

2-(3-硝基苯基)吡咯烷[3',4':1,2][60]富勒烯的合成与理论分析

彭汝芳^{1,2}, 金 波¹, 谭碧生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, 四川 绵阳 621900)

摘 要:以 C₆₀、间-硝基苯甲醛和甘氨酸为原料反应合成得到 2-(3-硝基苯基)吡咯烷[3',4':1,2][60]富勒烯(mNPF),通过正交实验对其合成工艺条件进行研究,得到最佳工艺条件:反应物的计量比为 1:4:6,温度为 100℃,反应时间为 24h,溶剂甲苯体积为 80mL,mNPF 的产率可达 82.1%(以消耗的 C₆₀计)。用紫外光谱、红外光谱、质谱和核磁共振谱等对最终产物进行了表征,采用半经验计算方法 PM3 对反应的可行性进行了理论研究。用差热分析仪测试了 mNPF 的热稳定性,结果表明,产物具有良好的热稳定性。

关键词:有机化学;C₆₀;2-(3-硝基苯基)吡咯烷[3',4':1,2][60]富勒烯;合成;热稳定性

中图分类号:TJ55;TQ225.26⁺

文献标志码:A

文章编号:1007-7812(2007)03-0022-04

Synthesis and Theoretical Analysis of 2-(3-nitrophenyl)Fullerenopyrrolidine

PENG Ru-fang^{1,2}, JIN Bo¹, TAN Bi-sheng¹, CHU Shi-jin¹

(1. College of Material Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang Sichuan 621010, China; 2. China Academy of Engineering Physics, Mianyang Sichuan 621900, China)

Abstract: A new fullerene derivative 2-(3-nitrophenyl)fullerenopyrrolidine (mNPF) containing energy-producing groups was prepared with glycine, *m*-nitrobenzaldehyde and [60] fullerene as primary materials, and the reaction conditions were investigated by orthogonal test. The optimum reaction conditions with 82.1% yield (based on consumed C₆₀) are: molar ratio of C₆₀, *m*-nitrobenzaldehyde and glycine 1:4:6, reaction temperature 100℃, reaction time 24h, volume of toluene solvent 80mL. The structure of mNPF was characterized by UV-vis, FT-IR, ¹HNMR, ¹³CNMR and MS. The feasibility of reaction was studied by semiempirical calculations PM3 method. The thermal stability of mNPF was studied by DTA, showing that mNPF has good thermal stability.

Key words: organic chemistry; C₆₀; 2-(3-nitrophenyl)fullerenopyrrolidine; synthesis; thermal stability

引 言

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,包含 12 个五元环和 20 个六元环,直径为 0.71nm,密度为 1.65g/cm³,晶体生成焓 ΔH_f⁰(C)为 2280kJ/mol。C₆₀可以作为固体火箭推进剂的添加剂^[1]。研究表明,在双基推进剂中用少量 C₆₀取代炭黑可提高燃速和燃烧催化效率,同时也可降低气体中 NO_x 的含量,减少对环境的污染^[2]。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^[3-4]。如果从分子水平上在 C₆₀分子中引入一些含能基团,有可能在炸药、火工品及火箭推进剂中获得应用。

C₆₀不同于苯分子可以发生取代反应,不能用一般的硝化剂直接硝化制得较稳定的硝基富勒烯衍生物^[5]。本实验以富勒烯、间硝基苯甲醛和甘氨酸为原料,通过 1,3-偶极环加成反应合成了硝基富勒烯衍生物,并采用半经验计算方法(PM3)对反应的可行性在理论上进行了初步探讨。

收稿日期:2007-02-08; 修回日期:2007-05-16

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(05GG009-018-05)

作者简介:彭汝芳(1967—),女,副教授,博士,从事有机合成与分析研究。

1 实验部分

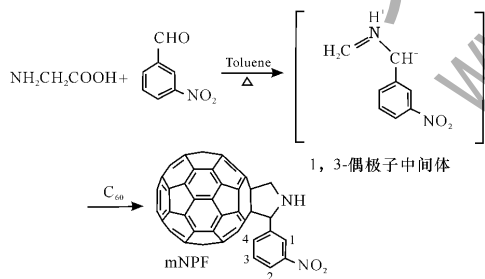
1.1 试剂与仪器

C_{60} ,河南天安公司,纯度大于99%;薄层层析硅胶H,青岛海洋化工有限公司,分析纯;甘氨酸,成都科龙化工试剂厂,分析纯;间-硝基苯甲醛,北京化学试剂公司,分析纯;甲苯、石油醚和二硫化碳,成都金山化学试剂有限公司,分析纯;其中二硫化碳使用前经过纯化除水处理。

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 AVANCE 300 型核磁共振波谱仪;Anke TGL-16C 型高速离心机;DZF-6020 型真空干燥箱;SENCOR 系列旋转蒸发器。

1.2 mNPF 的制备

将 36.0 mg C_{60} (0.05 mmol) 溶于一定体积的甲苯中,按计量比加入一定量的甘氨酸和间-硝基苯甲醛,超声波溶解 5 min,然后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 CS_2 溶解后用硅胶柱分离,先用 CS_2 作为洗脱剂洗下未反应的 C_{60} 紫色带,然后用甲苯洗下棕色带产物。将所得棕色带产物溶液旋干,用少量石油醚进行除杂处理,60 °C 真空干燥 10 h,黑褐色固体即为产物 mNPF,收率最高可达 82.1%。合成路线如下:



2 结果与讨论

2.1 mNPF 的合成机理

富勒烯与醛和 α -氨基酸反应属富勒烯的[2+3]环加成反应。醛与 α -氨基酸首先反应生成中间体 1,3 偶极子,1,3 偶极子再与 C_{60} 发生环加成反应得到富勒烯吡咯烷衍生物。反应能否进行及进行的难易程度主要由 C_{60} 的 LUMO 与 1,3-偶极子的 HOMO 的能量差 ΔE 决定^[6]。

采用半经验计算方法(PM3)对反应中间体 1,3-

偶极子的几何结构进行了优化,计算出 C_{60} 以及中间体 1,3-偶极子的前线轨道能量,结果见图 1 和表 1。计算结果表明, C_{60} 的 LUMO 与 1,3-偶极子的 HOMO 的能量差 ΔE 为 5.276 eV,其反应在理论上是可行的^[7],并通过实验得到证实。

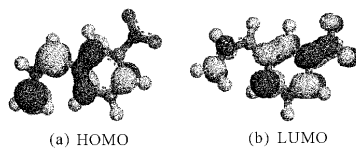


图 1 用 PM3 方法计算出的 1,3-偶极子的前线轨道

Fig. 1 PM3-calculated frontier orbitals

表 1 用 PM3 方法计算出的前线轨道能量

Table 1 PM3-calculated frontier orbitals energies

化合物	E_{HOMO}/ev	E_{LUMO}/ev	$\Delta E/\text{ev}$
C_{60}	-9.482	-2.887	
1,3-偶极子	-8.163	-0.843	5.276

2.2 mNPF 的合成条件

采用正交试验法设计实验方案,选择反应物计量比(A)、反应温度(B)、反应时间(C)、反应溶剂体积(D)4 因素 4 水平(见表 2)对 mNPF 的合成进行正交试验,试验方案及结果见表 3。

由表 3 可以看出:(1)因素 A、B、C 和 D 的极差值 R 分别为 58.2、132.4、15.5 和 114.9,故影响反应因素的主次关系为 $B > D > A > C$ 。(2)温度对 mNPF 产率影响最大。温度较低时,mNPF 产率随温度升高而增加,100 °C 时达到最大值,然后又随温度升高而降低。这可能是因为温度较低时,反应速度慢,随着温度上升,反应速度逐渐加快,反应越完全,mNPF 产率逐渐增加,而温度过高又会导致副反应增多,产率降低。综合考虑,实验选择 100 °C 为最佳反应温度。(3)反应溶剂甲苯体积对 mNPF 产率影响也很大。因为甘氨酸在甲苯中的溶解度很小,溶解甘氨酸达饱和的溶剂体积直接影响间-硝基苯甲醛和 C_{60} 在体系中的浓度。试验表明,当甲苯体积为 80 mL 时,mNPF 产率最高。(4)反应物的计量比对 mNPF 产率也有一定影响,当反应物物质的量比 $n(C_{60}) : n(\text{间-硝基苯甲醛}) : n(\text{甘氨酸}) = 1 : 4 : 6$ 时,mNPF 的产率较高;(5)反应时间对 mNPF 产率的影响相对较小,随着反应时间增加,mNPF 产率先增加后减小。这是因为开始一段时间内反应进行不完全,随着反应时间的增加,反应进行程度增大,产物量增加,产率增大;当反应进行到一定程度后,继续延长反应时间导致副反应增多,mNPF 产率反而下降。实验选择 24 h 为最佳反应时间。

表 2 试验因素水平表

Table 2 Factors and levels of experiment

水平	A	B	C	D
1	1 : 1 : 1	80	12	50
2	1 : 2 : 4	90	24	60
3	1 : 3 : 6	100	36	70
4	1 : 4 : 6	110	48	80

表 3 正交试验结果

Table 3 Orthogonal experiment results

水平	A	B	C	D	$\eta_1/\%$	$\eta_2/\%$
1	1	1	1	1	15.3	95.6
2	1	2	2	2	61.1	94.8
3	1	3	3	3	39.1	93.1
4	1	4	4	4	29.7	45.5
5	2	1	2	3	73.0	91.9
6	2	2	1	4	73.0	91.9
7	2	3	4	1	51.6	57.3
8	2	4	3	2	31.5	34.0
9	3	1	3	4	61.6	89.7
10	3	2	4	3	47.5	46.8
11	3	3	1	2	67.3	80.8
12	3	4	2	1	17.5	29.9
13	4	1	4	2	45.2	90.1
14	4	2	3	1	47.1	17.4
15	4	3	2	4	82.1	66.9
16	4	4	1	3	29.0	42.3
K1	145.2	151.0	184.6	131.4		
K2	185.0	228.7	189.5	205.1		
K3	193.9	240.1	179.3	144.5		
K4	203.4	107.7	174.0	246.3		
R	58.2	132.4	15.5	114.9		

注： η_1 为 mNPF 产率； η_2 为 C_{60} 回收率。

通过上述分析可确定合成 mNPF 的最佳反应条件为 $A_4B_3C_2D_4$ ，此时产率可达到 82.1% (以消耗的 C_{60} 计)。

2.3 mNPF 的结构表征

采用 FT-IR、MS、 ^1H NMR、 ^{13}C NMR 和 UV-Vis 方法对 mNPF 结构进行表征。

mNPF 在 CH_3Cl 中的 UV-Vis 光谱见图 2。由图 2 可知，在 257(s) nm 和 311(m) nm 有两个很强的吸收峰，这是由于 C_{60} 分子结构中 $\pi-\pi^*$ 跃迁引起的吸收，为 C_{60} 骨架吸收峰；在 431(w) nm 为 $C_{60}[6,6]$ 单加成产物的特征吸收峰。

在 FT-IR 光谱图中，527.3、574.0、1183.9 和 1426.7 cm^{-1} 为 C_{60} 的特征吸收峰；693.5 和 804.8 cm^{-1} 为含有 3 个邻接氢的芳烃的 C—H 面外

弯曲振动吸收峰；767.7 和 854.2 cm^{-1} 分别为苯环上 C—N 的伸缩振动和 C—N—O 的弯曲振动吸收峰；1094.6 cm^{-1} 为苯环上 C—H 面内弯曲振动吸收峰；1345.7 和 1529.0 cm^{-1} 分别为芳香族硝基化合物中 N=O 的对称伸缩振动和非对称伸缩振动吸收峰；1460.3 和 1617.1 cm^{-1} 为苯环的骨架伸缩振动吸收峰；2859.8、2923.8、2955.9 cm^{-1} 为吡咯环上 C—H 伸缩振动吸收峰。

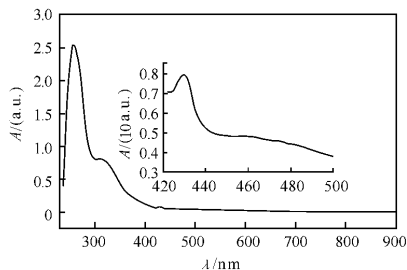


图 2 mNPF 的 UV-Vis 光谱图

Fig. 2 UV-Vis spectrum of mNPF

MS(m/z): 883 为 mNPF 的分子离子峰 ($M-1^+$, $C_{68}N_2O_2H_8$), 838.2 为 mNPF 脱掉一个 NO_2 的碎片峰 ($M-46^+$, $C_{68}NH_8$), 720 为 C_{60} 的碎片峰 (720, C_{60}^+ , 100%)。

^1H NMR 谱 (DMSO, 300 MHz) 中 mNPF 苯环上有 4 个 H, 分别为 H^1 、 H^2 、 H^3 和 H^4 , 其中 H^3 由于与 H^2 、 H^4 之间的耦合, 在 7.52 出现三重峰, 耦合常数为 8.1 Hz; H^2 和 H^4 的化学位移相同, 与 H^3 耦合在 8.11 出现双峰, 耦合常数为 8.1 Hz; H^1 由于没有邻接氢, 在 8.70 出现一单峰; 吡咯环上 $-\text{CH}_2-$ 的两个 H 之间相互耦合, 分别在 4.96 和 4.25 出现双峰, 其耦合常数 10.4 Hz, 位于同碳耦合范围之内; 吡咯环上与苯环相连的 $-\text{CH}$ 上的 H 出现在 4.91, 单峰。显然位于吡咯环上 H 比普通五元环上 H 的化学位移要大得多, 这是由于 C_{60} 和硝基苯基的强吸电子作用及 C_{60} 的环电流所致。

^{13}C NMR (DMSO, 75 MHz): 134.68、129.98、123.60、123.20 处为苯环碳吸收峰; 78.14 和 62.67 分别为吡咯环上 $-\text{CH}$ 和 $-\text{CH}_2$ 碳吸收峰; 156.51、154.45、153.56、152.36、148.71、147.34、146.73、146.61、146.47、146.44、146.31、146.28、146.13、146.07、145.94、145.75、145.66、145.59、145.54、145.49、145.42、144.95、144.70、144.61、144.55、143.42、143.30、142.95、142.88、142.83、142.80、142.59、142.53、142.51、142.43、142.35、142.32、142.17、142.13、141.98、141.81、141.12、141.09、

141.06、140.49、140.47、140.34、139.79、137.77、136.61、136.44、136.09、76.89、59.10 为 C_{60} 碳的吸收峰。结果表明,产物为目标产物 mNPF。

2.4 mNPF 的热稳定性

采用 WCR-1B 差热分析仪对 mNPF 的热稳定性进行研究,实验气氛为空气,氧化铝池,升温速率 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,实验温度范围为室温至 $1100\text{ }^\circ\text{C}$,试样量 4.1 mg 。结果如图3所示。

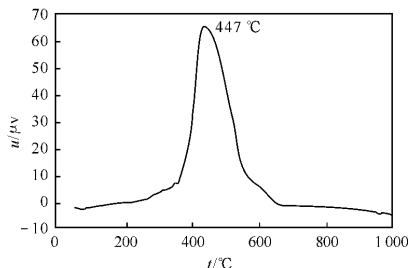


图3 mNPF 的差热曲线

Fig. 3 DTA curve of mNPF

由图3可知,mNPF 受热后表现为放热分解。当升温速率为 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 时,分解放热峰峰值温度 t_m 可达 $447\text{ }^\circ\text{C}$ 。因此,可以认为 mNPF 的热稳定性良好。

3 结论

(1) 利用 1,3-偶极环加成反应,通过 C_{60} 、间-硝基苯甲醛与甘氨酸在甲苯中加热反应合成出含硝基富勒烯衍生物 mNPF,在反应物计量比为 1:4:6、反应温度为 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间 24h 及甲苯体积为 80 mL 时为反应的最佳条件,mNPF 的收率为 82.1% 。

(2) 用 FT-IR、MS、 ^1H NMR、 ^{13}C NMR 以及 UV-Vis 等方法对 mNPF 结构进行了表征,结果表明,所得产物为目标化合物。

(3) 热稳定性研究表明,mNPF 热稳定性良好。

参考文献:

[1] 李疏芬,何德球,单文刚,等. C_{60} 对 NC、RDX 热分解

作用的探讨[J]. 火炸药学报,1997,20(2):13-16.

LI Shu-fen, HE De-qiu, SHAN Wen-gang, et al. The effect of C_{60} on pyrolysis of NC, RDX [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 1997, 20(2): 13-16.

[2] 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.

LI Shu-fen, GAO Fan, ZHAO Feng-qi, et al. Catalytic mechanism of fullerene in RDX-CMDB propellants [J]. Journal of Propulsion Technology, 2000, 21(3): 75-78.

[3] 何德球,李疏芬,苏航,等. 一种新型固体推进剂组分——球烯及其衍生物[J]. 火炸药学报,1997,20(4): 22-25.

HE De-qiu, LI Shu-fen, SU Hang, et al. A new component of solid propellant—— fullerene and its derivative [J]. Chinese Journal of Explosive and Propellants, 1997, 20(4): 22-25.

[4] 金波,彭汝芳,舒远杰,等. 新型含能富勒烯衍生物的合成研究[J]. 高压物理学报,2006,20(2):220-224.

JIN Bo, PENG Ru-fang, SHU Yuan-jie, et al. Study on the synthesis of new energetic fullerene derivative [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2006, 20(2): 220-224.

[5] 彭汝芳,金波,马冬梅,等. 2-(2-硝基苯基)吡咯烷[3',4':1,2][60]富勒烯的合成[J]. 火炸药学报,2007,30(2):29-32.

PENG Ru-fang, JIN Bo, MA Dong-mei, et al. Synthesis of 2-(2-nitrophenyl) fulleropyrrolidine [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2007, 30(2): 29-32.

[6] 余文煊,欧育湘,温敬铨. 物理有机化学[M]. 北京:北京理工大学出版社,1991.

YU Wen-xuan, OU Yu-xiang, WEN Jing-Quan. Physical Organic Chemistry [M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 1991.

[7] Cruz P, Hoz A, Langa F, et al. Cycloadditions to [60] fullerenen using microwave irradiation: A convenient and expeditious procedure [J]. Tetrahedron, 1997, 53(7): 2599-2608.