

文章编号: 1000-5773(2006)02-0220-05

新型含能富勒烯衍生物的合成研究^{*}

金 波¹, 彭汝芳¹, 舒远杰², 钟发春², 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、2,4-二硝基苯甲醛和 C₆₀ 反应, 合成分离出了含有两个硝基的新型富勒烯吡咯烷衍生物 1, 并对其工艺条件进行了研究, 探讨了反应物剂量比、温度和时间对产物 1 产率的影响, 得到了合成产物 1 的最佳工艺条件: 反应物剂量比为 1:2:6、温度为 95 °C、反应时间为 40 h, 此时产物 1 产率可达到 65.8% (以消耗的 C₆₀ 计)。同时用 ¹H NMR、FT-IR、MS、UV-Vis 等光谱手段确定了产物 1 的分子结构。

关键词: N-甲基甘氨酸; 2,4-二硝基苯甲醛; C₆₀; 含能富勒烯; 合成工艺

中图分类号: O621.25; TQ225.26

文献标识码: A

1 引 言

富勒烯是 1985 年人们发现的继金刚石、石墨之后碳的第三种同素异形体, 发明者 Richard Smalley、Harry Kroto 和 Robert F. Curl 为此获得 1996 年诺贝尔化学奖^[1]。自 1990 年 Huffman 和 Kratschmer 等制备出克量级的 C₆₀ 以来, 人们对富勒烯的研究得以迅速发展并取得了重要成果^[2-3], 许许多多的富勒烯衍生物被合成。文献报道了很多制备 C₆₀ 衍生物的化学方法^[4-8], 其中以 C₆₀ 与含氮 1,3 偶极的 [2+3] 环加成反应报道较多^[6-8], 因为通过 1,3 偶极环加成反应很容易在 C₆₀ 的骨架上引入有机功能团, 使 C₆₀ 功能化, 并且反应的产率高、选择性好。

富勒烯的独特结构和物化性质决定了它及其衍生物潜在的广阔应用前景, C₆₀ 是由 60 个碳原子通过大 π 键体系构成的对称足球状分子, 本身可以作为固体火箭推进剂的添加剂。中国科技大学和西安近代化学研究所研究表明, 将少量的 C₆₀ 加入双基推进剂 (RDX-CMDB) 中取代碳黑作为推进剂组分, 会提高燃速和燃烧催化效率, 同时气体中的 NO_x 含量也会降低, 减少对大气 (特别是高空) 的污染^[9]。另外, 在火箭燃料中, C₆₀ 碳笼被破坏时, 还会释放出额外的张力能和结合能^[10], 如果能在分子水平上在 C₆₀ 分子中引入一些含能基团, 其应用前景将是十分广阔的。C₆₀ 是碳单质, 不同于苯分子可以发生取代反应, 故不能用一般的硝化剂直接进行硝化制得较稳定的硝基富勒烯衍生物。目前, 已有文献报道的含能富勒烯衍生物主要有三硝基苯基氮杂 C₆₀^[11]、C₆₀ 硝基-羟基化合物^[12] 和对硝基苯基氮杂 C₆₀^[13] 等, 它们引入硝基的含能富勒烯衍生物为三元环结构, 初步计算其热稳定性不是很好。

本工作采用间接的方法, 利用 1,3-偶极环加成反应合成并分离出了目前尚未见报道的含有两个硝基的富勒烯吡咯烷衍生物 1, 并且对其合成工艺条件进行了研究, 用核磁、红外等手段表征确定了其分子结构。

^{*} 收稿日期: 2005-08-10; 修回日期: 2005-10-20

基金项目: 国家自然科学基金 (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); 西南科技大学重点学科建设项目

作者简介: 金 波 (1982—), 男, 硕士研究生。

通讯作者: 彭汝芳, 副教授, 硕士研究生导师, 主要从事有机合成与分析。E-mail: prf67092@163.com

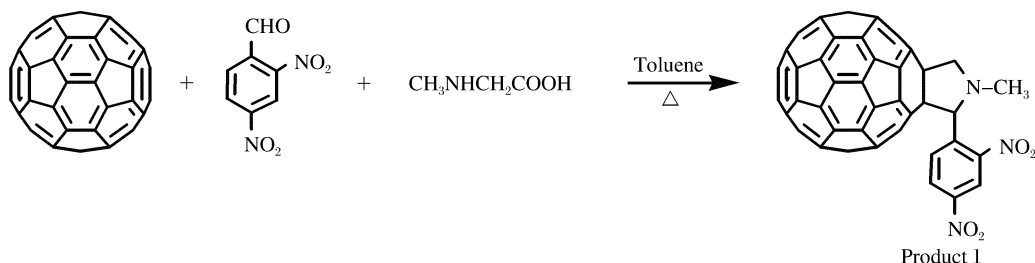
2 实 验

2.1 试剂与仪器

C₆₀ 购于河南天安公司,纯度大于 99%;薄层层析硅胶 H 购于青岛海洋化工有限公司,分析纯;N-甲基甘氨酸购于 Acros,分析纯;2,4-二硝基苯甲醛购于北京化工厂,分析纯;其它试剂均为分析纯和国产试剂。所用仪器为 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。

2.2 产物的制备

将 36.0 mg C₆₀ (0.05 mmol) 溶于 60 mL 甲苯中,按计量比加入一定量的 N-甲基甘氨酸和 2,4-二硝基苯甲醛,恒温油浴加热磁力搅拌反应若干小时后,将反应液减压旋转蒸发去除溶剂,残余物用 CS₂ 溶解后用硅胶柱分离,先用 CS₂ 作为淋洗剂清洗未反应的 C₆₀ 紫色带,然后用甲苯清洗棕色带产物 1。将所得产物溶液旋干,用少量石油醚进行除杂处理,真空干燥 10 h,最后得黑褐色固体即为产物 1,化学反应式如下



3 结果与讨论

3.1 反应物剂量比对产物 1 产率的影响

将 36.0 mg C₆₀ 以及不同剂量比的 N-甲基甘氨酸和 2,4-二硝基苯甲醛加入到 60 mL 甲苯中,超声溶解后油浴加热到 90 °C 反应 24 h,研究反应物剂量比对产物 1 产率的影响,结果见表 1。

由表 1 中数据可知,在固定温度 90 °C 及反应时间 24 h 等其它条件不变时,计量比为 1 : 1 : 4、1 : 1 : 5 和 1 : 2 : 6 时,产物 1 产率相对较高,均超过了 30%,其中计量比为 1 : 2 : 6 时产率最高,达到 39.2%,因此实验选择 1 : 2 : 6 为反应物最佳计量比。

3.2 反应温度对产物 1 产率的影响

选择计量比为 1 : 2 : 6,将 36.0 mg C₆₀、19.6 mg 2,4-二硝基苯甲醛和 26.7 mg N-甲基甘氨酸溶解到 60 mL 甲苯中,然后分别加热到一定温度反应 24 h,研究反应温度对产物 1 产率的影响,结果见表 2。

由表 2 可知,当温度 80 °C 时产物 1 产率为 25.4%,但 C₆₀ 的回收率为 96.7%,消耗掉的 C₆₀ 量很少,这可能是因为反应温度太低、反应速度慢的缘故;当温度逐渐升高时,产物 1 产率逐渐增大,当温度上升到 95 °C 时,产物 1 产率达到最大值 50.6%,之后产率又逐渐降低,C₆₀ 的回收率随着反应温度升高逐渐减少,这是因为随着温度的升高,反应进行得越完全,但温度过高时又会导致副反应增多,因此实验选择最佳反应温度为 95 °C。

3.3 反应时间对产物 1 产率的影响

将 36.0 mg C₆₀、19.6 mg 2,4-二硝基苯甲醛和 26.7 mg N-甲基甘氨酸(1 : 2 : 6)溶解到 60 mL 甲苯中,然后加热到 95 °C 反应不同的时间,讨论反应时间对产物 1 产率的影响,结果见表 3。

由表 3 可以看出,反应时间 8~72 h,产物 1 的产率均很高,且变化不是很大,其中反应时间为 8 h 和 40 h 时产率分别为 68.6% 和 65.8%,但在 8 h 时反应消耗的 C₆₀ 很少,其回收率为 97.2%,因此实验选择最佳反应时间为 40 h。

表 1 反应物剂量比对产物 1 产率和 C₆₀ 回收率的影响Table 1 Yields of product 1 and recovered C₆₀ under different reagent ratios

Ratio ^(a)	Reaction time/(h)	Temperature/(°C)	Yield of product 1/(%) ^(b)	Recovered C ₆₀ /(%)
1 : 1 : 1	24	90	10.9	71.1
1 : 1 : 2	24	90	25.4	84.9
1 : 1 : 4	24	90	32.7	82.5
1 : 1 : 5	24	90	36.1	69.4
1 : 1 : 6	24	90	25.4	84.9
1 : 2 : 2	24	90	3.6	71.2
1 : 2 : 3	24	90	7.4	71.2
1 : 2 : 4	24	90	27.2	88.4
1 : 2 : 5	24	90	27.5	76.2
1 : 2 : 6	24	90	39.2	70.4
1 : 2 : 7	24	90	6.0	85.9
1 : 3 : 3	24	90	25.4	85.7
1 : 3 : 4	24	90	33.9	87.6
1 : 3 : 5	24	90	28.9	84.0
1 : 3 : 6	24	90	36.5	87.3
1 : 6 : 3	24	90	15.7	90.5
1 : 4 : 4	24	90	7.1	70.3
1 : 4 : 5	24	90	14.3	91.2
1 : 4 : 6	24	90	37.5	66.3
1 : 5 : 5	24	90	4.8	69.4
1 : 5 : 6	24	90	36.1	73.6
1 : 6 : 6	24	90	4.3	65.4

Note: (a) Molar ratio of C₆₀ : 2,4-dinitrobenzaldehyde : N-methylglycine, (b) Based on consumed C₆₀.

表 2 反应温度对产物 1 产率和 C₆₀ 回收率的影响Table 2 Yields of product 1 and recovered C₆₀ under different reaction temperatures

Ratio ^(a)	Reaction time/(h)	Temperature/(°C)	Yield of product 1/(%) ^(b)	Recovered C ₆₀ /(%)
1 : 2 : 6		80	25.4	96.7
1 : 2 : 6	24	85	36.4	82.2
1 : 2 : 6	24	90	39.2	70.4
1 : 2 : 6	24	95	50.6	67.8
1 : 2 : 6	24	100	37.3	63.2
1 : 2 : 6	24	105	39.0	44.6
1 : 2 : 6	24	110	15.5	40.8

Note: (a) Molar ratio of C₆₀ : 2,4-dinitrobenzaldehyde : N-methylglycine, (b) Based on consumed C₆₀.

3.4 产物结构表征

采用 FT-IR 谱、MS 谱、¹H NMR 谱以及 UV-Vis 谱对产物 1 结构进行了表征,结果表明,结构式与四谱表征的结果相符,产物 1 为目标产物。

在 FT-IR 谱图(KBr 压片)中,在 526.6、574.4、1178.0 和 1428.2 cm⁻¹ 处的吸收峰为 C₆₀ 的特征吸收峰;在 848.1 cm⁻¹ 的吸收峰为含有两个邻接氢的芳烃的 C—H 面外弯曲振动产生的吸收峰;在 1346.8 和 1524.7 cm⁻¹ 处的吸收分别为芳香族硝基化合物中 N=O 的 ν_s 和 ν_{as} 产生的吸收峰;在 1451.8、1576.5 和 1602.8 cm⁻¹ 处为苯环的骨架伸缩振动吸收峰;另外在 2781.1、2837.9 和 2946.0 cm⁻¹ 三处为碳氢的伸缩振动峰。

表 3 反应时间对产物 1 产率和 C₆₀ 回收率的影响

Table 3 Yields of product 1 and recovered C₆₀ under different reaction time

Ratio ^(a)	Reaction time/(h)	Temperature/(℃)	Yield of product 1/(%) ^(b)	Recovered C ₆₀ /(%)
1 : 2 : 6	8	95	68.6	97.2
1 : 2 : 6	16	95	50.8	91.7
1 : 2 : 6	24	95	50.6	67.8
1 : 2 : 6	32	95	50.8	81.7
1 : 2 : 6	40	95	65.8	80.2
1 : 2 : 6	48	95	59.4	86.7
1 : 2 : 6	60	95	53.7	87.8
1 : 2 : 6	72	95	48.9	78.6

Note: (a) Molar ratio of C₆₀ : 2,4-dinitrobenzaldehyde : N-methylglycine, (b) Based on consumed C₆₀.

在 UV-Vis 谱图中,主要是 C₆₀ 的骨架吸收峰。图 1 为产物 1 的 UV-Vis 图,图中在 257(s) nm、328 (m)nm 处的两个峰为 C₆₀ 的骨架吸收峰,在 431 (w)nm 处的吸收为 C₆₀ [6,6]单加成产物的特征吸收峰。在 MS 谱图中,产物 1 的分子离子峰 m/z943(100%, M⁺, C₆₉ N₃ O₄ H₉)和碎片 C₆₀ 的峰 m/z 720。在 ¹H NMR 谱图(CDCl₃, 300 MHz)中,产物 1 中苯环上的 3 个 H 由于其相互之间的偶合,在 δ 为 7.23~7.77 之间出现复杂的多重峰;吡咯环上-CH₂-的 2 个 H 的化学位移互不相同,分别在 δ 为 4.96 和 4.25 出现双峰,其耦合常数 J=9.36 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 δ 为 4.91,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 C₆₀ 和带两个硝基对苯环的强吸电子作用及 C₆₀ 的环电流所致。另外,与吡咯环上 N 相连的-CH₃ 上的 H 的化学位移 δ 为 2.80,单峰,大于普通烷烃上的-CH₃ 的 δ 值,这是由于 N 的诱导效应,使其共振吸收向低场位移,导致 δ 值增大。

4 结 论

利用 Prato 反应,通过 C₆₀、N-甲基甘氨酸与 2,4-二硝基苯甲醛在液相中反应合成出了含有两个硝基的新型富勒烯吡咯环衍生物 1,在反应物计量比为 1 : 2 : 6、反应温度为 95 ℃、反应时间 40 h 时为反应的最佳条件,此时产物 1 产率可达到 65.8%。另外,对产物结构进行了表征,结构式与其表征结果一致。

本工作得到中国科学技术大学王官武教授的热情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。

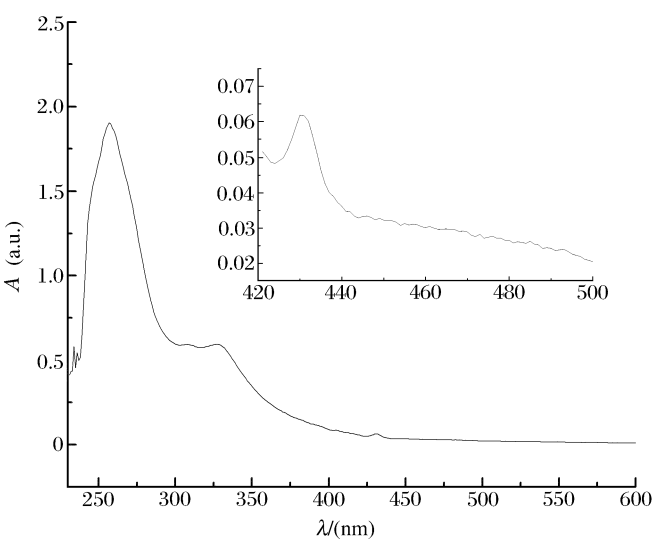


图 1 产物 1 在三氯甲烷中的 UV-Vis 光谱图

Fig. 1 The UV-Vis spectrum of product 1 in CHCl₃

References:

- [1] Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, et al. C_{60} : Buckminsterfullerene [J]. *Nature*, 1985, 318: 162-163.
- [2] Hirsh A. The Chemistry of the Fullerene [M]. Stuttgart: George Thieme Verlag, 1994.
- [3] Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Eklund P C. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes [M]. San Diego, USA: Academic Press, 1996.
- [4] Hirsch A. Addition Reactions of Buckminsterfullerene (C_{60}) [J]. *Synthesis*, 1995, 8: 895-913.
- [5] Peng R F, Wang G W, Shen Y B, et al. Solvent-Free Reactions of Fullerenes with Diethyl Bromomalonate in the Presence of Inorganic Bases under High-Speed Vibration Milling Conditions [J]. *Synth Commun*, 2004, 34: 2117-2126.
- [6] Zhang T H, Wang G W, Lu P, et al. Solvent-Free Reactions of C_{60} with Active Methylene Compounds, Either with Or without CarbonTetrabromide, in the Presence of Bases under High-Speed Vibration Milling Conditions [J]. *Org Biomol Chem*, 2004, 2: 1698-1702.
- [7] Wang G W, Li Y J, Peng R F, et al. Are the Pyrazolines Formed from the Reaction of [60]Fullerene with Alkyl Diazoacetates Unstable? [J]. *Tetrahedron*, 2004, 60: 3921-3925.
- [8] Maggini M, Scorrano G, Prato M. Addition of Azomethine Ylides to C_{60} : Synthesis, Characterization, and Functionalization of Fullerene Pyrrolidines [J]. *J Am Chem Soc*, 1993, 115: 9798-9799.
- [9] Li S F, Gao F, Zhao F Q, et al. Catalytic Mechanism of fullerene in RDX-CMDB propellants [J]. *J Propulsion Technology*, 2000, 21(3): 75-78. (in Chinese)
李疏芬, 高 帆, 赵凤起, 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.
- [10] Wang N X. Potential Applications Prospect of Fullerene[60] Function Materials [J]. *Advanced Materials Industry*, 2003, 112(3): 23-25. (in Chinese)
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.
- [11] Wang N X, Li J S. Synthesis of Trinitrophenyl C_{60} Derivative [J]. *Energetic Materials*, 1996, 4(1): 6-9. (in Chinese)
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.
- [12] Zhang Y H, Ou Z W, Li B, et al. Study on the Synthesis of Nitro-hydroxy Fullerene C_{60} [J]. *Journal of Chongqing University(Natural Science Edition)*, 1998, 21(3): 127-130. (in Chinese)
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(自然科学版)*, 1998, 21(3): 127-130.
- [13] Wang N X, Li J S. Study on the Synthesis of Nitrophenyl C_{60} Derivative [J]. *Chinese Science Bulletin*, 1995, 40(15): 1381-1382. (in Chinese)
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.

Study on the Synthesis of New Energetic Fullerene Derivative

JIN Bo¹, PENG Ru-Fang¹, SHU Yuan-Jie²,
ZHONG Fa-Chun², CHU Shi-Jin¹

(1. School 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 1 which contains energy-producing groups was prepared by the Prato reaction, and the reaction conditions affecting the yield of product 1 were investigated. The optimized reaction conditions which afforded 65.8% (based on consumed C_{60}) of product 1 are: molar ratio of C_{60} , 2,4-dinitrobenzaldehyde and N-methylglycine 1 : 2 : 6, reaction temperature 95 °C, reaction time 40 h. The structure of product 1 was characterized by UV-vis, FT-IR, ¹H NMR and MS. Further study on the property and application of 1 is under way.

Key words: N-methylglycine; 2,4-dinitrobenzaldehyde; C_{60} ; energetic fullerene; synthetic technology