

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C01B 31/02 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200610016734.4

[43] 公开日 2006年9月13日

[11] 公开号 CN 1830768A

[22] 申请日 2006.3.31

[21] 申请号 200610016734.4

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 曲晓刚 徐海霞 李 奚

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司

代理人 马守忠

权利要求书 1 页 说明书 5 页

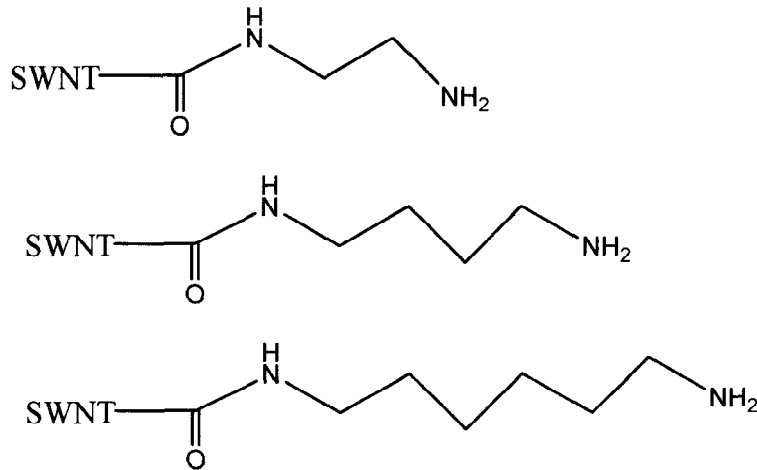
[54] 发明名称

氨基化的单壁碳纳米管及其制备方法

[57] 摘要

本发明属于氨基化的单壁碳纳米管及其制备方法。选用单壁碳纳米管为起始原料，用混合酸将之羧基化以后与二氯亚砷在 70℃ 温度下发生酰氯化反应，然后在一定温度下在系列二胺溶液中进行氨解反应得到氨基化的单壁碳纳米管。碳纳米管可以穿过细胞膜，有望成为药物的载体，而将其进行氨基化以后，由于具有比较活泼的氨基，可以与酶、蛋白质、抗体和药物大分子等进一步反应并且不影响它们的生物活性，有助于它们进入细胞内实现其功能，而且功能化后的单壁碳纳米管降低了对细胞的毒性。

1、一种氨基化的单壁碳纳米管，其特征在于具有如下结构：



2、如权利要求 1 所述氨基化单壁碳纳米管的制备方法，其步骤和条件为：1)、单壁碳纳米管质量 mg 与 $H_2SO_4:HNO_3=3:1$ 的混合酸溶液体积 ml 的配比为 1~3:4~5，按配比将单壁碳纳米管加入到 $H_2SO_4:HNO_3=3:1$ 的混合酸溶液中，维持 30~40℃ 超声 24 小时后稀释到纯水中，其中， $H_2SO_4:HNO_3=3:1$ 的混合酸溶液与纯水体积比为 2~5: 10~25，离心洗涤至 pH4~5，干燥得到羧基化的单壁碳纳米管；

2)、将羧基化的碳纳米管加入到含 5% 二甲基甲酰胺 (DMF) 的二氯亚砷溶液中，羧基化碳纳米管的质量 mg 与其加入的混合溶液的体积 ml 的配比为 5: 1，于 70℃ 加热回流反应 24 小时，离心，四氢呋喃超声洗涤离心，干燥，得到酰氯化的单壁碳纳米管；

3)、酰氯化的单壁碳纳米管在二胺溶液中加热反应 96 小时，离心后依次用无水乙醇、丙酮和二氯甲烷洗涤，干燥，得到氨基化的单壁碳纳米管。

氨基化的单壁碳纳米管及其制备方法

技术领域

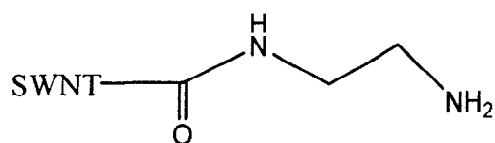
本发明属于单壁碳纳米管的氨基化及其制备方法。

背景技术

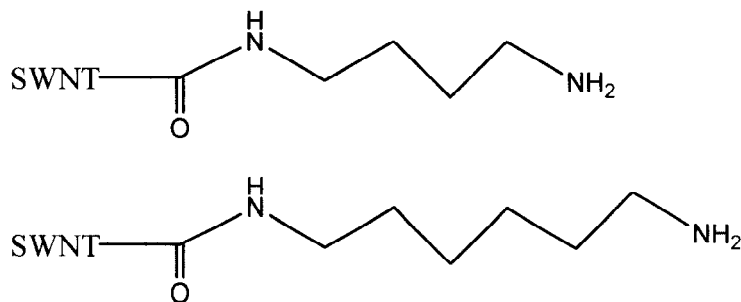
1991年日本科学家Sumio Iijima发现了碳纳米管，并于1993年发现了单壁碳纳米管。碳纳米管因其突出的机械、物理性质，在其被发现不久便被认为是未来科技的一种新型材料。但是，碳纳米管在水相和有机相的极差的溶解性和难以进行后续的合成限制了它的应用。将纳米管进行适当的功能化，如修饰上一些化学功能团，就可以克服这些困难，因此吸引了很多的合成化学家和材料学家，并且在这十多年中得到迅猛发展。但是，国内外的大部分工作（如进行氟化）实验条件苛刻，危险性高，或者由于中间体寿命短（如使用偶联剂）产率低。因而至今很少有高效、快捷的实验方法将其进行功能化。

发明内容

本发明的目的是将单壁碳纳米管进行氨基化；氨基化的单壁碳纳米管具有如下结构：



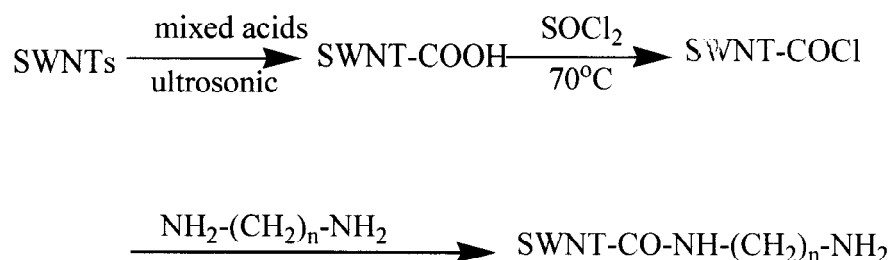
;



本发明的另一目的是提供一种氨基化的单壁碳纳米管制备方法。

本发明在不破坏单壁碳纳米管结构的基础上,引入能够与 DNA、蛋白质、抗体和药物分子等作用的化学性质活泼的氨基,将单壁碳纳米管进行了有效的功能化。由于该过程既保留了纳米管自身的特性,又有活泼的氨基可以进行诸多的化学反应,并且产品降低了单壁碳纳米管的细胞毒性,为开发新的药物载体提供了新的思路、产品和技术方法。

本发明合成反应式如下:



其中, $n=2, 4, 6$

提供一种氨基化的单壁碳纳米管制备方法,其步骤和条件为:

1)、单壁碳纳米管质量 mg 与 $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3=3:1$ 的混合酸溶液体积 ml 的配比为 1~3: 4~5, 按配比将单壁碳纳米管加入到 $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3=3:1$ 的混合酸溶液中,维持 30~40℃ 超声 24 小时后稀释到纯水中,其中, $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3=3:1$ 的混合酸溶液与纯水体积比为 2~5: 10~25, 离心洗涤至 pH4~5, 干燥得到羧基化的单壁碳纳米

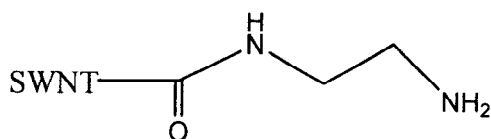
管；

2)、将羧基化的碳纳米管加入到含 5%二甲基甲酰胺 (DMF) 的二氯亚砷溶液中, 羧基化碳纳米管的质量 mg 与其加入的混合溶液的体积 ml 的配比为 5: 1, 于 70℃加热回流反应 24 小时, 离心, 四氢呋喃超声洗涤离心, 干燥, 得到酰氯化的单壁碳纳米管;

3)、酰氯化的单壁碳纳米管在二胺溶液中加热反应 96 小时, 离心后依次用无水乙醇、丙酮和二氯甲烷洗涤, 干燥, 得到氨基化的单壁碳纳米管。其收率 45—75%。

具体实施方式

实施例 1: 单壁碳纳米管的乙二胺酰胺化



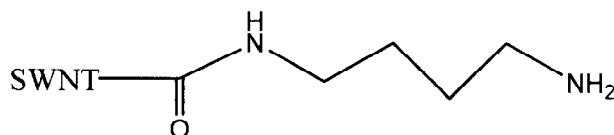
首先按文献方法合成酰氯化的单壁碳纳米管, 将单壁碳纳米管 20mg 加入到 80ml $H_2SO_4:HNO_3$ (3:1) 的混合酸溶液中维持 30~40℃超声 24 小时后稀释到 400ml 纯水中, 离心洗涤至 pH4~5, 干燥得到羧基化的单壁碳纳米管。然后在 2.5ml 含有 5%的二甲基甲酰胺的二氯亚砷溶液中加入 12mg 羧基化的碳纳米管, 维持 70℃加热回流反应 24 小时, 离心后, 用四氢呋喃超声洗涤离心, 重复四次, 干燥得到酰氯化的单壁碳纳米管。

将 10mg 酰氯化的单壁碳纳米管加入到 3ml 乙二胺溶液中, 搅拌反应 96 小时。离心, 用无水乙醇洗涤, 超声 5min, 离心 10min, 重复 4 次后, 用二氯甲烷超声洗涤后离心, 固体在 75℃恒温真空干燥

过夜。收率 60%。

产品的结构表征：(1) 红外光谱：3404 cm^{-1} 左右出现游离氨基的强振动吸收峰，1536 cm^{-1} 和 1212 cm^{-1} 出现仲酰胺的的酰胺 II 带和酰胺 III 带。(2) 核磁共振：化学位移 $\delta=8.05$ ，1H，单峰，-NH-； $\delta=3.03$ ，2H，三重峰- CH_2 -； $\delta=3.84$ ，2H，三重峰，- CH_2 -。(3) 热重分析：杂质含量 1%。

实施例 2：单壁碳纳米管的 1,4-丁二胺酰胺化

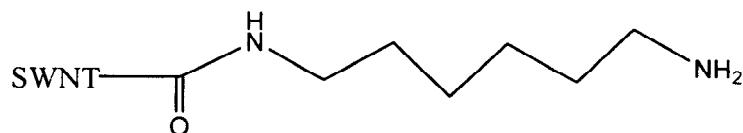


同实例 1 得到酰氯化的单壁碳纳米管。用 45mg SWNTs 在 160ml 混合酸溶液中反应，得到的 24mg 羧基化的单壁碳纳米管与 5ml 含 5% DMF 的二氯亚砷溶液中反应。

将 20mg 酰氯化的单壁碳纳米管加入到 5ml 1,4-丁二胺的溶液中，维持外围温度 80 $^{\circ}\text{C}$ 搅拌反应 96 小时，用无水乙醇洗涤，超声 5min，离心 10min，重复 4 次后，用丙酮:水 1:1 的混和溶液超声洗涤离心，重复四次，用二氯甲烷超声洗涤后离心，固体在 100 $^{\circ}\text{C}$ 恒温真空干燥过夜。收率 50%。

产品的结构表征：(1) 红外光谱：3410 cm^{-1} 左右出现游离氨基的强振动吸收峰，1574 cm^{-1} 和 1223 cm^{-1} 出现仲酰胺的的酰胺 II 带和酰胺 III 带。(2) 核磁共振： $\delta=3.45$ ，2H，三重峰- CH_2 -； $\delta=2.79$ ，2H，多重峰- CH_2 -， $\delta=1.52$ ，4H，三重峰- CH_2 -。(3) 热重分析：杂质含量 6%。

实例 3：



实验方法及条件同实施例 2，不同之处在于(1) 60mg SWNTs 在 200ml 混酸中反应，使得羧基化以及后来酰氯化的单壁碳纳米管重量增加；(2) 10ml 1,6-己二胺取代 1,4-丁二胺，且外围温度控制在 120℃。产品 110℃真空干燥。收率 70%。

产品的结构表征：(1) 红外光谱：3410 cm^{-1} 左右出现游离氨基的强振动吸收峰，1577 cm^{-1} 和 1248 cm^{-1} 出现仲酰胺的的酰胺 II 带和酰胺 III 带。(2) 核磁共振： $\delta=3.39$ ，2H，三重峰-CH₂-； $\delta=2.92$ ，2H，多重峰，-CH₂-， $\delta=1.59$ ，4H，三重峰，-CH₂-， $\delta=1.35$ ，4H，三重峰，-CH₂-。(3) 热重分析：杂质含量 3%。