

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C07D 263/52 (2006.01)
C01B 31/02 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810050433.2

[43] 公开日 2009年1月21日

[11] 公开号 CN 101348469A

[22] 申请日 2008.3.6

[21] 申请号 200810050433.2

[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 李芳芳

[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2页 说明书7页 附图4页

[54] 发明名称

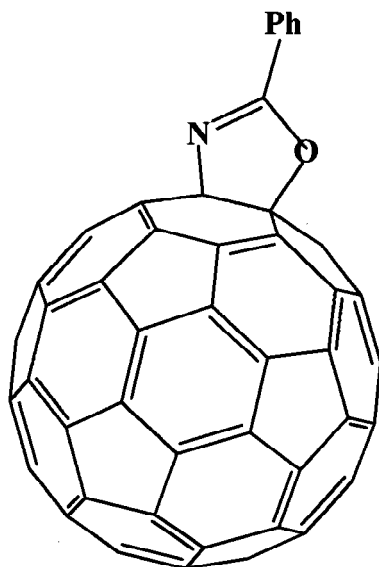
含有环苯基亚胺酯结构的 C_{60} 衍生物及制法

[57] 摘要

本发明涉及含有环苯基亚胺酯结构的 C_{60} 衍生物及制备方法。用电化学还原法生成的 C_{60}^{3-} 与微量水和苯腈反应，首次合成结构全新的含有环苯基亚胺酯的 C_{60} 衍生物：[6, 6] 环苯基亚胺酯 C_{60} 。该化合物进一步与苄基溴进行反应，可以获得 1, 4-二苄基-2, 3-环苯基亚胺酯 C_{60} 。该类化合物具有五元环的唑啉结构，产物的结构通过单晶 X-射线衍射、高分辨质谱和核磁表征得以确定。结果表明该方法可高效合成具有唑啉环结构的新型 C_{60} 衍生物。本发明提供的化合物预计在医药领域以及光电转化材料方面具有应用前景，亦应具有一定的杀菌潜质，还具有潜在的光电转化应用前景。

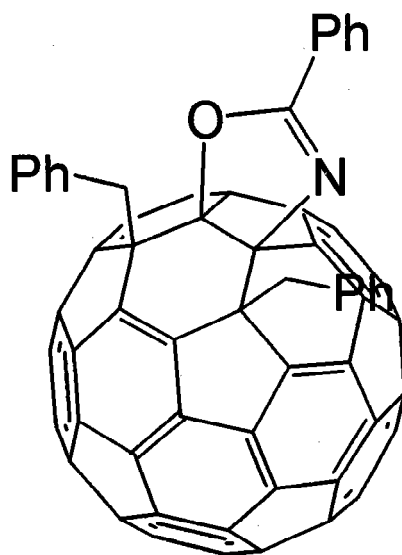
1、含有环苯基亚胺酯结构的 C_{60} 衍生物，其特征在于，其包括[6,6]环苯基亚胺酯 C_{60} 和 1,4-二苄基-2,3-环苯基亚胺酯 C_{60} ；

[6,6]环苯基亚胺酯 C_{60} 的结构式如下：



其中，Ph 表示苯基 C_6H_5- ；

1,4-二苄基-2,3-环苯基亚胺酯 C_{60} 的结构式如下：



其中，Ph表示苯基 C_6H_5- 。

2、如权利要求 1 所述的含有环苯基亚胺酯的 C_{60} 衍生物为制备方法，

所述的含有环苯基亚胺酯的 C_{60} 衍生物为[6,6]环苯基亚胺酯 C_{60} ，其特征在于，其制备的步骤和条件如下：

在 N_2 或 Ar 的惰性气氛保护下，在 0.05–0.5 M 四丁基高氯酸铵的苯腈溶液中，通过施加相对于饱和甘汞电极 -1.0 至 -1.6 V 的还原电位，将 C_{60} 还原成 C_{60}^{3-} ，生成的 C_{60}^{3-} 与溶剂中的微量水及苯腈发生反应，并在循环伏安中在 -0.51 V 处附近出现一个不可逆的氧化峰，停止还原，将施加电位调整为 0V，进行氧化，待氧化完成后，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，过滤，在真空干燥箱中干燥，得到[6,6]环苯基亚胺酯 C_{60} 粗产物，采用高效液相色谱，以甲苯作流动相，在 Buckyprep 柱上进行分离，得到纯的[6,6]环苯基亚胺酯 C_{60} 。

3、如权利要求 1 所述的含有环苯基亚胺酯的 C_{60} 衍生物为制备方法，所述的含有环苯基亚胺酯的 C_{60} 衍生物为 1,4-二苄基-2,3-环苯基亚胺酯 C_{60} ，其特征在于，其制备的步骤和条件如下：

在 N_2 或 Ar 的惰性气氛保护下，在 0.05–0.5 M 四丁基高氯酸铵的苯腈溶液中，通过施加相对于饱和甘汞电极 -1.0 至 -1.6 V 的还原电位，进行控制电位本体电解，将 C_{60} 还原成 C_{60}^{3-} 。生成 C_{60}^{3-} 之后不直接氧化，而是加入已用惰性气体保护的相对于 C_{60} 的 2–500 倍当量的苄基溴，进行 10–90 分钟的反应，之后用旋转蒸发除去反应溶剂，用甲醇清洗以除去四丁基高氯酸铵和过量未反应的苄基溴，过滤，在真空干燥箱中干燥，得到 1,4-二苄基-2,3-环苯基亚胺酯 C_{60} 粗产品，用甲苯作流动相，采用高效液相色谱，在 Buckyprep 柱上进行分离，得到纯的 1,4-二苄基-2,3-环苯基亚胺酯 C_{60} 。

含有环苯基亚胺酯结构的 C₆₀ 衍生物及制法

技术领域

本发明涉及含有环苯基亚胺酯结构的 C₆₀ 衍生物及制法，涉及采用 C₆₀ 负离子，制备和表征一类含有环苯基亚胺酯结构的 C₆₀ 衍生物，属于富勒烯衍生物的技术领域。

背景技术

富勒烯化合物为全碳的三维笼型分子，是自然界中碳元素继石墨、金刚石和无定形碳存在的另外一种形式。它们被认为是有机平面二维苯分子的三维类似分子，具有广泛的应用前景，自发现以来，引起了世界范围的研究兴趣。其自身和相应的化学衍生物已在光电转化、有机电子器件、催化、生物和医学等方面均表现出良好的应用性质。目前，发展新型的富勒烯衍生物的制备方法和探索新型的富勒烯化学反应是富勒烯研究领域的重点。

C₆₀是富勒烯化合物中的最典型代表。由于其丰度最大，有关富勒烯的研究和认识基本上都是通过对C₆₀的研究完成的。先前的研究表明，中性的富勒烯具有强烈的缺电子性质，是亲电试剂。它能和亲核试剂发生亲核加成；与之相反，C₆₀负离子富含电子，能和亲电试剂反应，弥补了中性富勒烯反应活性方面的不足，丰富了富勒烯的化学反应内容。由于两者之间的差异，采用C₆₀负离子很可能进行先前没有发现的新型反应，并制备出新颖的C₆₀衍生物。

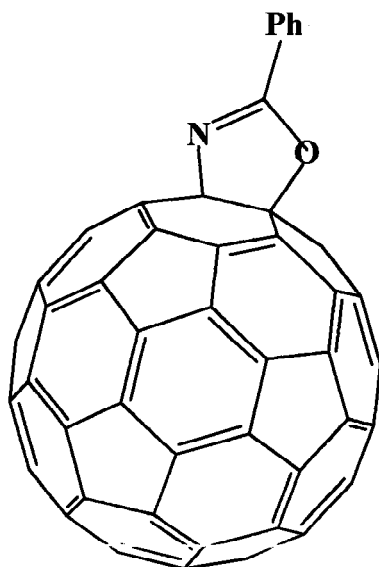
发明内容

最近，我们发现C₆₀三价负离子（C₆₀³⁻）与水和苯腈发生反应，可以生成

一类含有环苯基亚胺酯的新型 C_{60} 衍生物。该种类型反应和化合物结构目前尚未有报道。

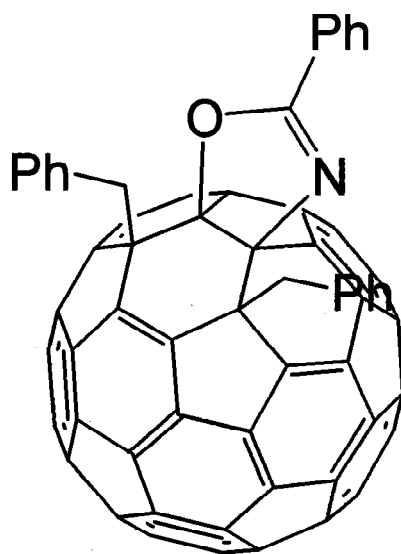
含有环苯基亚胺酯结构的 C_{60} 衍生物, 包括[6,6]环苯基亚胺酯 C_{60} 和 1,4-二苄基-2,3-环苯基亚胺酯 C_{60} ;

[6,6]环苯基亚胺酯 C_{60} 的结构式如下:



其中, Ph 表示苯基 C_6H_5- ;

1,4-二苄基-2,3-环苯基亚胺酯 C_{60} 的结构式如下:



其中, Ph表示苯基 C_6H_5- 。

下面介绍含有环苯基亚胺酯的 C_{60} 衍生物的制备方法。

(1) [6,6]环苯基亚胺酯 C_{60} 的制备方法，步骤和条件如下：

在 N_2 或 Ar 的惰性气氛保护下，在 0.05–0.5 M 四丁基高氯酸铵的苯腈溶液中，通过施加相对于饱和甘汞电极 -1.0 至 -1.6 V 的还原电位，进行控制电位本体电解，将 C_{60} 还原成 C_{60}^{3-} ，生成的 C_{60}^{3-} 与溶剂中的微量水及苯腈发生反应，并在循环伏安中在 -0.51 V 处附近出现一个不可逆的氧化峰（如图 1），停止还原，将施加电位调整为 0V，进行氧化，待氧化完成后，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，过滤，在真空干燥箱中干燥，得到[6,6]环苯基亚胺酯 C_{60} 粗产物。采用高效液相色谱(HPLC)，以甲苯作流动相，在 Buckyprep 柱上进行分离（图 2），得到纯的[6,6]环苯基亚胺酯 C_{60} 。称其为化合物 1，其结构式如上所示。

(2) 在 N_2 或 Ar 的惰性气氛保护下，在 0.05–0.5 M 四丁基高氯酸铵的苯腈溶液中，通过施加相对于饱和甘汞电极 -1.0 至 -1.6 V 的还原电位，进行控制电位本体电解，将 C_{60} 还原成 C_{60}^{3-} 。生成 C_{60}^{3-} 之后（如图 1）不直接氧化，而是加入已用惰性气体保护的相对于 C_{60} 的 2–500 倍当量的苄基溴，进行 10–90 分钟的反应，之后用旋转蒸发除去反应溶剂，用甲醇清洗以除去四丁基高氯酸铵和过量未反应的苄基溴，过滤，在真空干燥箱中干燥，得到 1,4-二苄基-2,3-环苯基亚胺酯 C_{60} 粗产品，用甲苯作流动相，采用高效液相色谱，在 Buckyprep 柱上进行分离（图 3），得到纯的 1,4-二苄基-2,3-环苯基亚胺酯 C_{60} 。称其为化合物 2，其结构式如上所示。

一类含有环苯基亚胺酯结构的 C_{60} 衍生物的特征。

图 4 是化合物 1,4-二苄基-2,3-环苯基亚胺酯 C_{60} 的单晶 X-射线衍射图。

从图中可见 C_{60} 、1,4-二苄基和加成在 2,3-位的带有苯基的含有杂原子的五元环。由于分子本身的对称性，图中杂原子的位置可以是 O 原子或 N 原子，但不能同时是相同的原子。图 5 是该化合物的 ^{13}C NMR 谱图，其中 98.0 ppm 和 91.5 ppm 处的共振峰分别对应与 O 和 N 相连的 $C_{60} sp^3 C$ 原子的信号，表明该化合物中存在苯基亚胺酯结构。其余的共振峰分别来自 C_{60} 和其它加成基团，与指认结构一致。

图 6 是化合物[6,6]环苯基亚胺酯 C_{60} 的 MALDI-FT-ICR 高分辨质谱，其质子化的分子离子峰为 840.04214，表明其分子式为 $C_{67}H_5NO$ ，即其结构为环苯基亚胺酯 C_{60} 。所测之值与理论值 (840.04494) 的误差仅为 3.3 ppm，表明结构指认可靠。图 7 是该化合物的 ^{13}C NMR 谱图，与 1,4-二苄基-2,3-环苯基亚胺酯 C_{60} 的结果相似，在 96.6 ppm 和 91.6 ppm 处的共振峰分别对应与 O 和 N 相连的 $C_{60} sp^3 C$ 原子的信号，再一次确认该化合物中存在苯基亚胺酯结构。另外，值得注意的是在 $C_{60} sp^2 C$ (147.5–135.4 ppm) 区域内仅出现了 26 个峰，表明该化合物具有 C_s 对称性。因此，该化合物为[6,6]环苯基亚胺酯 C_{60} 。其余的共振峰分别来自加成基团，与指认结构一致。

本发明提供的含有环苯基亚胺酯结构的 C_{60} 衍生物由于在分子结构上同时具有环苯基亚胺酯和 C_{60} 两个部分，预计在医药领域以及光电转化材料方面具有应用前景。先前的研究表明，苯基亚胺酯化合物具有良好的杀菌活性 (Gerusz 等，美国专利 “Fungicidal phenylimidate derivatives”，专利号 6656967，2003年12月3日)，本发明提供的化合物亦应具有一定的杀菌潜质。另外，研究结果还表明， C_{60} 衍生物具有良好的光电转化性能，可应用于下

一代太阳能电池 (Kim 等 *Science* 2007, 317, 222-225), 因此, 本发明提供的化合物也同样具有潜在的光电转化应用前景。

综上所述, 本发明提供的含有环苯基亚胺酯结构的 C_{60} 衍生物具有潜在的重要应用前景和经济价值。

附图说明

图 1. C_{60}^{3-} 与水和苯腈发生反应后的循环伏安图。

图 2. [6,6]环苯基亚胺酯 C_{60} 粗产物的 HPLC 图。分离柱: Buckyprep; 流动相: 甲苯。

图 3. 1,4-二苄基-2,3-环苯基亚胺酯 C_{60} 粗产品的 HPLC 图。分离柱: Buckyprep; 流动相: 甲苯。

图 4. 1,4-二苄基-2,3-环苯基亚胺酯 C_{60} 的单晶 X-射线衍射图。

图 5. 1,4-二苄基-2,3-环苯基亚胺酯 C_{60} 的 ^{13}C NMR 谱图。

图 6. [6,6]环苯基亚胺酯 C_{60} 的 MALDI FT-ICR 高分辨质谱图。

图 7. [6,6]环苯基亚胺酯 C_{60} 的 ^{13}C NMR 谱图。

具体实施方式

实施例 1 [6,6]环苯基亚胺酯 C_{60} 的制备

在 100 mL 0.05 M 四丁基高氯酸铵的苯腈溶液中, 加入 200 mg C_{60} , 在 N_2 的保护下, 以饱和甘汞电极作为参比电极, 施加 -1.6 V 的还原电位进行控制电位本体电解。检查溶液的循环伏安, 直至在 -0.51 V 处出现一个不可逆的氧化峰 (如图 1), 停止电解还原。调整电位为 0V, 进行氧化电解至完全。旋转蒸发除去溶剂, 用甲醇清洗以除去四丁基高氯酸铵, 过滤, 在真空干燥箱中干燥, 得到 [6,6]环苯基亚胺酯 C_{60} 粗产品。以 Buckyprep 为分离柱, 用

甲苯作流动相，通过高效液相色谱进行分离、纯化，最终得到纯的[6,6]环苯基亚胺酯 C₆₀ 化合物。

实施例 2 [6,6]环苯基亚胺酯 C₆₀ 的制备

采用 0.5 M 四丁基高氯酸铵的苯腈溶液进行反应，施加电位为-1.0 V，其余操作如实施例 1。

实施例 3 [6,6]环苯基亚胺酯 C₆₀ 的制备

采用 0.2 M 四丁基高氯酸铵的苯腈溶液进行反应，施加电位为-1.2 V，其余操作如实施例 1。

实施例 4 1,4-二苄基-2,3-环苯基亚胺酯 C₆₀ 的制备

在 100 mL 0.1 M 四丁基高氯酸铵的苯腈溶液中，加入 200 mg C₆₀，在 N₂ 的保护下，以饱和甘汞电极作为参比电极，施加-1.3 V 的还原电位进行控制电位本体电解。检查溶液的循环伏安，直至在-0.51 V 处出现一个不可逆的氧化峰（如图 1），停止电解还原。加入已用惰性气体保护的相对于 C₆₀ 2 倍当量的苄基溴，反应 10 分钟后停止。旋转蒸发除去溶剂，用甲醇清洗以除去四丁基高氯酸铵，过滤，在真空干燥箱中干燥，得到 1,4-二苄基-2,3-环苯基亚胺酯 C₆₀ 粗产品。以 Buckyprep 为分离柱，用甲苯作流动相，通过高效液相色谱进行分离、纯化，最终得到纯的 1,4-二苄基-2,3-环苯基亚胺酯 C₆₀ 化合物。

实施例 5 1,4-二苄基-2,3-环苯基亚胺酯 C₆₀ 的制备

采用 0.05 M 四丁基高氯酸铵的苯腈溶液进行反应，施加电位为-1.6 V，加入相对于 C₆₀ 100 倍当量的苄基溴，反应时间为 50 分钟，其余操作如实施例 1。

实施例6 1,4-二苄基-2,3-环苯基亚胺酯 C₆₀ 的制备

采用 0.5 M 四丁基高氯酸铵的苯腈溶液进行反应，施加电位为-1.0 V，加入相对于 C₆₀ 500 倍当量的苄基溴，反应时间为 90 分钟，其余操作如实施例 1。

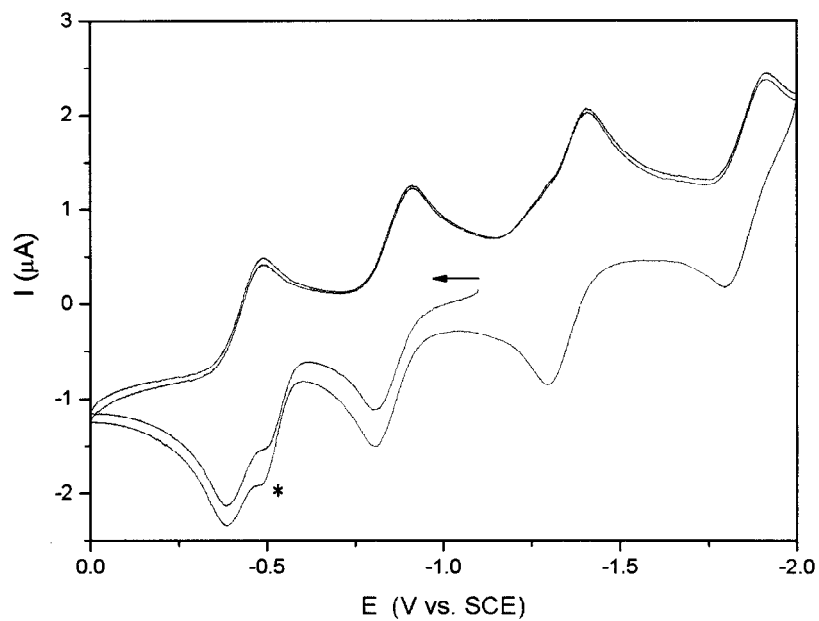


图 1.

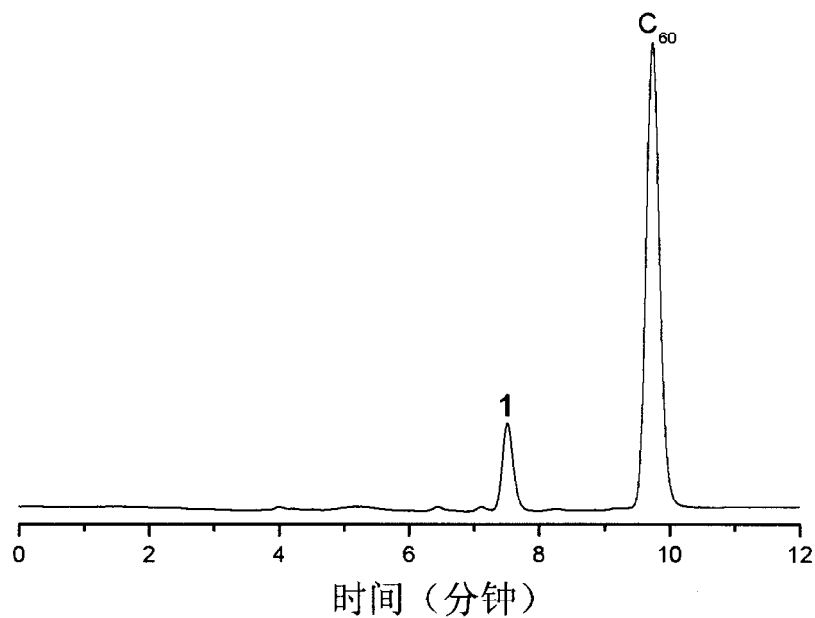


图 2.

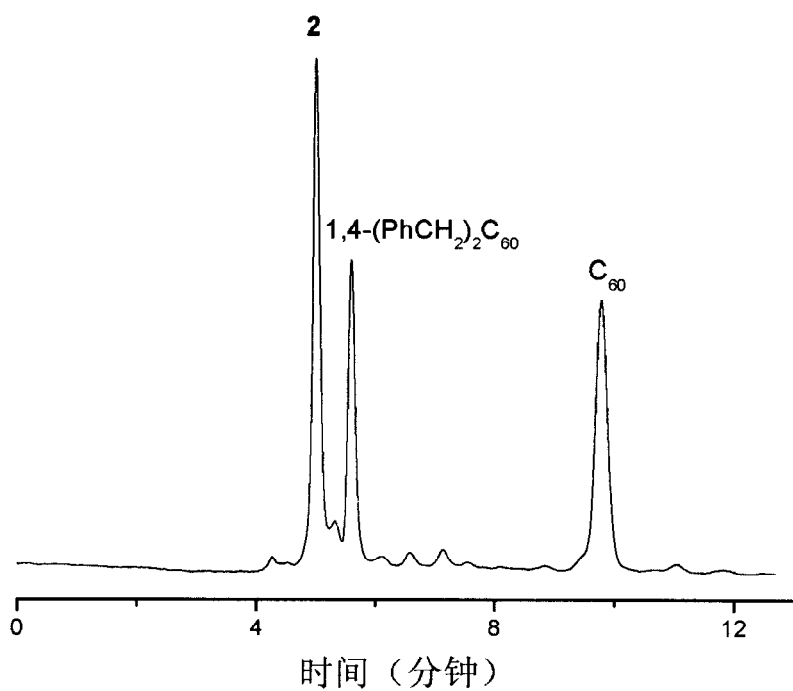


图 3.

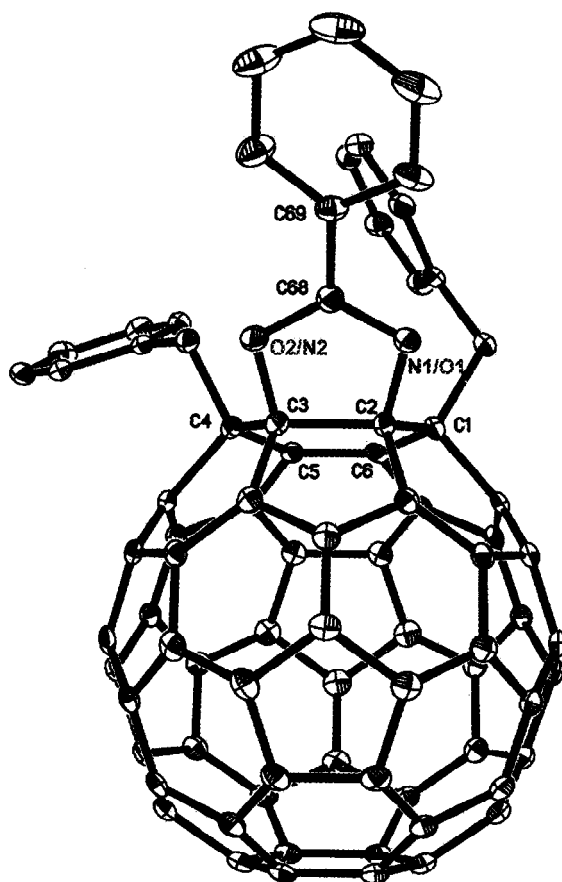


图 4.

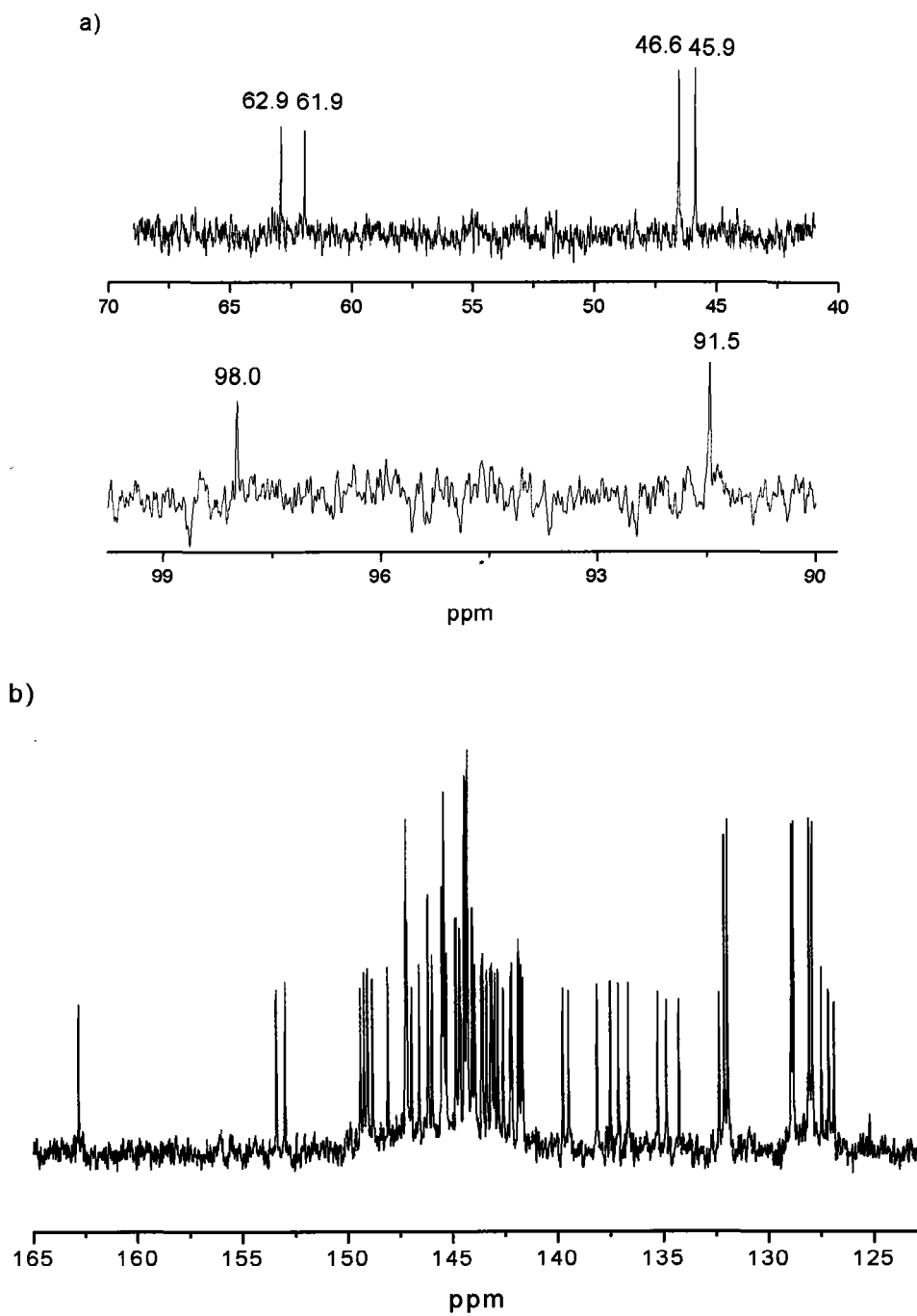


图 5.

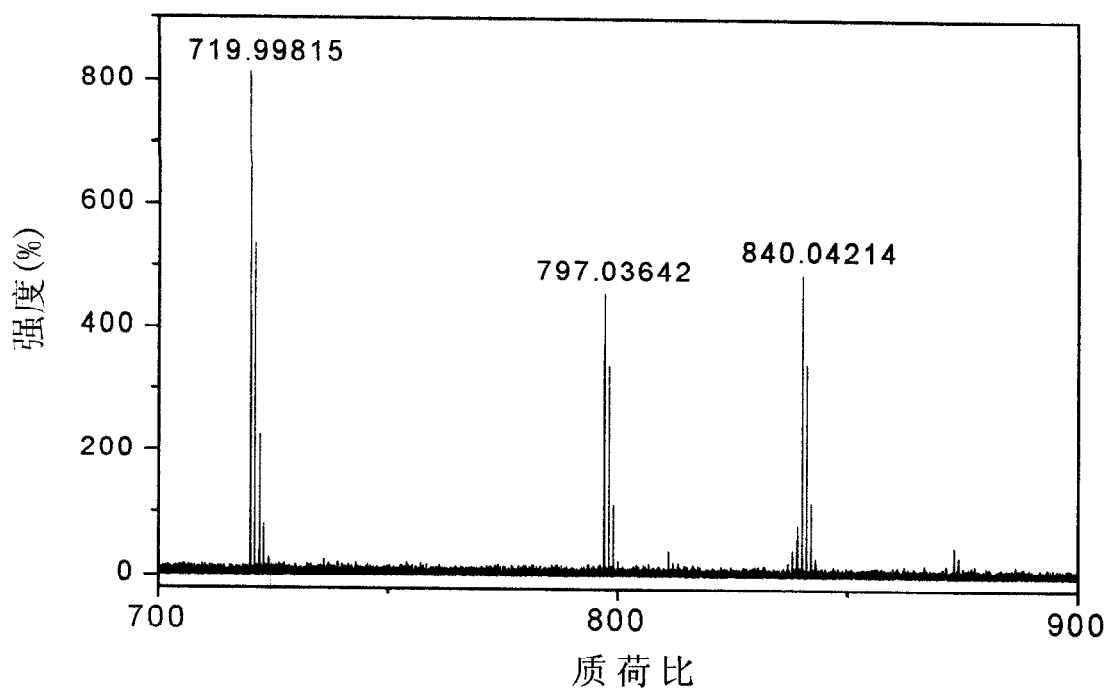


图 6

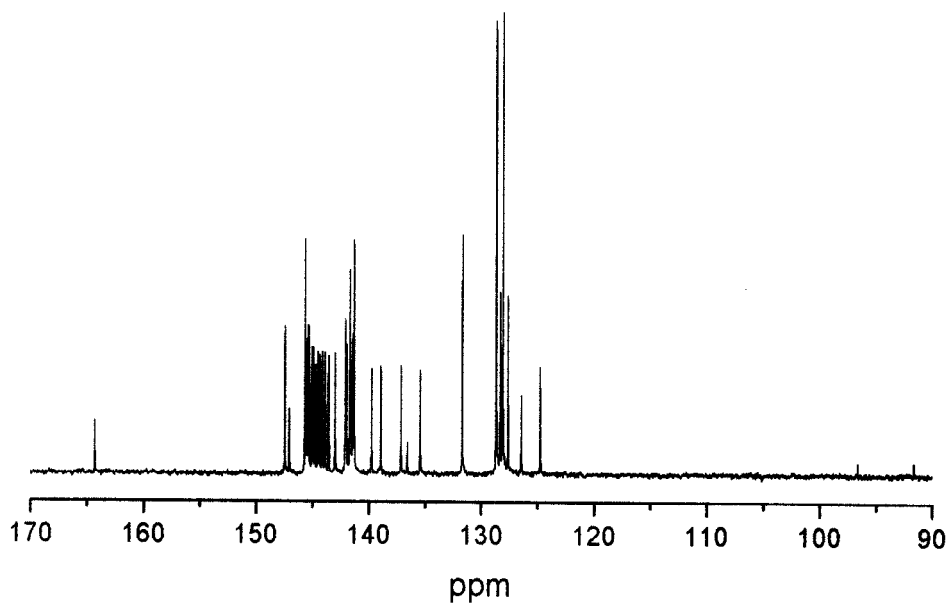


图 7