



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101844758 A

(43) 申请公布日 2010.09.29

(21) 申请号 201010180350.2

(22) 申请日 2010.05.24

(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 杨微微

(74) 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任
公司 22001

代理人 马守忠

(51) Int. Cl.

C01B 31/02 (2006.01)

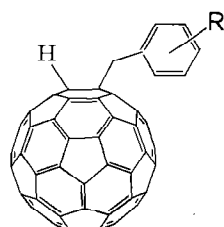
权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

一种 1,2-HRC₆₀ 衍生物的制备方法

(57) 摘要

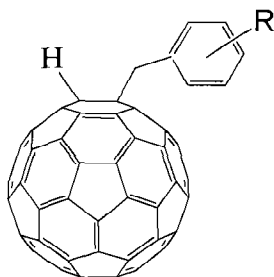
本发明提供了一种 1,2-HRC₆₀ 衍生物的制备方法,所述的 1,2-HRC₆₀ 衍生物的结构式为:



式中, R = H、o-CH₃、m-CH₃、

p-CH₃、m-Br 或 p-Br; 本发明的方法制备 1,2-HRC₆₀, 以 N,N-二甲基甲酰胺为反应介质, 使 C₆₀²⁻ 与有机溴化物 RBr 进行反应, 不用酸化, 直接实现质子向 C₆₀ 碳笼的转移, 该方法环境友好, 绿色环保, 操作步骤简单。

1. 一种 1,2-HRC₆₀ 衍生物的制备方法,其特征在于,其步骤和条件如下:所述的 1,2-HRC₆₀ 衍生物,其结构式为:



式中, R = H, o-CH₃, m-CH₃, p-CH₃, m-Br, 或 p-Br ;其分子式如下:

1,2-H(PhCH₂)C₆₀、1,2-H(o-CH₃PhCH₂)C₆₀、1,2-H(m-CH₃PhCH₂)C₆₀、1,2-H(p-CH₃PhCH₂)C₆₀、1,2-H(o-BrPhCH₂)C₆₀ 或 1,2-H(p-BrPhCH₂)C₆₀ ;

C₆₀ 与有机溴化物 RBr 摩尔比为 1 : 10 ~ 15 ;在惰性气氛氮气或氩气的保护下,向含有 0.1M 的高氯酸四丁基胺的 N,N-二甲基甲酰胺溶液中加入 C₆₀,施加相对于饱和甘汞电极 -1.10V 的还原电位,进行控制电位本体电解,将 C₆₀ 还原成 C₆₀²⁻,按摩尔配比加入有机溴化物 RB,搅拌下反应 2 个小时,之后旋转蒸发除去溶剂,用甲醇清洗以除去高氯酸四丁基胺,过滤得到粗产物;粗产物在真空干燥箱中干燥,干燥的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,得到纯的化合物 1,2-HRC₆₀;所述的有机溴化物的 R 为 PhCH₂、o-CH₃PhCH₂、m-CH₃PhCH₂、p-CH₃PhCH₂、m-BrPhCH₂ 或 p-BrPhCH₂。

2. 如权利要求 1 所述的一种 1,2-HRC₆₀ 衍生物的制备方法,其特征在于,所述的 C₆₀ 与有机溴化物 RBr 的摩尔比为 1 : 10。

一种 1,2-HRC₆₀ 衍生物的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种 1,2-HRC₆₀ 衍生物的制备方法,采用 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 作为反应溶剂介质。

背景技术

[0002] 1,2-HRC₆₀ 衍生物是一类重要的富勒烯衍生物,其结构中含有一个直接连接到富勒烯碳笼的活泼氢原子,是进一步合成其它类型富勒烯衍生物的重要前驱体 (Nakamura 等 J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 15429-15436)。文献中关于 1,2-HRC₆₀ 衍生物的合成方法主要包括采用格氏试剂或有机锂试剂与 C₆₀ 进行亲核反应,之后采用三氟乙酸、乙酸或盐酸进行酸化 (Ghosez 等 Tetrahedron 2008, 64, 10319-10330),或是采用 C₆₀²⁻ 与有机卤化物 (RX, X = I 或 Br) 进行反应,首先生成 RC₆₀⁻ 中间体,之后再采用三氟乙酸酸化 (Cousseau 等 New J. Chem. 2003, 27, 188-192)。上述方法的共同特点是均需要采用较为复杂的酸化操作过程来实现质子到 C₆₀ 的转移。我们在前期工作中发现,在含有 0.1MTBAP (四丁基高氯酸铵) 的苯甲腈 (PhCN) 中,以 C₆₀²⁻ 与苄基溴进行反应,可以生成少量的 1,2-H(PhCH₂)C₆₀ (Gao 等 J. Org. Chem. 2007, 72, 2538-2542),表明存在其它制备 1,2-HRC₆₀ 方法的可能。

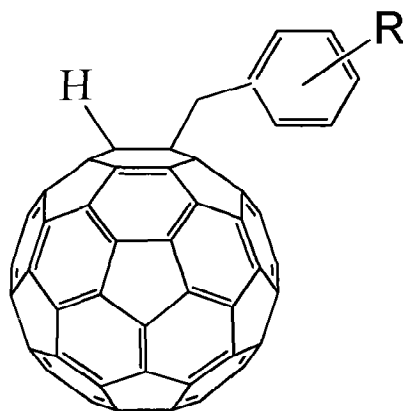
发明内容

[0003] 最近,我们发现,若以 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 为反应介质,使 C₆₀²⁻ 与有机溴化物 (RBr) 进行反应,则可以不用酸化,直接实现质子向 C₆₀ 碳笼的转移,得到产率很高的 1,2-HRC₆₀ 产物。其原因是 DMF 溶剂中的水参与了反应。该方法扩展了 1,2-HRC₆₀ 富勒烯衍生物的合成手段。这种通过水参与反应并向 C₆₀ 碳笼进行质子传递的反应目前尚未有报道。

[0004] 本发明提供一种 1,2-HRC₆₀ 衍生物的制备方法,其步骤和条件如下:

[0005] 所述的 1,2-HRC₆₀ 衍生物,其结构式为:

[0006]



[0007] 式中, R = H, o-CH₃, m-CH₃, p-CH₃, m-Br, 或 p-Br; 其分子式如下:

[0008] 1,2-H(PhCH₂)C₆₀、1,2-H(o-CH₃PhCH₂)C₆₀、1,2-H(m-CH₃PhCH₂)C₆₀、1,2-H(p-CH₃PhCH₂)C₆₀、1,2-H(o-BrPhCH₂)C₆₀ 或 1,2-H(p-BrPhCH₂)C₆₀;

[0009] C_{60} 与有机溴化物 RBr 摩尔比为 1 : 10 ~ 15 ;在惰性气氛氮气或氩气的保护下,向含有 0.1M 的高氯酸四丁基胺 (TBAP) 的 N, N- 二甲基甲酰胺溶液中加入 C_{60} , 施加相对于饱和甘汞电极 -1.10V 的还原电位, 进行控制电位本体电解, 将 C_{60} 还原成 C_{60}^{2-} , 按摩尔配比加入有机溴化物 RB, 搅拌下反应 2 个小时, 之后旋转蒸发除去溶剂, 用甲醇清洗以除去高氯酸四丁基胺, 过滤得到粗产物 ;粗产物在真空干燥箱中干燥, 干燥的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, 得到纯的化合物 1,2-HRC₆₀ ;所述的有机溴化物的 R 为 PhCH₂、o-CH₃PhCH₂、m-CH₃PhCH₂、p-CH₃PhCH₂、m-BrPhCH₂ 或 p-BrPhCH₂。

[0010] 得到纯的产物 1,2-HRC₆₀ 进行了表征, 详见附图说明。

[0011] 有益效果 :本发明的方法制备 1,2-HRC₆₀, 以 N, N- 二甲基甲酰胺 (DMF) 中为反应介质, 使 C_{60}^{2-} 与有机溴化物 RBr 进行反应, 不用酸化, 直接实现质子向 C_{60} 碳笼的转移, 该方法环境友好, 绿色环保, 操作步骤简单。

附图说明

[0012] 图 1 是化合物 1,2-H(PhCH₂)C₆₀ 的单晶 X- 射线结构图。从图中可见 PhCH₂- 基团和氢原子分别加成在 C_{60} 分子的 1、2 位。

[0013] 图 2 是化合物 1,2-H(PhCH₂)C₆₀ 的 ¹H NMR 谱图, 其中化学位移为 4.77ppm 的峰对应着 CH₂ 基团, 6.65ppm 的峰对应着直接与 C_{60} 相连的 H 原子。化合物 1,2-H(PhCH₂)C₆₀ 的结构进一步被 ¹H NMR 和高分辨质谱 (HIMS) 验证。

[0014] 图 3 是化合物 1,2-H(PhCH₂)C₆₀ 的 ESI FI-ICR 高分辨负离子质谱图。该化合物的分子式为 C₆₇H₈, 质谱观察到的 [M-H]⁻ 离子峰为 811.05429, 对应理论值为 811.05532, 误差仅为 -1.2ppm, 表明对化合物 1,2-H(PhCH₂)C₆₀ 的结构指认正确。

[0015] 图 4 为化合物 1,2-H(o-CH₃PhCH₂)C₆₀ 的 ¹H NMR 谱图, 其中 2.72ppm 的峰对应着 CH₃ 基团, 4.85ppm 的峰对应着 CH₂ 基团, 6.65ppm 的峰对应着直接与 C_{60} 相连的 H 原子。

[0016] 图 5 是化合物 1,2-H(o-CH₃PhCH₂)C₆₀ 的 ESI FI-ICR 高分辨负离子质谱图。其分子式为 C₆₈H₁₀, 质谱观察到的 [M-H]⁻ 离子峰为 825.07302, 对应理论值为 825.07097, 误差仅为 25ppm, 表明对化合物 1,2-H(o-CH₃PhCH₂)C₆₀ 的结构指认正确。

[0017] 图 6 为化合物 1,2-H(m-CH₃PhCH₂)C₆₀ 的 ¹H NMR 谱图, 其中 2.50ppm 的峰对应着 CH₃ 基团, 4.72ppm 的峰对应着 CH₂ 基团, 6.65ppm 的峰对应着直接与 C_{60} 相连的 H 原子。

[0018] 图 7 是化合物 1,2-H(m-CH₃PhCH₂)C₆₀ 的 ESI FI-ICR 高分辨负离子质谱图。其分子式为 C₆₈H₁₀, 质谱观察到的 [M-H]⁻ 离子峰为 825.07178, 对应理论值为 825.07097, 误差仅为 1.0ppm, 表明对化合物 1,2-H(m-CH₃PhCH₂)C₆₀ 的结构指认正确。

[0019] 图 8 为化合物 1,2-H(p-CH₃PhCH₂)C₆₀ 的 ¹H NMR 谱图, 其中 2.45ppm 的峰对应着 CH₃ 基团, 4.72ppm 的峰对应着 CH₂ 基团, 6.64ppm 的峰对应着直接与 C_{60} 相连的 H 原子。

[0020] 图 9 是化合物 1,2-H(p-CH₃PhCH₂)C₆₀ 的 ESI FI-ICR 高分辨负离子质谱图。

[0021] 其分子式

[0022] 为 C₆₈H₁₀, 质谱观察到的 [M-H]⁻ 离子峰为 825.07095, 对应理论值为 825.07097, 误差仅为 -0.2ppm, 表明对化合物 1,2-H(p-CH₃PhCH₂)C₆₀ 的结构指认正确。

[0023] 图 10 为化合物 1,2-H(m-BrPhCH₂)C₆₀ 的 ¹H NMR 谱图, 其中 4.73ppm 的峰对应着 CH₂ 基团, 6.58ppm 的峰对应着直接与 C_{60} 相连的 H 原子。

[0024] 图 11 是化合物 1,2-H(m-BrPhCH₂)C₆₀ 的 ESI FI-ICR 高分辨负离子质谱图。其分子式为 C₆₇H₇Br, 质谱观察到的 [M-H]⁻ 离子峰为 888.96457, 对应理论值为 888.96584, 误差仅为 -1.4ppm, 表明对 1,2-H(m-BrPhCH₂)C₆₀ 的结构指认正确。

[0025] 图 12 为化合物 1,2-H(p-BrPhCH₂)C₆₀ 的 ¹H NMR 谱图, 其中 4.72ppm 的峰对应着 CH₂ 基团, 658ppm 的峰对应着直接与 C₆₀ 相连的 H 原子。

[0026] 图 13 是化合物 1,2-H(p-BrPhCH₂)C₆₀ 的 ESI FI-ICR 高分辨负离子质谱图。其分子式为 C₆₇H₇Br, 质谱观察到的 [M-H]⁻ 离子峰为 888.96606, 对应理论值为 888.96584, 误差仅为 -0.2ppm, 表明对化合物 1,2-H(p-BrPhCH₂)C₆₀ 的结构指认正确。

具体实施方式

[0027] 实施例 1 化合物 1,2-H(PhCH₂)C₆₀ 的制备

[0028] C₆₀ 与 PhCH₂Br 摩尔配比为 1 : 10 ; 在 50mL 0.1M 的 TBAP 的 DMF 溶液中, 加入 50mg C₆₀, 在 N₂ 或 Ar 的保护下, 以饱和甘汞电极作为参比电极, 施加 -1.1V 的还原电位进行控制电位本体电解。直至 C₆₀ 全部被还原成 C₆₀²⁻ 停止电解还原。按摩尔配比加入 PhCH₂Br, 搅拌反应 2 小时, 旋转蒸发除去溶剂, 用甲醇清洗以除去 TBAP, 过滤, 在真空干燥箱中干燥, 得到反应粗产物。粗产物在真空干燥箱中干燥, 干燥的粗产物以 Buckyprep 为分离柱, 用甲苯作流动相, 通过高效液相色谱进行分离, 得到纯的化合物 1,2-H(PhCH₂)C₆₀。

[0029] 实施例 2 化合物 1,2-H(o-Cl₃PhCH₂)C₆₀ 的制备

[0030] C₆₀ 与 o-CH₃PhCH₂Br 摩尔比为 1 : 10 ; 其余步骤和条件如实施例 1。

[0031] 实施例 3 化合物 1,2-H(m-CH₃PhCH₂)C₆₀ 的制备

[0032] C₆₀ 与 o-CH₃PhCH₂Br 摩尔比为 1 : 10 ; 其余操作如实施例 1。

[0033] 实施例 4 化合物 1,2-H(p-CH₃PhCH₂)C₆₀ 的制备

[0034] C₆₀ 与 p-CH₃PhCH₂Br 摩尔比为 1 : 10 ; 其余操作如实施例 1。

[0035] 实施例 5 化合物 1,2-H(m-BrPhCH₂)C₆₀ 的制备

[0036] C₆₀ 与 m-BrPhCH₂Br 摩尔比为 1 : 10 ; 其余操作如实施例 1。

[0037] 实施例 6 化合物 1,2-H(p-BrPhCH₂)C₆₀ 的制备

[0038] C₆₀ 与 p-BrPhCH₂Br 摩尔比为 1 : 10 ; 其余操作如实施例 1。

[0039] 实施例 7 化合物 1,2-H(p-BrPhCH₂)C₆₀ 的制备

[0040] C₆₀ 与 p-BrPhCH₂Br 摩尔比为 1 : 15 ; 其余操作如实施例 1。

[0041] 实施例 8 化合物 1,2-H(m-BrPhCH₂)C₆₀ 的制备

[0042] C₆₀ 与 m-BrPhCH₂Br 摩尔比为 1 : 14 ; 其余操作如实施例 1。

[0043] 实施例 9 化合物 1,2-H(p-CH₃PhCH₂)C₆₀ 的制备

[0044] C₆₀ 与 p-CH₃PhCH₂Br 摩尔比为 1 : 13 ; 其余操作如实施例 1。