

C₆₀ 氢胺化反应及其在制备含 C₆₀ 功能材料中的应用

刘绪峰* 程珍贤

(湖北大学化学与化工学院有机功能分子合成与应用省部共建实验室 武汉 430062)

摘要 C₆₀与胺类化合物的反应是C₆₀衍生化的重要方法。本文介绍了C₆₀氢胺化反应的一般规律和特点,对C₆₀氢胺化反应在制备含C₆₀高分子功能材料、含C₆₀自组装单分子膜(SAM)、含C₆₀有机/无机纳米材料和C₆₀生物功能材料等方面应用的研究进展作了综述。

关键词 C₆₀, 氢胺化反应, C₆₀功能材料

中图分类号: O625

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2011)12-1343-11

DOI: 10.3724/SP.J.1095.2011.00004

C₆₀与胺类反应是富勒烯化学最早研究的反应之一^[1]。各种类型的胺包括伯胺、仲胺和叔胺均能与C₆₀反应,反应的过程、反应的产物因胺的类型及反应条件的不同而不同:脂肪叔胺与C₆₀反应形成吡咯烷类富勒烯衍生物(pyrrolidinofullerenes)(图1A),光和O₂是反应所必需的,C₆₀作为光敏剂促进了单线态氧(¹O₂)的形成,反应为有¹O₂参与的自由基历程^[2-3]。叔芳胺与C₆₀反应除形成吡咯烷类衍生物,还有另2种加成物生成,叔胺芳环上的给电子基有利于反应的进行^[4]。

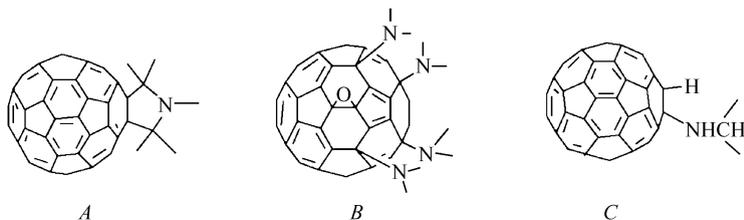


图1 富勒烯吡咯烷^[4](A)、四胺基富勒烯环氧化物^[5](B)和氢胺化富勒烯^[4-5](C)的结构

Fig. 1 Illustration of pyrrolidinofullerenes^[4](A), (tetra(amino) fullerene) epoxide^[5](B) and hydroaminaton fullerenes^[4-5](C)

脂肪仲胺在光化学及有氧条件下与C₆₀反应,区位选择性地生成四胺基富勒烯环氧化物((tetra(amino) fullerene) epoxide)(图1B)^[5]。胺的结构对反应有较大的影响,环状仲胺(morpholine, piperazine)的反应效果比非环仲胺要好。Schick等^[6]首先研究了morpholine与C₆₀的反应,得到3种加成产物,其中一种为四胺基富勒烯环氧化物(tetrakismorpholine[60] fullerene epoxide)。C₆₀与N-substituted piperazines反应,当N-取代基为吸电子基(如2-pyridyl, 2-pyrindinayl)时,反应表现出更好的区位选择性,并主要生成四胺基富勒烯环氧化物(C₆₀(N-(2-pyridyl) piperazine)₄O)^[7],它与酸(CF₃COOH, HCl)作用,形成高度水溶性的铵盐。上述C₆₀与脂肪仲胺的光化学加成与氧化反应,反应机理相当复杂,可能涉及光诱导下的单电子从胺到C₆₀转移、自由基离子对、两性离子(zwitterions)及其氧化等多个步骤^[7],也可能涉及胺自由基阳离子对C₆₀的加成、C₆₀基碳正离子的形成等^[4-5]。

若控制反应体系严格无O₂,C₆₀与伯胺或仲胺的反应,一般均生成氢胺化产物(图1C),这类反应很难停留在单加成阶段,产物为加成度不等的混合物。

总之,C₆₀的胺化可以是热化学反应,也可以是光化学反应,反应体系中氧的存在对反应的过程及产

物的形成也有很大的影响,是一类较复杂的反应。本文重点介绍 C_{60} 与胺(伯胺或仲胺)在无氧条件下的氢胺化反应,并对这类反应在制备含 C_{60} 功能材料中的应用进行综述。

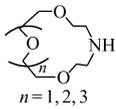
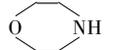
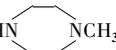
1 C_{60} 氢胺化反应

C_{60} 与伯胺或仲胺在无氧条件下反应形成加成度不等的氢胺化产物,反应时 C_{60} 的 π 键断裂,与胺分子的 N—H 结合,区位选择性地 1,2-或 1,4-加成(见表 1)。

表 1 C_{60} 与伯或仲胺的氢胺化反应

Table 1 Hydroamination of C_{60} with primary or secondary amines

$C_{60} + xRNH_2 \longrightarrow \left(C_{60} \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{NHR} \end{array} \right)_x$


Amine	Product(x^*)	Conditions	Equiv. (Amine)	Ref.
CH_3NH_2	1 ($x = 1, 2, 6, 14$)	toluene/rt.	excess	[8]
$(CH_3)_2NH$	2 ($x = 1, 2, 6$)	toluene/rt.	1.0	[8]
$(C_2H_5)_2NH$	3 ($x = 10 \sim 13$)	toluene/rt., 24 h	excess	[9]
$n-C_3H_7NH_2$	4 ($x = 12$)	toluene/rt., 24 h	excess	[10-11]
$n-C_4H_9NH_2$	5 ($x = 1$)	toluene/reflux, 30 h	2.0	[8]
$n-C_{12}H_{25}NH_2$	6 ($x = 5$)	toluene/rt., 24 h	excess	[10-11]
$HOOC(CH_2)_2NH_2$	7 ($x = 1, 5, 9$)	toluene-EtOH- H_2O /rt., 5 d	excess	[12]
$HOOC(CH_2)_5NH_2$	8 ($x = 5$)	toluene-EtOH- H_2O /rt., 5 d	excess	[13]
$HO_3S(CH_2)_2NH_2$	9 ($x = 4$)	toluene-EtOH- H_2O /reflux, 24 h	excess	[13]
	10 ($x = 1$) 1,2-addition and 1,4-addition	toluene/reflux, 48 h	1.0	[14]
$n = 1, 2, 3$				
	11 ($x = 6$)	morpholine/rt., 2 d	excess	[1]
	12 ($x = 9$)	chlorobenzene/rt., 72 h, N_2	excess	[15]
$C_6H_5CH_2NH_2$	13 ($x = 2$)	DCB-DMSO(5:1)/rt., 2 d	3.0	[16]

* The maximal number of amine addition.

由表 1 可见, C_{60} 与适量的胺反应, 可得到加成度较小的产物(化合物 **2** 和 **5**), 当 C_{60} 与过量的胺如甲胺(CH_3NH_2)、二乙胺($(CH_3)_2NH$)、正丙胺($n-C_3H_7NH_2$)反应, 产物的加成度可分别达到 14(化合物 **1**)、13(化合物 **3**)和 12(化合物 **4**), 表明 C_{60} 氢胺化反应有明显的多加成倾向。 C_{60} 与过量的 morpholine 或 $NH_2(CH_2)_2SO_3H$ 反应, 其最高加成度为 6(化合物 **11**)和 4(化合物 **9**), 加成产物(化合物 **11** 和 **9**)不溶于反应介质, 在反应进行时从反应体系中沉淀析出, 因而难以象化合物 **1**、**3** 和 **4** 那样形成更高加成度的产物。 C_{60} 与具有较大体积的氮杂冠醚加成, 受冠醚空间效应的影响, 反应有部分 1,4-加成产物形成(化合物 **10**), 大的氮杂冠醚基团也使产物停留于单加成阶段^[14], 氢胺化反应的速率随冠环的增大而减小。 C_{60} 与 β -丙氨酸反应, 在摩尔比 $n(C_{60}):n(\beta\text{-丙氨酸})$ 为 3:1、6:1 和 180:1 时, 可分别得到加成度为 1、5 和 9 的加成产物(化合物 **7**)。 C_{60} 与具有长碳氢链的 6-氨基己酸反应, 即便 6-氨基己酸大量过量, 所得主产物的加成度也只有 5(化合物 **8**), 这可能是由于长的碳氢链对 C_{60} 的包缠而形成的立体阻碍影响了它的进一步加成^[13], C_{60} 与同样过量的正丙胺($NH_2(CH_2)_2CH_3$)和正十二胺($NH_2(CH_2)_{11}CH_3$)反应所得主产物的加成度分别为 12(化合物 **4**)和 5(化合物 **6**), 其加成度大小差异也说明碳链愈长, 产物的加成度会愈小^[11]。 综上所述, C_{60} 氢胺化反应易于多加成, 反应的加成度也受多种因素的影响, 加成基团的性质(空间体积、极性的大小)、加成产物的溶解性、反应条件(反应物浓度、反应物配比)等均可以作为调控产物加成度的因素。

C_{60} 氢胺化反应的机理^[17], 一般认为 C_{60} 与胺之间先发生单电子转移(SET), 电子从胺转移到 C_{60} , 形成 C_{60}^- 阴离子自由基和胺阳离子自由基 R_2HN^+ , 接着自由基 C_{60}^- 和 R_2HN^+ 之间偶合形成两性离子

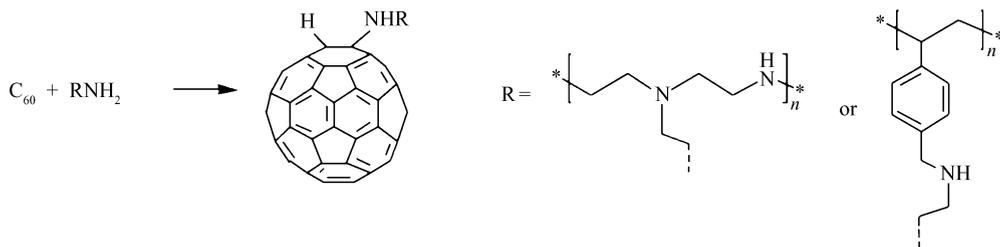
(zwitterions) R₂HN⁺-C₆₀⁻, 质子在两性离子 R₂HN⁺-C₆₀⁻ 内转移, 即从胺转移到 C₆₀, 形成稳定的加成产物 (Path a)。另一种可能是首先发生质子转移, 从胺阳离子自由基 R₂HN⁺ 到 C₆₀ 阴离子自由基 C₆₀⁻, 形成一对中性自由基 (HC₆₀[·] 和 R₂N[·]), 二者自由基结合形成稳定的加成产物 (Path b)。

C₆₀ 分子拥有多个反应的活性部位 (C₆₀ 三维分子结构上均匀分布着 30 个 π 键), 其氢胺化加成可反复在 C₆₀ 分子上发生, 反应的加成度受加成基团的性质、加成产物的溶解性、反应的条件等多种因素的影响, 有它的不确定性。同时, 多个加成基团在 C₆₀ 分子活性部位上的分配, 加成产物的区位选择性如何也难以控制, 因此 C₆₀ 分子氢胺化到目前尚未得到结构明确的加成产物。尽管如此, 作为 C₆₀ 化学修饰的一种方法, 氢胺化反应提供了将 C₆₀ 引入其它功能材料的重要手段。

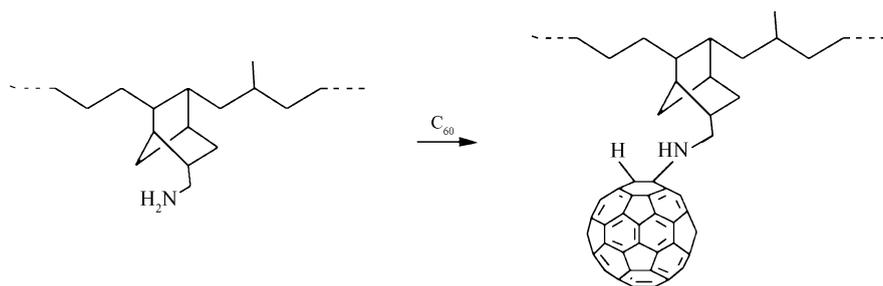
2 C₆₀ 胺化反应的应用

2.1 制备含 C₆₀ 高分子功能材料

主链上“挂”有氨基的聚合物, 利用氨基与 C₆₀ 的胺化反应, 可将 C₆₀ 引入聚合物分子中, 由于反应条件温和, 因而也是合成含 C₆₀ 高分子材料的有效方法。Geckeler 等^[18] 曾在室温下, 通过 C₆₀ 与聚合物的胺化反应, 制得含 C₆₀ 接枝聚合物, 其反应原理如 Scheme 1 和 Scheme 2 所示。



Scheme 1 Covalent binding of C₆₀ to an amino polymer^[18]



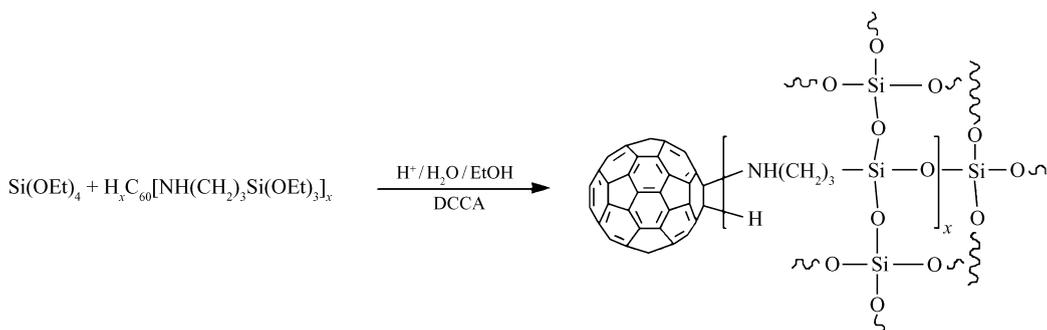
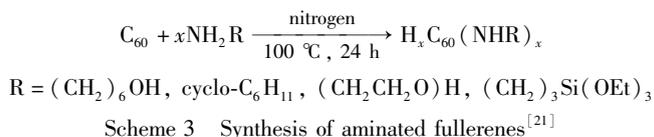
Scheme 2 Preparation of a [60]fullerene grafted polymer using amine functionalized ethylene propylene terpolymer (EPDM-amine)^[18]

Delpeux^[19] 将 C₆₀ 与含末端胺基的线形聚醚 [O-(2-aminopropyl)-O'-(2-methoxyethyl)-polyoxypropylene (CH₃OPOP_{NH}₂) 和 O-(2-aminoethyl)-O'-(2-methoxyethyl)-polyoxyethylene (CH₃OPOENH₂)] 反应, 利用末端胺基对 C₆₀ 的多加成作用, 制备了以 C₆₀ 为核的星形聚合物, 控制 C₆₀ 与聚醚的摩尔比可得到不同加成度的产物, 产物的水溶性也因加成度的不同而不同。

Voigt 等^[20] 将高分子电解质 N-乙基烯基甲酰胺-乙酰胺共聚物 (PVFA-co-PVAm) 从水溶液吸附到无机氧化物 (SiO₂/TiO₂) 粒子上, 在甲苯中, 利用无机粒子上的 PVFA-co-PVAm 所含的伯胺基与 C₆₀ 的胺化反应, 制成 C₆₀-(PVFA-co-PVAm)-SiO₂/TiO₂ 无机氧化物杂合粒子。研究^[20] 发现, 接入的 C₆₀ 对整个杂合粒子的表面电荷密度及 Brønsted 酸碱性质有很大的影响。

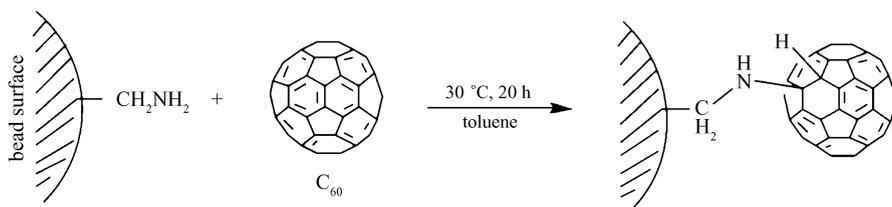
Peng 等^[21] 利用 C₆₀ 与 6-氨基-1-己醇、2-(2-氨基乙氧基)乙醇和 3-氨基丙基三乙氧基硅烷的胺化反应, 分别制得 3 种氢化的 C₆₀ 衍生物 (Scheme 3)。将这些衍生物溶于原硅酸四乙酯的水-乙醇溶液, 加入干燥控制添加剂 (drying-control chemical additives, DCCAs), 通过共混、溶胶-凝胶等过程, 氢化的 C₆₀ 衍生物进入硅胶网格中, 形成大小约 60 nm 含 C₆₀ 的玻璃态整体塑料制品 (Scheme 4), 电子吸收光谱测试表明 C₆₀ 在硅胶网格中以纳米团簇存在。上述制品具有热学及光学稳定性, 能长时间耐受强大的激光脉冲

(532 nm), 而不丧失其光限幅性能, 这一结果使 C_{60} 衍生物作为新技术材料在激光光学系统等高科技领域具有潜在的应用前景。



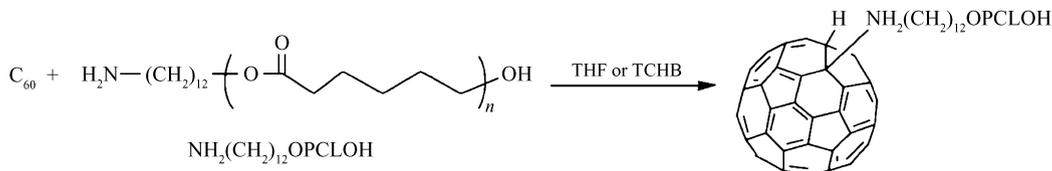
Scheme 4 Preparation of C_{60} -containing glasses by sol-gel reaction of TEOS with $H_xC_{60}[NH(CH_2)_3Si(OCH_2CH_3)_3]_x$ ^[21]

Jensen 等^[22]曾制备了一种含 C_{60} 的聚合物材料, 他们将 C_{60} 溶于甲苯, 并加入氨基甲基化苯乙烯-二乙烯基苯聚合物颗粒, 混合搅拌 20 h, C_{60} 与聚合物上的氨基反应并化学键合在聚合物的表面 (Scheme 5)。由于 C_{60} 光敏化特性, 能使 O_2 分子变为活性高的单线态氧 (1O_2), 因此, 该聚合物材料可用作非均相催化剂, 对有单线态氧 (1O_2) 形成和参与的反应, 如 Ene 反应、Diels-Alder 反应等有很好的催化作用。



Scheme 5 Preparation of C_{60} -coated beads by reaction of C_{60} with aminomethylated poly(styrene-co-divinylbenzene) beads^[22]

Stoilova 等^[23]利用的胺化反应, 将末端含氨基的聚酯 (聚 ϵ -己内酯) 或聚醚 (amino end-capped polyesters) 引入到 C_{60} 上, 制备了以 C_{60} 为核心的星形高聚物 ($H_xC_{60}(NHPCl_n)_x$, $H_xC_{60}(NHPEG_n)_x$) (Scheme 6)。在光照下, 这些 C_{60} 衍生物可产生大量的单线态氧, 具有较强的光敏活性, 并有望用于癌症的光动力学治疗及耐药病原体的防治。

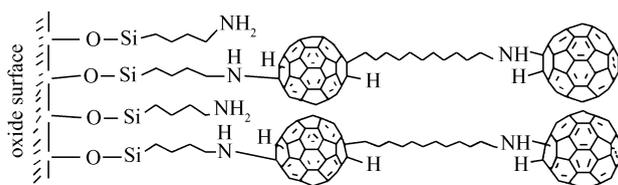


Scheme 6 Coupling of amino-terminated PCL to C_{60} ^[23]

2.2 制备含 C_{60} 单分子膜 (SAM)

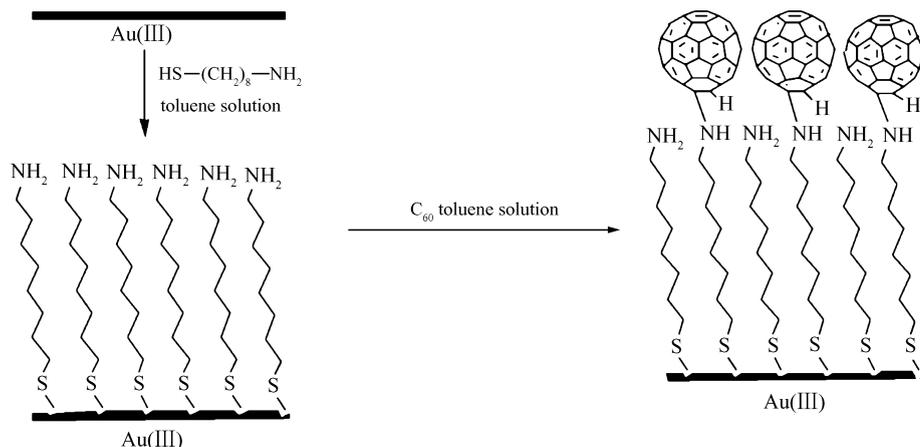
Bae 等^[24]在 1-胺基十二二甲基甲氧基硅烷 ((MeO)Si(CH₃)₂(CH₂)₄NH₂) (ABS) 修饰的硅氧化物表面 (Cab-O-Sil) 制得 C_{60} -十二烷基二胺 (diaminododecane) (C_{60} -DAD) 自组装多层膜 (图 2), 所利用的就是 C_{60} 与伯胺的氢胺化反应。 C_{60} -DAD 的自组装层的形成很大程度上依赖于 ABS- C_{60} 在硅氧化物表面 (Cab-O-Sil) 形成的单分子层的密度。

Choi 等^[25]利用胺化反应, 借助 C_{60} 的桥接作用, 实现了 zeolite 晶体在玻璃基底上的自组装。具体过

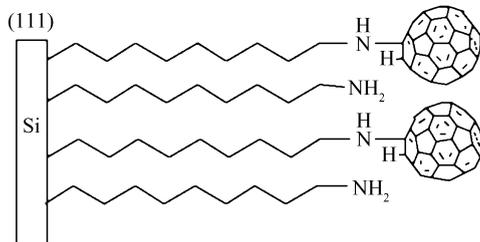
图 2 ABS 修饰的硅氧化物表面上的 C₆₀-DAD 多层膜^[24]Fig. 2 Multilayer films of C₆₀-DAD on ABS-modified surface^[24]

程如下:3-氨基丙基化学键合在玻璃基底上,形成末端为—NH₂的 SAMs, C₆₀与—NH₂通过胺化反应连接到玻璃基底上,选择一种晶体(Cubic zeolite),将它用3-氨基丙基三乙氧基硅烷处理,使3-氨基丙基三乙氧基硅烷化学键合在其外表面。在沸腾的甲苯中,经处理过的晶体 zeolite 与上述 C₆₀-玻璃基底充分混合,晶体 zeolite 便在 C₆₀-玻璃基底上自组装形成稳定的单分子层。研究表明,zeolite 晶体在玻璃基板上的自组装主要借助于二者之间的 propylamine-C₆₀-propylamine 的共价结合。

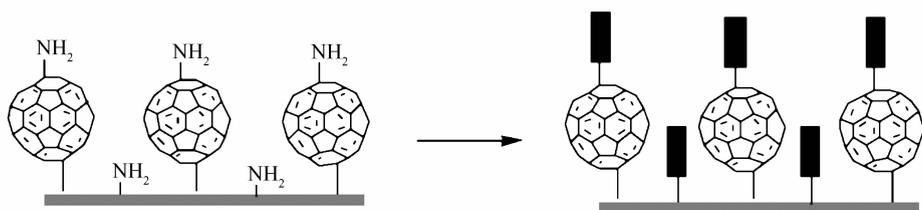
利用巯基对 Au 表面的亲和性,将 8-氨基-1-辛硫醇在 Au 表面化学吸附并自装成单分子膜(SAM),膜上的活性胺基继续在固/液界面与 C₆₀分子发生胺加成反应(Scheme 7)。Rashmi 等^[26]通过这两步反应将 C₆₀分子引入 Au 的表面。

Scheme 7 Synthesis of fullerene-terminated SAMs^[26]

11-氨基-1-十一碳烯与 Si(111)基底发生化学键合并规整排列,形成末端为—NH₂的自组装单分子膜(SAMs),Zhang 等^[27]进一步利用胺基与 C₆₀分子的加成反应,制备了化学键连接的 C₆₀-SAMs(图 3),该 C₆₀自组装膜有望作为太阳能转换、生物传感、催化剂、分子电子学等领域分子器件研究的原型。

图 3 C₆₀附着于 11-氨基-1-十一碳烯覆盖的 Si(111) 基板上^[27]Fig. 3 C₆₀ attached to an 11-amino-1-undecene-covered over Si(111) substrate^[27]

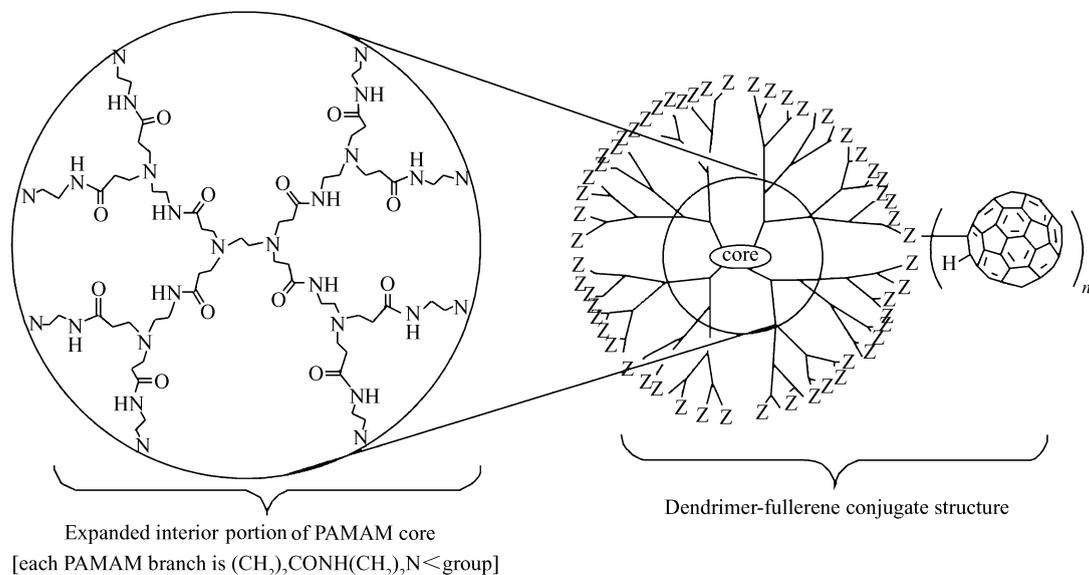
Wang 等^[28]利用氨与 C₆₀的加成反应,同时与功能化单壁碳纳米管(SWNTs)的酰胺化反应,将 C₆₀与 SWNTs 连接(C₆₀-SWNTs),进一步通过化学键合将 C₆₀-SWNTs 接枝在以 ITO 为基底的烷基硅烷自组装单分子膜的表面,从而制得一种均一的 ITO-C₆₀-SWNTs 薄膜(Scheme 8),该材料可望用于未来电化学和光学活性的纳米器件的研究。

Scheme 8 C_{60} and SWNTs grafted onto an alkylsilane self-assembled monolayer on ITO substrate^[28]

2.3 制备含 C_{60} 纳米粒子材料

Deng 等^[29]利用 C_{60} 分子与 Au 纳米粒子外围分布的胺偶联,制备了 C_{60} -Au 纳米粒子 (Fullerene (C_{60})-tethered gold nanoparticles)。所得到的纳米粒子具有独特的光学和电化学性质,研究发现, C_{60} -Au 纳米粒子中的 C_{60} 部分的荧光发射效率显著增强,同时当 C_{60} 被电化学还原时,粒子的有效电容急剧增加。利用 C_{60} 对 Au 纳米粒子表面含胺部分的胺化反应,Deng 还实现了 C_{60} -Au 粒子的多层组装。

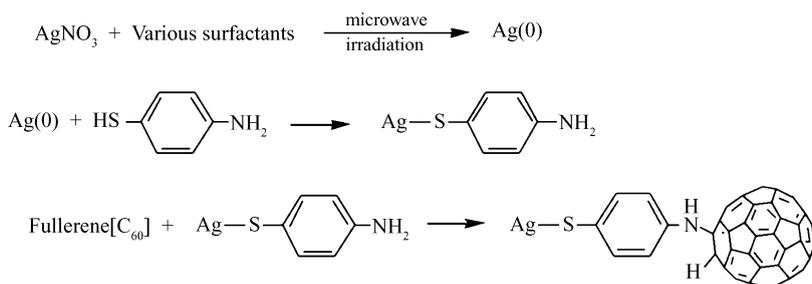
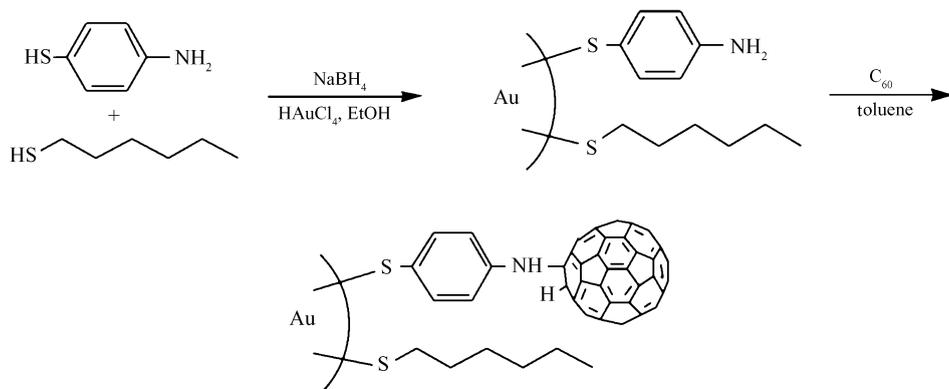
Jensen 等^[30]用含胺端基的 PAMAM 树状分子 (PAMAM G4) 与过量的 C_{60} 反应,制得 PAMAM- C_{60} 纳米结合物,结构分析表明,每一个 PAMAM 核外围连接有大约 30 个 C_{60} (图 4)。由于 C_{60} 具有能促使单线态氧 (1O_2) 产生的光敏化特性,因此该纳米结合物 (PAMAM- C_{60} conjugate) 可用于某些光致氧化反应的催化剂,例如,苯甲硫醚的感光氧化。进一步的研究发现,PAMAM- C_{60} 纳米结合物对水溶液中光致氧化反应的催化作用更强,可能是由于疏水性的反应物分子扩散到 PAMAM 树型分子的空腔中,形成了纳米反应器效应的缘故。

图 4 Fullerene-shell dendrimer-core 纳米结合物结构^[30]Fig. 4 Structural illustration of the fullerene-shell dendrimer-core nanoconjugates^[30]

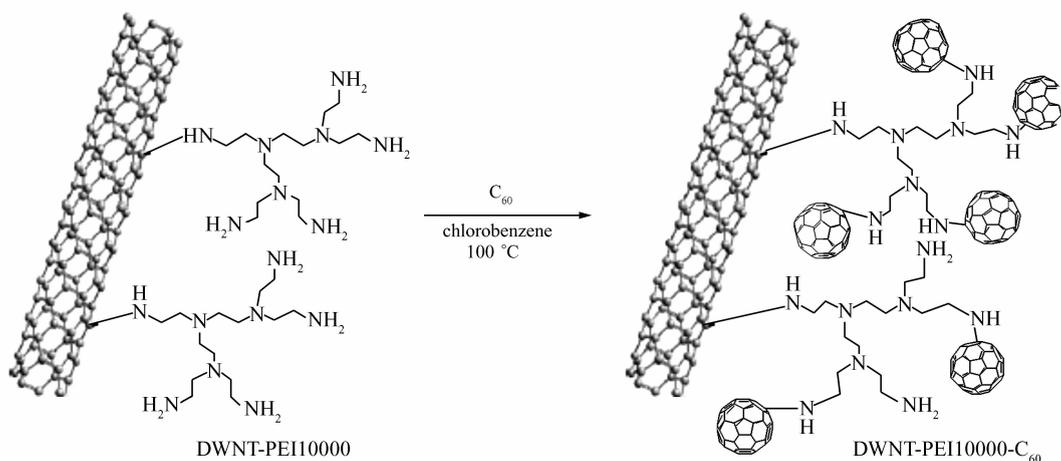
Jeong^[31]利用 C_{60} 的胺化反应将 C_{60} 引入到过渡金属纳米粒子上。先用硝酸银 ($AgNO_3$) 与 1% 聚山梨醇酯 (非离子表面活性剂) 的水溶液在微波辐射下制备含银纳米粒子,该纳米粒子可有效分散到水中,并与水溶液中的 4-氨基苯硫酚反应得到相应的氨基苯硫酚银纳米粒子,向该纳米粒子溶液中加入 C_{60} 的甲苯溶液,借助氨与 C_{60} 的胺化反应,最后制得 C_{60} -4-氨基苯硫酚银纳米粒子 (Scheme 9)。

Geng 等^[32]用类似的方法制备含 C_{60} 的金纳米粒子 (C_{60} -GNPs)。金盐 ($HAuCl_4$) 用硼氢化钠 ($NaBH_4$) 还原制备金纳米粒子,4-氨基苯硫酚或己硫醇借助 Au-S 键引入到金纳米粒子表面,金纳米粒子外围的氨基与 C_{60} 分子氢胺化反应制得 C_{60} -金纳米粒子 (Scheme 10)。由于这类 C_{60} 金纳米粒子材料独特的化学结构及电学性质,可望在光学、纳米电子及纳米、纳米生物技术等领域得到充分应用。

Liao 等^[33]利用和碳纳米管与聚乙烯亚胺 (Polyethylenimine) 的氢胺化反应,将 C_{60} 与碳纳米管化学键合,制备双壁碳 C_{60} -纳米管杂合物 (Scheme 11)。该杂合物融合了 C_{60} 和碳纳米管非线性光学特性,其

Scheme 9 Preparation of fullerene[60]-4-aminothiophenoxide silver nanoparticles^[31]Scheme 10 Experimental procedures for anchoring C₆₀ onto GNPs^[32]

光限幅效果优于碳纳米管和 C₆₀ 大约 80%, 其作用机理应为非线性散射, 碳纳米管(SWNTs)和 C₆₀ 之间的电荷转移对其光限幅特性起了重要的作用。

Scheme 11 Synthesis of DWNT-PEI10000-C₆₀^[33]

2.4 制备含 C₆₀ 生物功能材料

含极性基团的胺类化合物(如氨基酸)与 C₆₀ 的氢胺化加成是制备水溶性 C₆₀ 衍生物的有效方法。近年来文献报道了这类水溶性 C₆₀ 衍生物, 如: C₆₀-丙氨酸衍生物 C₆₀(NH(CH₂)₂COOH)_nH_n (n = 1, 5, 9)^[12]、C₆₀-氨基己酸 C₆₀(NH(CH₂)₅COOH)₅H₅^[13]、C₆₀-氨基乙磺酸 C₆₀(NHCH₂CH₂SO₃H)₄H₄^[13]、C₆₀-精氨酸 Arginine 衍生物 C₆₀[HNC(NH)NH-(CH₂)₃CH(NH₂)COOH]₈H₈^[34]、C₆₀-胱氨酸衍生物 cystine C₆₀ derivative C₆₀[HNCH(COOH)CH₂SSCH₂CH(NH₂)COOH]₅H₅^[35-36]、C₆₀-甲硫胺酸衍生物^[37](图 5)。尽管它们有较大的加成度, 但由于在结构上有与 C₆₀ 直接键连的供电子 NH 基, 因而也能有效清除活性氧自由基^[38], 对神经细胞的凋亡或损伤具有良好的保护和修复作用^[35-37]。在抗氧化等医药应用方面,

这类水溶性 C_{60} 衍生物具有潜在的应用前景。

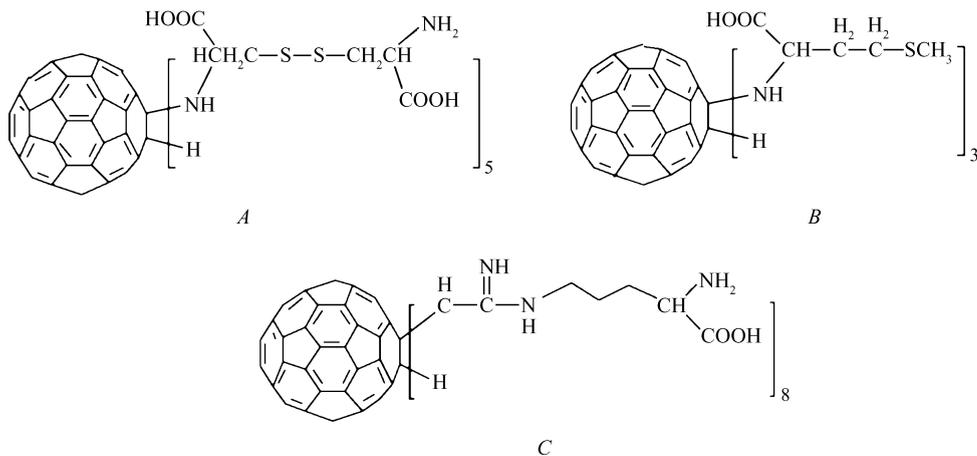


图 5 C_{60} -胍氨酸(A)、 C_{60} -甲硫氨酸(B)和 C_{60} -精氨酸(C)衍生物的结构^[35-37]

Fig. 5 Structures of C_{60} -arginine(A), C_{60} -methionine(B) and C_{60} -cystine derivative(C)^[35-37]

最近, Allen 等^[39]将 C_{60} 分别与过量的己二胺(hexamethylenediamines)、十二烷二胺(dodecamethylenediamines)、4-氨基-2,2',6,6'-四甲基哌啶(4-amino-2,2',6,6'-tetramethylpiperidine)在甲苯中室温搅拌,分离得到平均加成度为 3 的氢胺化产物(图 6)。这些 C_{60} 氢胺化产物具有较好的抗氧化和自由基清除活性,其自由基清除能力超过未衍生化的 C_{60} 。有较大空间位阻的 C_{60} -哌啶共轭物其抗氧化能力也得到增强,因为由哌啶基产生的硝酰基中间体也提供了自由基清除能力。这些 C_{60} -胺共轭物有希望作为广谱性的抗氧化自由基清除剂而被应用。

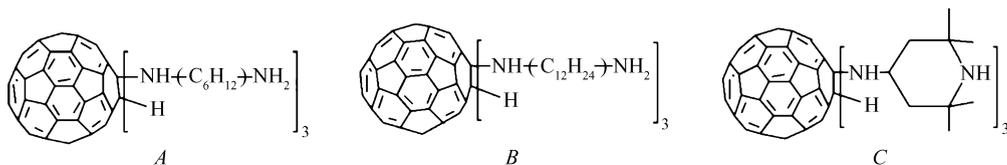
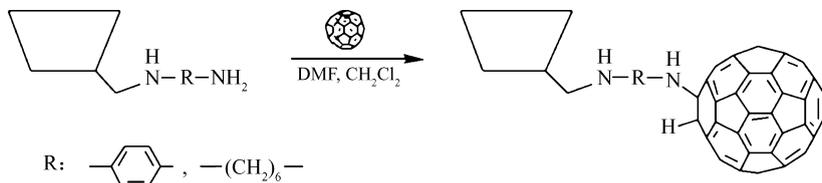


图 6 C_{60} -己二胺(A)、 C_{60} -十二胺(B)、 C_{60} -2,2',6,6'-四甲基哌啶(C)衍生物的结构^[39]

Fig. 6 Structures of C_{60} -hexa-methylenediamines(A), C_{60} -dodeca-methylenediamines(B) and C_{60} -amino-2,2',6,6'-tetra-methylpiperidine(C)^[39]

Samal 等^[40]也利用 C_{60} 的胺化反应,将 C_{60} 分子与天然分子环糊精相拼合,得到水溶性的 C_{60} -环糊精衍生物(Scheme 12)。进一步研究表明,该衍生物具有自由基清除、裂解 DNA 等生物活性。



Scheme 12 Synthesis of fullerene-cyclodextrin conjugates^[40]

2.5 其它功能材料

Chen 等^[41]用 C_{60} 与二氮杂 18-冠醚-6(cryptand22)氢胺化反应得到 C_{60} -cryptand22 衍生物,以该衍生物为涂层的压电石英晶体传感器(C_{60} -cryptand22-coated piezoelectric crystal sensor),由于其中 C_{60} 基固定化脂肪酶对 L-型氨基酸酯的选择性催化水解作用,可用于拆分 D-型和 L-型氨基酸酯,并展现出良好的敏感性、选择性和重现性。

Fang 等^[42]报道 C_{60} -乙醇胺(或乙二醇)加成物/壳聚糖共混膜具有滤除紫外线的性质, C_{60} 氢胺化加成物、加成物的含量、壳聚糖的交联度对这一性质有重要影响,并认为处于凝聚态下电子给体和受体之

间的作用主导了这一光学性质的发生。最近, Wang 等^[43]将 C₆₀-乙醇胺(或乙二胺)加成物加入环氧树脂/乙二胺体系制得含 C₆₀ 环氧树脂膜, 动态力学分析表明, C₆₀ 氢胺化衍生物参与了环氧树脂的固化成膜过程, 并促成了星形交联结构的产生。对其光学性能的测试表明, 所得的 C₆₀ 环氧树脂膜有良好的滤除紫外光线的作用, C₆₀ 氢胺化衍生物和环氧-胺复合物之间形成的电荷转移复合物是这种过滤作用的直接原因。

3 展 望

继前期研究 C₆₀ 的各种化学反应之后, 用化学方法将 C₆₀ 与其它功能基团相连或将 C₆₀ 引入其它功能分子材料, 开发 C₆₀ 的实际应用是[60]富勒烯化学今后的发展方向之一。C₆₀ 氢胺化反应易于多加成, 加成度及加成产物具有不确定性, 但该反应易于发生, 反应条件也不苛刻, 因而, 在 C₆₀ 的应用研究、C₆₀ 功能材料的设计与合成中, C₆₀ 氢胺化反应是值得借助的方法和手段。

然而, 借助 C₆₀ 氢胺化反应制备出结构明确的氢胺化 C₆₀ 基功能材料仍然是一项挑战性的工作, 这需要对 C₆₀ 氢胺化反应特点和规律的深入认识。如能实现对 C₆₀ 氢胺化反应的加成度及区位选择性的有效控制, C₆₀ 氢胺化反应在 C₆₀ 功能材料的制备和分子设计中必将得到更广泛的运用。

参 考 文 献

- [1] Hirsch A, Li Q Y, Wudl F. Globe-trotting Hydrogens on the Surface of the Fullerene Compound C₆₀H₆(N(CH₂CH₂)₂O)₆ [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1991, **30**(10):1309-1310.
- [2] Lawson G E, Kitaygorodskiy A, Sun Y P. Photoinduced Electron-Transfer Reactions of [60] Fullerene with Triethylamine [J]. *J Org Chem*, 1999, **64**(16):5913-5920.
- [3] Bernstein R, Foote C S. Singlet Oxygen Involvement in the Photochemical Reaction of C₆₀ and Amines. Synthesis of an Alkyne-Containing Fullerene [J]. *J Phys Chem A*, 1999, **103**(36):7244-7247.
- [4] Nakamura Y, Suzuki M, O-kawa K, *et al.* Photoreactions Between [60] Fullerene and Various Aromatic Tertiary Amines [J]. *J Org Chem*, 2005, **70**(21):8472-8477.
- [5] Isobe H, Tomita N, Nakamura E. One-Step Multiple Addition of Amine to [60] Fullerene. Synthesis of Tetra(amino) fullerene Epoxide under Photochemical Aerobic Conditions [J]. *Org Lett*, 2000, **2**(23):3663-3665.
- [6] Schick G, Kampe K D, Hirsch A. Reaction of [60] fullerene with Morpholine and Piperidine: Preferred 1,4-Additions and Fullerene Dimer Formation [J]. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1995, **19**:2023-2024.
- [7] Troshina O A, Troshin P A, Peregudov A S, *et al.* Photoaddition of N-Substituted Piperazines to C₆₀: An Efficient Approach to the Synthesis of Water-Soluble Fullerene Derivatives [J]. *Chem Eur J*, 2006, **12**(21):5569-5577.
- [8] Seshadri R, Govindaraj A, Nagarajan R. Addition of Amines and Halogens to Fullerenes C₆₀ and C₇₀ [J]. *Tetrahedron Lett*, 1992, **33**(15):2069-2070.
- [9] Janaki J, Premila M, Gopalan P, *et al.* Thermal Stability of a Fullerene-amine Adduct [J]. *Thermochim Acta*, 2000, **356**(1/2):109-116.
- [10] Vaknin D, Wang J Y, Uphous R A. C₆₀-Propylamine Adduct Monolayers at the Air-Water Interface [J]. *Langmuir*, 1995, **11**(5):1435-1438.
- [11] Vaknin D. C₆₀-Amine Adducts at the Air-Water Interface: A New Class of Langmuir Monolayers [J]. *Physica B*, 1996, **221**:152-158.
- [12] SUN Tao, XU Zhude, JIA Zhishen. Effect of Functional Groups on the Activity of Water-soluble β-Alanine C₆₀ Derivatives for Superoxide Anion Radical Scavenging [J]. *Chem J Chinese Univ*, 2003, **24**(7):1231-1233 (in Chinese).
孙涛, 徐铸德, 贾之慎. 功能化基团对 C₆₀-β-丙氨酸衍生物清除超氧阴离子自由基 O₂⁻ 能力的影响 [J]. *高等学校化学学报*, 2003, **24**(7):1231-1233.
- [13] LIU Xufeng, GUAN Wenchao, CHENG Zhenxian. Synthesis and Solubility of 6-Aminoheptanoic Acid and 2-Aminoethanesulfonic Acid C₆₀ Adducts [J]. *Chinese J Org Chem*, 2005, **25**(6):741-744 (in Chinese).
刘绪峰, 官文超, 程珍贤. 6-氨基己酸及 2-氨基乙磺酸 C₆₀ 加成物的合成及溶解性 [J]. *有机化学*, 2005, **25**(6):741-744.

- [14] Davey S N, Leigh D A, Moody A E. C₆₀-Azacrown Ethers; the First Monoaminated Fullerene Derivatives[J]. *J Chem Soc Chem Commun*, 1994, **30**(4):397-398.
- [15] Goh S H, Lee S Y, Lu Zh, *et al.* C₆₀-Containing Polymer Complexes: Complexation Between Multifunctional 1-(4-Methyl)piperazinyll Fullerene or N-[(2-Piperidyl) ethyl] aminofullerene and Proton-donating Polymers[J]. *Macromol Chem Phys*, 2000, **201**(10):1037-1047.
- [16] Lu Zh, Goh S H, Lee S Y, *et al.* Synthesis, Characterization and Nonlinear Optical Properties of Copolymers of Benzylaminofullerene with Methyl Methacrylate or Ethyl Methacrylate[J]. *Polymer*, 1999, **40**(10):2863-2867.
- [17] Miller G P. Reactions Between Aliphatic Amines and [60] Fullerene; A Review[J]. *C R Chimie*, 2006, **9**:952-959.
- [18] Geckeler K E, Hirsch A. Polymer-bound C₆₀[J]. *J Am Chem Soc*, 1993, **115**(9):3850-3851.
- [19] Delpoux S, BeÂguin F, Manolova N, *et al.* Fullerene Core Star-like Polymers. 2. Preparation from Fullerenes and Linear or Cyclic Monoaminopolyethers[J]. *Eur Polym J*, 1999, **35**(9):1619-1628.
- [20] Voigt I, Simon F, Esthel K, *et al.* Fabrication and Characterization of Fullerene Functionalized Poly(vinyl formamide-co-vinyl amine)/Inorganic Oxidic Hybrid Particles[J]. *Langmuir*, 2001, **17**(26):8355-8361.
- [21] Peng H, Lam J W Y, Leug F S M. Synthesis of Fullerene-Containing Sol-Gel Glasses[J]. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2001, **22**(3):205-218.
- [22] Jensen A W, Daniels C. Fullerene-Coated Beads as Reusable Catalysts[J]. *J Org Chem*, 2003, **68**(2):207-210.
- [23] Stoilova O, Jerome Ch, Detrembleur Ch. C₆₀-Containing Nanostructured Polymeric Materials with Potential Biomedical Applications[J]. *Polymer*, 2007, **48**(7):1835-1843.
- [24] Bae J Sh, Kim E R, Lee H. Self-Assembled Multilayer Films of Fullerene-diaminododecane on (MeO)Si(CH₃)₂(CH₂)₄NH₂-modified Oxide Surfaces[J]. *Synth Met*, 1995, **71**(1/3):2063-2064.
- [25] Choi S Y, Lee Y J, Park Y S, *et al.* Monolayer Assembly of Zeolite Crystals on Glass with Fullerene as the Covalent Linker[J]. *J Am Chem Soc*, 2000, **122**(21):5201-5209.
- [26] Rashmi R S, Archita P. Binding of Fullerene C₆₀ to Gold Surface Functionalized by Self-Assembled Monolayers of 8-Amino-1-octane Thiol: A Structure Elucidation[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2003, **268**(1):43-49.
- [27] Zhang X Ch, Teplyakov A V. Adsorption of C₆₀ Buckminster Fullerenes on an 11-Amino-1-undecene-Covered Si(111) Substrate[J]. *Langmuir*, 2008, **24**(3):810-820.
- [28] Wang Q, Moriyama H. [60]-Fullerene and Single-Walled Carbon Nanotube-Based Ultrathin Films Stepwise Grafted onto a Self-Assembled Monolayer on ITO[J]. *Langmuir*, 2009, **25**(18):10834-10842.
- [29] Deng F, Yang Y, Hwang S, *et al.* Fullerene-Functionalized Gold Nanoparticles: Electrochemical and Spectroscopic Properties[J]. *Anal Chem*, 2004, **76**(20):6102-6107.
- [30] Jensen A W, Maru B S, Zhang Xi, *et al.* Preparation of Fullerene-Shell Dendrimer-Core Nanoconjugates[J]. *Nano Lett*, 2005, **5**(6):1171-1173.
- [31] Jeong H L, Byoung E P, Young M L, *et al.* Synthesis of Fullerene [C₆₀]-silver Nanoparticles Using Various Non-ionic Surfactants Under Microwave Irradiation[J]. *Curr Appl Phys*, 2009, **9**(2-S1):e152-e156.
- [32] Geng M, Zhang Y, Huang Q, *et al.* Functionalization of C₆₀ with Gold Nanoparticles[J]. *Carbon*, 2010, **48**(12):3570-3574.
- [33] Liao K-Sh, Wang J, Fr uchtl D, *et al.* Optical Limiting Study of Double Wall Carbon Nanotube Fullerene Hybrids[J]. *Chem Phys Lett*, 2010, **489**(4/6):207-211.
- [34] HU Zhen, HUANG Lizhen, GUAN Wenchao. Synthesis of Arginine C₆₀ Derivatives with Different Addition Numbers and Their Active Oxygen Radical Scavenging Ability[J]. *Acta Chim Sin*, 2007, **65**(15):1527-1531 (in Chinese).
胡桢, 黄丽珍, 官文超. 不同加成数 C₆₀精氨酸衍生物的合成及其清除活性氧自由基的性能[J]. *化学学报*, 2007, **65**(15):1527-1531.
- [35] Hu Zh, Guan W C, Wang W. Protective Effect of a Novel Cystine C₆₀ Derivative on Hydrogen Peroxide-induced Apoptosis in Rat Pheochromocytoma PC12 Cells[J]. *Chem-Biol Interact*, 2007, **167**(2):135-144.
- [36] Hu Zh, Guan W C, Wang W, *et al.* Synthesis of Amphiphilic Amino Acid C₆₀ Derivatives and Their Protective Effect on Hydrogen Peroxide-induced Apoptosis in Rat Pheochromocytoma Cells[J]. *Carbon*, 2008, **46**(1):99-109.
- [37] Tian Ch, Li Y Y, Zhang J L, *et al.* Protective Effect of C₆₀-Methionine Derivate on Lead-exposed Human SH-SY5Y Neuroblastoma Cells[J]. *J Appl Toxicol*, 2011, **31**(3):255-261.

- [38] Sun T, Jia Zh Sh, Xu Zh D. Different Hydroxyl Radical Scavenging Activity of Water-soluble β -Alanine C₆₀ Adducts[J]. *Bioorg Med Chem Lett*, 2004, **14**(7):1779-1781.
- [39] Allen N S, Zeynalov E B, Taylor K, *et al.* Antioxidant Capacity of Novel Amine Derivatives of Buckminsterfullerene: Determination of Inhibition Rate Constants in a Model Oxidation System[J]. *Polym Degrad Stab*, 2009, **94**:193-194.
- [40] Samal Sh, Geckeler K E. Cyclodextrin-fullerenes: a New Class of Water-soluble Fullerenes[J]. *Chem Commun*, 2000, **36**(13):1101-1102.
- [41] Chen Ch H, Chang H W, Shih J Sh. Optical Isomer Piezoelectric Crystal Sensor for L-Amino Acid Esters Based on Immobilized C₆₀ Lipase Enzyme[J]. *Sens Actuators B*, 2007, **123**(21):1025-1033.
- [42] Fang P F, Yu Ch Y, Chen Zh, *et al.* Ultraviolet-light-filtering Behavior of Fullerene Amine Derivative/Chitosan Blended Membranes[J]. *Polymer*, 2006, **47**(12):4341-4347.
- [43] Wang X, Mao L L, Luo M, *et al.* Study of Fullerene-containing Epoxy Membranes with Tunable Ultraviolet Light-filtering Properties[J]. *Prog Org Coat*, 2010, **67**(4):398-404.

Hydroamination of C₆₀ and Its Application to Preparation of C₆₀-containing Functional Materials

LIU Xufeng*, CHENG Zhenxian

(Ministry of Education Key Laboratory for the Synthesis and Application of Organic Functional Molecules, College of Chemistry & Chemical Engineering, Hubei University, Wuhan 430062)

Abstract Reactions of C₆₀ with amines (C₆₀ amination reaction) are important methods for the derivatization of C₆₀. In this review, basic principles and characteristics of C₆₀ hydroamination are introduced. Recent development on hydroamination of C₆₀ and its application in preparing C₆₀-containing functional polymers, C₆₀-containing self-assembled monolayers, C₆₀-containing organic/inorganic nanoparticles, and C₆₀-based biological materials are also summarized.

Keywords C₆₀, hydroamination, C₆₀ functional materials