的强吸电子作用及 C_{60} 的环电流所致。另外与吡咯环上 N 相连的— CH_3 上的 H 的化学位移 $\delta = 2.76$, 单峰,大于普通烷烃上的

CH_3 的 δ 值,这是由于 N 的吸电子诱导效应,使甲基碳上的电子云密度降低,共振吸收向低场位移,导致 δ 值增大。

在质谱(MS)显示了产物的分子离子峰 m/z 898.1(100%, M^+ , $\text{C}_{69}\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_{10}$)和碎片 C_{60} 的峰 m/z 720.1。

(本工作得到中国科学技术大学王官武教授的指导以及该校化学系测试中心柯玉萍、胡万群老师和中国工程物理研究院化工材料研究所测试中心的王晓川、刘学涌、王林、徐瑞娟等老师的支持,在此致谢。)

参考文献

- [1] Kratschmer W, Lamb L D, Fostiropoulos K, *et al.* Solid C_{60} : the new form of carbon[J]. *Nature*, 1990, 347: 354–358.
- [2] Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Eklund P C. *Science of fullerenes and carbon nanotubes*[M]. San Diego: Academic Press, 1996.
- [3] Taylor R, Walton, D R M. The chemistry of fullerenes[J]. *Nature*, 1993, 363: 685–693.
- [4] Thilgen C, Diederich F. Covalent fullerene chemistry[J]. *Science*, 1996, 271: 317–323.
- [5] Hon M L, Marilyn M O, Erick L, *et al.* Crystallographic characterization and structural analysis of the first organic functionalization product of the endohedral fullerene $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{60}$ [J]. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 3494–3495.
- [6] Yosuke N, Nobutoshi T, Tatsuya N, *et al.* First isolation and characterization of eight regioisomers for [60] fullerene-benzene bisadducts[J]. *Org Lett*, 2001, 3(8): 1193–1196.
- [7] Amaury A, Estael O, Yamila V, *et al.* Theoretical study of the highly diastereoselective 1,3-dipolar cycloaddition of 1,4-dihydropyridine-containing azomethine ylides to [60] fullerene[J]. *J Org Chem*, 2005, 70(8): 3256–3262.
- [8] Zhang T H, Wang G W, Lu P, *et al.* Solvent-free reactions of C_{60} with active methylene compounds either with or without carbon tetrabromide in the presence of bases under high-speed vibration milling conditions[J]. *Org Biomol Chem*, 2004, 2: 1698–1702.
- [9] Wang G W, Zhang T H, Hao E H, *et al.* Solvent-free reactions of fullerenes with *N*-alkylglycines with and without aldehydes under high-speed vibration milling[J]. *Tetrahedron*, 2003, 59: 55–60.
- [10] Tao G, James K W, Marye A F. Electrochemical charging of a fullerene-functionalized self-assembled monolayer on Au(111)[J]. *J Org Chem*, 2004, 69: 4075–4080.
- [11] David G R, Tomás T, Dirk M, *et al.* Subphthalocyanines: tuneable molecular scaffolds for intramolecular electron and energy transfer processes[J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 6301–6313.
- [12] 李疏芬, 高帆, 赵凤超, 等. 富勒烯在 RDX-CMDB 推进剂中的催化机理[J]. 推进技术, 2000, 21(3): 75–78.
- [13] 王乃兴. Fullerene[60] 功能材料的潜在应用前景[J]. 新材料产业, 2003, 112(3): 23–25.
- [14] 王乃兴, 李纪生. 苦基氮杂 C_{60} 衍生物的合成研究[J]. 含能材料, 1996, 4(1): 6–9.
- [15] 张云怀, 欧忠文, 李兵, 等. C_{60} 硝基-羟基化合物的合成研究[J]. 重庆大学学报, 1998, 21(3): 127–130.
- [16] 王乃兴, 李纪生. 硝基苯类 C_{60} 衍生物的合成研究[J]. 科学通报, 1995, 40(15): 1381–1382. ■