

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C07D 233/08 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200610016992.2

[43] 公开日 2006年12月13日

[11] 公开号 CN 1876635A

[22] 申请日 2006.7.7

[21] 申请号 200610016992.2

[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 高翔 郑敏

[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 6 页 附图 2 页

[54] 发明名称

1,4—二苄基—2,3—苄脒 C_{60} 的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种 1,4-二苄基-2,3-苄脒 C_{60} 的制备方法。用电化学还原法生成的 C_{60}^{2-} 与苯腈 (PhCN) 反应,选择性的合成出具有较大空间位阻的 cis-1 衍生物: 1,4-二苄基-2,3-苄脒 C_{60} 。这是首次用富勒烯负离子合成出的具有较大空间位阻的富勒烯的 cis-1 型的衍生物。产物的结构直接证明了 C_{60}^{2-} 阴离子具有断裂腈基的 $C\equiv N$ 键的能力,这是首次用一个非金属中心断开 $C\equiv N$ 键。将在生物和医学等方面有很好的应用。

1. 一种 1,4-二苄基-2,3-苄脒 C₆₀ 的制备方法，其特征在于，步骤和条件为：

在 0.2mol/L 四丁基高氯酸铵的苯腈溶液中，在 N₂ 或 Ar 的保护下，通过加-1.1 V 的还原电位，饱和甘汞电极作参比电极进行控制电位本体电解，将 50-200mg C₆₀ 还原成 C₆₀²⁻，当达到理论电量 13.4-53.6 库仑，继续电解，使 C₆₀²⁻ 与苯腈发生反应，直到用循环伏安能看到在-0.51 V 处出现一个突起的峰，然后，加入已用惰性气体保护的相对于 C₆₀ 的 10-50 倍当量的苄基溴，反应进行 40min 后停止，用旋转蒸发将溶剂除去，用甲醇清洗以除去四丁基高氯酸铵和未反应的苄基溴，膜过滤后，在真空干燥箱中干燥，得到 1,4-二苄基-2,3-苄脒 C₆₀。

1,4-二苄基-2,3-苄脒 C₆₀ 的制备方法

技术领域

本发明涉及 1,4-二苄基-2,3-苄脒 C₆₀ 的制备方法，属于富勒烯衍生物的制备技术领域。

背景技术

自C₆₀被发现和宏观量制备以来，人们对富勒烯研究的大量工作致力于合成新型的富勒烯衍生物，由于它们在材料、催化、生物和医学等方面具有广泛的应用前景。

由于富勒烯具有缺电子多聚烯烃的性质，作为亲电试剂，它能和亲核试剂发生亲核加成，自由基加成和环加成等反应，制备出多种功能化的富勒烯衍生物。但是，由于其缺电子性，中性富勒烯不能和亲电试剂反应。与之相反，C₆₀得到电子后生成的C₆₀负离子却是很好的亲核体，能和亲电试剂反应，弥补了中性富勒烯在反应活性上的不足之处。C₆₀负离子很稳定，已经在富勒烯衍生物的合成中发挥了重要的作用。1993年，**Kadish**小组首次用电化学还原方法得到的C₆₀²⁻与碘甲烷反应，制备出(CH₃)₂C₆₀ 【美国化学会志，第115卷，8505—8506，Kadish，美国化学学会，1993年7月 文章名：选择性的电合成二甲基C₆₀：一个独创的可控制的功能化富勒烯的方法

(Kadish, Selective Electrosynthesis of (CH₃)₂C₆₀: A novel Method for Controlled Functionalization of Fullerene), 8505—8506, 【】
随后，化学或电化学产生的C₆₀²⁻与不同的烷基卤代物发生反应，合成出很

多单卤代 ($C_{60}RH$) 或二卤代 ($C_{60}R_2$ 或 $C_{60}RR'$) 的富勒烯衍生物。然而, 截至目前 C_{60}^{2-} 负离子化学仅限于同各种卤代物反应, 还没有新的反应用于制备富勒烯衍生物报道。

发明内容

本发明的目的提供一种 **1,4-二苄基-2,3-苄脒 C_{60}** 的制备方法。

本发明的制备方法, 以 C_{60} 为反应物, 通过电化学还原的方法, 将 C_{60} 还原为 C_{60}^{2-} , 继续电解, 使 C_{60}^{2-} 和苯腈 ($PhCN$) 发生反应, 断开腈基的 $C\equiv N$ 键。然后让它和亲电试剂苄基溴发生反应, 合成出 **1,4-二苄基-2,3-苄脒 C_{60}** 。

其具体的步骤和条件如下: 在 0.2mol/L 四丁基高氯酸铵的苯腈溶液中 (以下简称: 0.2 M TBAP PhCN), 在 N_2 或 Ar 的保护下, 通过加-1.1 V 的还原电位, 饱和甘汞电极 (SCE) 作参比电极 (以下简称: -1.1 V vs. SCE), 进行控制电位本体电解 (CPE), 将 50-200mg C_{60} 还原成 C_{60}^{2-} , 当达到理论电量 13.4-53.6 库仑 (C), 继续电解, 使 C_{60}^{2-} 与 PhCN 发生反应, 直到用循环伏安 (CV) 能看到在-0.51 V 处出现一个突起的峰 (如图 1)。然后, 加入已用惰性气体保护的相对于 C_{60} 10—50 倍当量的苄基溴, 反应 40min 停止。用旋转蒸发将溶剂除去, 用甲醇清洗以除去四丁基高氯酸 (以下简称: TBAP) 和过量未反应的苄基溴, 膜过滤后, 在真空干燥箱中干燥, 得到富勒烯的 *cis*-1 型的衍生物: **1,4-二苄基-2,3-苄脒 C_{60}** 粗产品。

用硅胶柱将反应得到的粗产品进行提纯, 以得到高纯度的富勒烯的 *cis*-1 型的衍生物: **1,4-二苄基-2,3-苄脒 C_{60}** 。

其分离方法如下: CS_2 溶解后, 上样, 先用正己烷作淋洗剂分离出未反应的 C_{60} 、1,2-(PhCH₂)₂ C_{60} 和 1,4-(PhCH₂)₂ C_{60} ; 然后用体积比为 1: 3 的甲苯

/正己烷的混合液作淋洗剂，分离得到纯的富勒烯的 *cis*-1 型的衍生物：1,4-二苄基-2,3-苄脒 C60。

也可用高效液相色谱（以下简称：HPLC），在硅胶柱上，用甲苯/环己烷（30：70，体积比）的混合液作流动相，进行分离、纯化（图 2 就是粗产品的 HPLC 图）最终得到纯的 1,4-二苄基-2,3-苄脒 C60。

发明人对 C_{60}^{2-} 的反应活性的研究过程中，发现 C_{60}^{2-} 与所用的溶剂苯腈（PhCN）发生了反应，高选择性的合成出含有较大空间位阻基团的 *cis*-1 加合物：1,4-二苄基-2,3-苄脒 C60。这是首次关于 C_{60}^{2-} 与 PhCN 的反应的报道，同时，也是首次用富勒烯负离子合成出的具有较大空间位阻的富勒烯的 *cis*-1 型的衍生物。这种产物的结构直接证明了 C_{60}^{2-} 阴离子具有断裂腈基的 $C\equiv N$ 键的能力，这是首次用一个非金属中心断开 $C\equiv N$ 键的技术。

并且，本发明还具有以下特点：

1. 本发明是利用 C_{60} 在 0.2 M TBAP PhCN 溶液中，具有四个可逆的单电子氧化还原电对，在 N_2 或 Ar 的保护下，通过加 -1.1 V vs. SCE 的还原电位，进行本体电解，高选择性的得到 C_{60}^{2-} 阴离子，因而具有简单、高效，可控性高的特点。

2. 本发明在温和的条件下，成功的进行了 C_{60}^{2-} 和 PhCN 的反应，用 C_{60}^{2-} 实现了 $C\equiv N$ 键的断裂，为 C_{60}^{2-} 阴离子断开 $N\equiv N$ 键提供了可能。

3. 本发明高度选择性的合成出具有较大空间位阻的富勒烯的 *cis*-1 型的衍生物：1,4-二苄基-2,3-苄脒 C60，使分离、纯化简单易行。

4. 本发明制备的具有较大空间位阻的富勒烯的 *cis*-1 型的衍生物：1,4-二苄基-2,3-苄脒 C60，将在生物和医学等方面具有应用前景。

附图说明

图 1. 当电解过量至出现-0.51 V 的峰时（用箭头作标记）的循环伏安图 (CV)，参比电极是饱和甘汞；

图 2. 粗产物的高效液相色谱 (HPLC) 图。硅胶柱，流动相：甲苯/环己烷 (30: 70, 体积比)；

图 3. 本发明的制备的具有较大空间位阻的富勒烯的 *cis*-1 型的衍生物：1,4-二苄基-2,3-苄脒 C₆₀ 的晶体结构图。

具体实施方式

以下结合具体实例对本发明的技术方案作进一步说明。

实施例 1

在 0.2mol/L 四丁基高氯酸铵的苯腈溶液中（以下简称：0.2 M TBAP PhCN），在 N₂ 或 Ar 的保护下，通过加-1.1 V 的还原电位，饱和甘汞电极(SCE)作参比电极（以下简称：-1.1 V vs. SCE），进行控制电位本体电解（CPE），将 50mg C₆₀ 还原成 C₆₀²⁻，当达到理论电量 13.4 库仑（C）后，继续电解，使 C₆₀²⁻与 PhCN 发生反应，直到用循环伏安（CV）能看到在-0.51 V 处出现一个突起的峰（如图 1）。然后，加入已用惰性气体保护的相对于 C₆₀ 40 倍当量的苄基溴，反应 40min 停止。用旋转蒸发将溶剂除去，用甲醇清洗以除去四丁基高氯酸（以下简称：TBAP）和过量未反应的苄基溴，膜过滤后，在真空干燥箱中干燥，得到 1,4-二苄基-2,3-苄脒 C₆₀ 粗产品。

用硅胶柱将反应得到的粗产品进行分离，以得到纯净的富勒烯的 *cis*-1 型的衍生物：CS₂ 溶解后，上样，先用正己烷作淋洗剂分离出未反应的 C₆₀、1,2-(PhCH₂)₂C₆₀ 和 1,4-(PhCH₂)₂C₆₀；然后用甲苯/正己烷（1: 3, 体积比）的

混合物作淋洗剂分离得到纯的富勒烯的 *cis*-1 型的衍生物: 1,4-二苄基-2,3-苄脒 C60。

也可用高效液相色谱（以下简称：HPLC），在硅胶柱上，用甲苯/环己烷（30：70，体积比）的混合物作流动相，进行分离、纯化，最终得到纯的富勒烯的 *cis*-1 型的衍生物: 1,4-二苄基-2,3-苄脒 C60。

实施例 2

在与实施例 1 相同的条件下，使 C602-和 PhCN 发生反应后，加入相对于 C60 50 倍当量的苄基溴，其它条件和步骤与实施例 1 相同。

实施例 3

在与实施例 1 相同的条件下，使 C602-和 PhCN 发生反应后，加入相对于 C60 30 倍当量的苄基溴，其它条件和步骤与实施例 1 相同。

实施例 4

在与实施例 1 相同的条件下，使 C602-和 PhCN 发生反应后，加入相对于 C60 20 倍当量的苄基溴，其它条件和步骤与实施例 1 相同。

实施例 5

用 100mgC60，在与实施例 1 相同的条件下，电解至理论电量 26.8 库仑，继续电解，使 C602-与 PhCN 发生反应，其它条件和步骤与实施例 1 相同。

实施例 6

用 200mgC60，在与实施例 1 相同的条件下，电解至理论电量 53.6 库仑，继续电解，使 C602-与 PhCN 发生反应，其它条件和步骤与实施例 1 相同。

实施例 7

在与实施例 5 相同的条件下，使 C602-和 PhCN 发生反应后，加入相对

于 C60 50 倍当量的苄基溴，其它条件和步骤与实施例 5 相同。

实施例 8

在与实施例 5 相同的条件下，使 C60₂-和 PhCN 发生反应后，加入相对于 C60 30 倍当量的苄基溴，其它条件和步骤与实施例 5 相同。

实施例 9

在与实施例 5 相同的条件下，使 C60₂-和 PhCN 发生反应后，加入相对于 C60 20 倍当量的苄基溴，其它条件和步骤与实施例 5 相同。

实施例 10

在与实施例 6 相同的条件下，使 C60₂-和 PhCN 发生反应后，加入相对于 C60 50 倍当量的苄基溴，其它条件和步骤与实施例 6 相同。

实施例 11

在与实施例 6 相同的条件下，使 C60₂-和 PhCN 发生反应后，加入相对于 C60 30 倍当量的苄基溴，其它条件和步骤与实施例 6 相同。

实施例 12

在与实施例 6 相同的条件下，使 C60₂-和 PhCN 发生反应后，加入相对于 C60 20 倍当量的苄基溴，其它条件和步骤与实施例 6 相同。

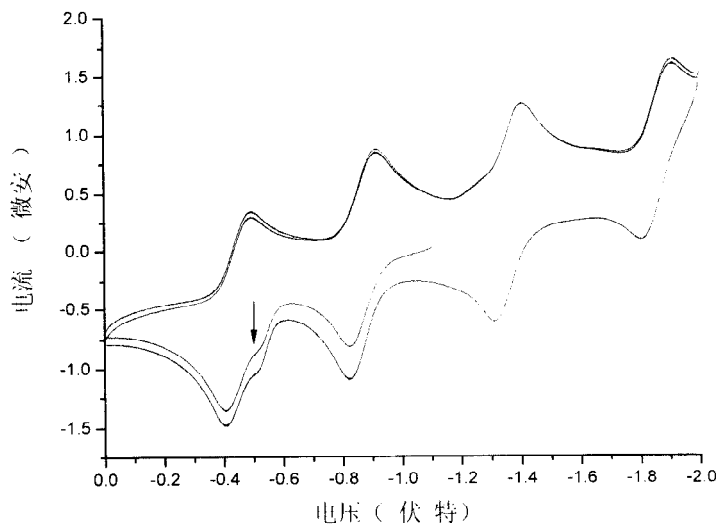


图 1.

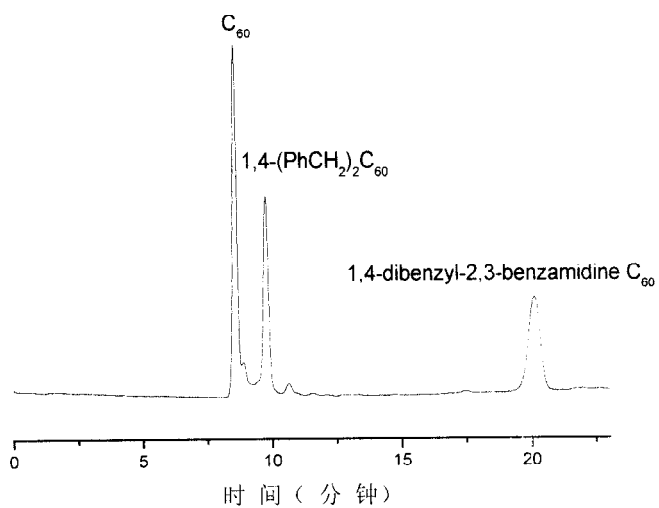


图 2.

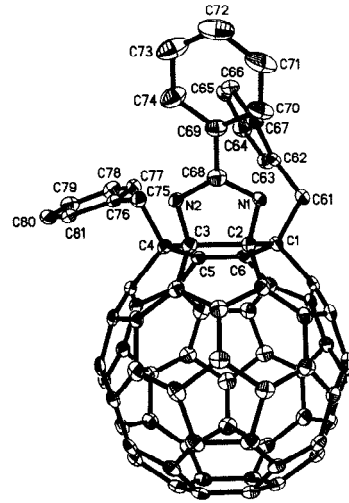


图 3.