

文章编号: 1006-9941(2007)05-0502-03

N-甲基-2-(2,4,6-三硝基苯基)吡咯烷[3',4':1,2][60]富勒烯的合成及热稳定性

彭汝芳^{1,2}, 金波¹, 胡晓¹, 舒远杰³, 楚士晋¹

(1. 西南科技大学, 四川 绵阳 621010;

2. 中国工程物理研究院研究生部, 四川 绵阳 621900;

3. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 以2,4,6-三硝基甲苯(TNT)为起始物,四丁基氯化铵为催化剂,在碱性条件下经高锰酸钾氧化合成得到了2,4,6-三硝基苯甲醛(TNBD),TNBD再与C₆₀,*N*-甲基甘氨酸经1,3-偶极环加成反应制得目标物*N*-甲基-2-(2,4,6-三硝基苯基)吡咯烷[3',4':1,2][60]富勒烯(MTNPF),产率74.3%(以消耗的C₆₀计);经紫外可见光谱、红外光谱、质谱、核磁共振谱等检测手段对MTNPF结构进行了表征,用STA 449C型综合热分析仪对MTNPF热稳定性进行了测试,结果表明,MTNPF具有良好的热稳定性,在空气中分解温度超过250℃。

关键词: 有机化学; *N*-甲基-2-(2,4,6-三硝基苯基)吡咯烷[3',4':1,2][60]富勒烯; 合成; 表征; 热稳定性

中图分类号: TJ55; O621.25; TQ225.26^{*}

文献标识码: A

1 引言

富勒烯是1985年Kroto等^[1]发现的一种新物质,是继金刚石、石墨之后碳的第三种同素异形体。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,直径约为0.71 nm,晶体生成焓Δ*H*_f为2280 kJ·mol⁻¹,具有很多优良特性,在常温下有高度的稳定性,高温下(450℃以上)有良好的化学活性等^[2],C₆₀碳笼被破坏时,能释放出很大的张力能和结合能^[3]。如果能在分子水平上给C₆₀引入一些含能基团(如硝基),将可能作为一种新型含能材料添加剂^[4]。

自1990年Huffman等人^[5]制备出克量级的C₆₀以来,迄今文献报道了很多制备C₆₀衍生物的化学方法^[6-11],其中以C₆₀与含氮1,3偶极的[2+3]环加成反应报道较多^[9-11],因为通过1,3偶极环加成反应很容易在C₆₀的骨架上引入有机功能团,使C₆₀功能化,并且反应的产率高、选择性好。本实验利用1,3-偶极环加成反应合成并分离得到了一种含有三硝基苯基的富勒烯衍生物I,利用核磁、红外等表征手段确定了其分子结构,并用综合热分析仪(TG-DSC)对其热稳定性进行了探讨。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

C₆₀: 河南天安公司,纯度>99%;薄层层析硅胶H: 青岛海洋化工有限公司,分析纯;*N*-甲基甘氨酸: Acros,分析纯;四丁基氯化铵: 成都科龙化工试剂厂,分析纯;高锰酸钾: 重庆北碚化学试剂厂,分析纯;氢氧化钠: 成都联合化工试剂研究所,分析纯;无水碳酸钠: 天津科密欧化学试剂开发中心,分析纯;甲苯、石油醚及二硫化碳: 成都金山化学试剂有限公司,分析纯;2,4,6-三硝基甲苯(TNT),军用级;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 AVANCE600型核磁共振波谱仪;德国耐驰STA 449C型综合热分析仪。

2.2 MTNPF的合成

将91 mg TNT(0.4 mmol)加入到30 mL NaOH溶液中,室温搅拌过夜,待TNT完全溶解后加入63.2 mg KMnO₄(0.4 mmol)、21.2 mg Na₂CO₃(0.2 mmol)及0.1 mL四丁基氯化铵,继续搅拌10 min,然后升温到54℃恒温搅拌反应5 h,冷至室温,过滤,滤液用20 mL甲苯萃取三次,合并甲苯层萃取液,向其中加入36.0 mg C₆₀(0.05 mmol)和27.2 mg *N*-甲基甘氨酸,超声波超声溶解5 min,恒温油浴磁力搅拌反应

收稿日期: 2006-12-08; 修回日期: 2007-02-12

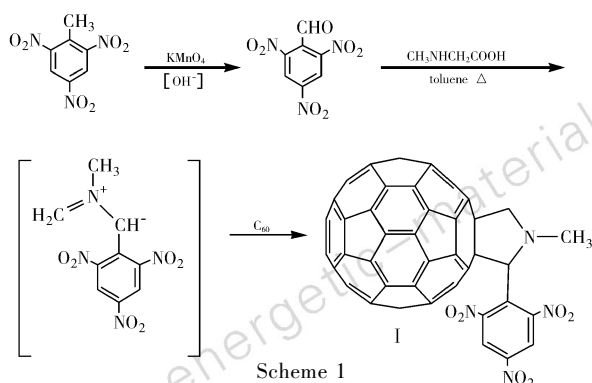
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10576026)和四川省科技厅重点攻关项目纳米专项(05GG009-018-05)

作者简介: 彭汝芳(1967-),女,副教授,博士,硕士研究生导师,主要研究方向为有机合成与分析。e-mail: rfpeng@163.com

(Scheme 1) 24 h 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 $^\circ\text{C}$ 真空干燥 10 h,最后得黑褐色固体即为产物 I,产率为 74.3% (以消耗的 C_{60} 计)。

UV-vis(CHCl_3) λ_{max} : 260(s), 309(m), 431(w) nm; ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ : 2.84(s, 3H), 4.28(d, $J=9.2$ Hz, 1H), 4.95(s, 1H), 5.00(d, $J=9.2$ Hz, 1H), 7.79(s, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 MHz) δ : 156.22, 153.99, 153.42, 153.30, 147.35, 146.80, 146.50, 146.38, 146.33, 146.28, 146.22(2C), 146.20, 146.16, 146.00(2C), 145.83, 145.68, 145.61, 145.58, 145.46(2C), 145.36, 145.30(2C), 145.29, 145.22, 144.78, 144.71, 144.45, 143.23, 143.09, 142.76, 142.69, 142.66(2C), 142.35, 142.32, 142.23, 142.17, 142.15, 142.13, 142.08, 142.00, 141.90, 141.77, 141.62, 140.31, 140.26, 140.00, 139.59, 136.97, 136.92, 136.67, 135.92, 135.82, 129.41, 128.87, 128.63, 83.70(CH), 70.17, 69.03(CH_2), 63.00, 40.10(CH_3); IR(KBr) ν : 2943.6, 2830.9, 2778.9, 1601.5, 1539.4, 1462.8, 1452.6, 1428.1, 1332.6, 1178.5, 1107.3, 940.3, 905.9, 766.5, 574.4, 526.5, 479.3 cm^{-1} ; MS(MAIDI-TOF) m/z : 987.4 ($\text{M}-1^+$)。

反应过程如下:



3 结果与讨论

3.1 产物结构表征

采用 FT-IR 谱、MS 谱、 ^1H NMR 谱、 ^{13}C NMR 谱以及 UV-Vis 谱对产物 I 结构进行表征。

FT-IR 谱图(KBr 压片)中,526.5,574.4,1178.5,1428.1 cm^{-1} 为 C_{60} 的特征吸收峰;766.5 为苯环上

C—N 伸缩振动吸收峰;1107.3 cm^{-1} 为苯环上 C—H 面内弯曲振动吸收峰;1332.6,1539.4 cm^{-1} 分别为芳香族硝基化合物中 N=O 对称伸缩振动和非对称伸缩振动吸收峰;1452.6,1601.5 cm^{-1} 为苯环的骨架伸缩振动吸收峰;2778.9,2830.9,2943.6 cm^{-1} 为吡咯环上 C—H 伸缩振动吸收峰。

产物 I 的 UV-Vis 光谱(见图 1)中 260(s) nm, 309(m) nm 为 C_{60} 骨架吸收峰,431(w) nm 为 C_{60} [6,6] 单加成产物的特征吸收峰。

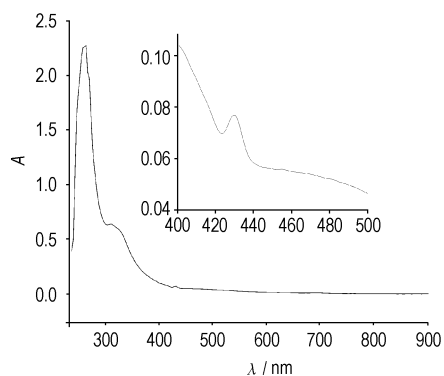


图 1 产物 I 在三氯甲烷中的 UV-Vis 光谱图

Fig. 1 The UV-Vis spectrum of compound I in CHCl_3

^1H NMR 谱图(DMSO, 600 MHz)中,产物 I 中苯环上的两个 H 化学位移相同,在 δ : 7.79 处出现单峰;吡咯环上— CH_2 —的两个 H 由于相互之间的偶合作用,化学位移各不相同,分别在 δ : 4.28 和 5.00 出现双峰,其耦合常数 $J=9.2$ Hz,位于同碳耦合范围之内;吡咯环上与苯环相连的—CH 上的 H 出现在 δ : 4.95,单峰。显然位于吡咯环上的 H 比普通五元环上的 H 的化学位移要大得多,这是由于 C_{60} 和三硝基苯基的强吸电子作用以及 C_{60} 的环电流所致。另外,与吡咯环上 N 相连的— CH_3 上的 H 的化学位移 δ : 2.84,单峰,大于普通烷烃上的— CH_3 的 δ 值,这是由于 N 的诱导效应,使其共振吸收向低场位移,导致 δ 值增大。

^{13}C NMR 谱图(DMSO, 75 MHz)中, δ : 129.41, 128.87, 128.63 处为苯环碳吸收峰; δ : 83.70 和 69.03 分别为吡咯环上—CH 和— CH_2 碳吸收峰;其它为 C_{60} 碳的吸收峰。

MS 谱中, m/z : 987.4 为产物 I 的分子离子峰 ($\text{M}-1^+$, $\text{C}_{69}\text{N}_4\text{O}_6\text{H}_7$)。

上述结果表明,结构式 I 与四谱表征的结果相符,产物 I 为目标产物。

3.2 产物的热稳定性

为了探讨硝基引入 C_{60} 骨架以后的多硝基 C_{60} 衍生

物的热稳定性,采用 STA 449C 综合热分析仪对 MTNPF 热性能进行了测定,实验气氛为空气,流速 $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,升温速率 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,氧化铝池,实验温度范围为室温至 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$,试样量 4.13 mg ,测试结果见图 2。

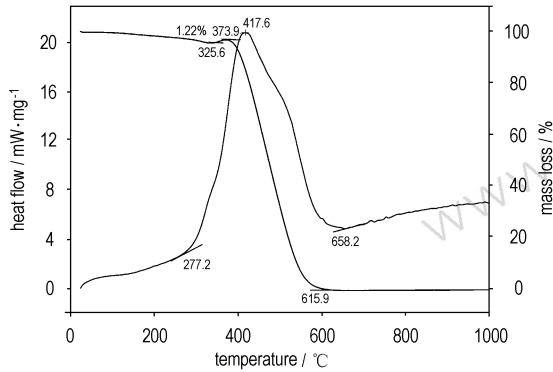


图2 MTNPF 的 TG-DSC 曲线
Fig.2 TG-DSC curves of MTNPF

由图 2 可见,在 $277.2 \text{ }^\circ\text{C}$ 时出现一放热峰,峰值温度为 $417.6 \text{ }^\circ\text{C}$, $658.2 \text{ }^\circ\text{C}$ 放热结束。TG 曲线显示,在 $325.6 \text{ }^\circ\text{C}$ 以前有连续的微小失重,并且非常缓慢,是结晶过程中残留溶剂挥发与样品的升华引起的。在 $325.6 \text{ }^\circ\text{C}$ 先有一个较小的增重 (1.22%),到 $373.9 \text{ }^\circ\text{C}$ 才开始快速失重, $615.9 \text{ }^\circ\text{C}$ 时失重结束,几乎没有任何残余物。MTNPF 的 TG-DSC 分析表明,该化合物在空气中具有较好的热稳定性。

4 结论

以 2,4,6-三硝基甲苯 (TNT) 为原料,经高锰酸钾氧化合成得到了 2,4,6-三硝基苯甲醛 (TNBD), TNBD 再与 C_{60} 和 *N*-甲基甘氨酸经 1,3-偶极环加成反应制得 *N*-甲基-2-(2,4,6-三硝基苯基)吡咯烷 [$3',4':1,2$]

[60] 富勒烯 (MTNPF), 产率 74.3% (以消耗的 C_{60} 计); 对 MTNPF 的结构进行了表征,结构式与其表征结果一致; STA 449C 综合热分析仪对 MTNPF 热稳定性实验表明,MTNPF 热稳定性良好。

参考文献:

- [1] Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, et al. C_{60} : Buckminsterfullerene [J]. *Nature*, 1985, 318: 162 - 163.
- [2] Chen H S, Kortan A R, Haddon R C, et al. Reactivity of C_{60} in pure oxygen [J]. *Appl Phys Lett*, 1991, 59(23): 2956 - 2958.
- [3] 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.
- [4] 王乃兴, 李纪生. 苦基氮杂 C_{60} 衍生物的合成研究 [J]. *含能材料*, 1996, 4(1): 6 - 9.
WANG Nai-xing, LI Ji-sheng. Synthesis of trinitrophenyl C_{60} derivative [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1996, 4(1): 6 - 9.
- [5] Kratschmer W, Lamb L D, Fostiropoulos K, Huffman D R. Solid C_{60} : A new form of carbon [J]. *Nature*, 1990, 347: 354 - 358.
- [6] Carravetta M, Murata Y, Murata M, et al. Solid-state NMR spectroscopy of molecular hydrogen trapped inside an open-cage fullerene [J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 4092 - 4093.
- [7] Iwamatsu S, Murata S, Andoh Y, et al. Open-cage fullerene derivatives suitable for the encapsulation of a hydrogen molecule [J]. *J Org Chem*, 2005, 70: 4820 - 4825.
- [8] Chen Z X, Wang G W. One-pot sequential synthesis of acetoxyated [60] fullerene derivatives [J]. *J Org Chem*, 2005, 70: 2380 - 2383.
- [9] Ishida H, Ohno M. The first 1,3-dipolar cycloaddition reaction of [60] fullerene with thiocarbonyl ylide [J]. *Tetrahedron Lett*, 1999, 40: 1543 - 1546.
- [10] Maria D L T, Andrea G P R, Augusto C T, et al. [60] Fullerene-flavonoid dyads [J]. *Tetrahedron*, 2004, 60: 3581 - 3592.
- [11] Alonso A M, Prato M. Synthesis of a soluble fullerene-rotaxane incorporating a furamide template [J]. *Tetrahedron*, 2006, 62: 2003 - 2007.

Synthesis and Thermal Properties of *N*-Methyl-2-(2,4,6-trinitrophenyl) Fulleropyrrolidine

PENG Ru-fang^{1,2}, JIN Bo¹, HU Xiao¹, SHU Yuan-jie³, CHU Shi-jin¹

(1. Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;

2. Graduate School, CAEP, Mianyang 621900, China; 3. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: 2,4,6-trinitrobenzaldehyde (TNBD) was prepared by oxidizing reaction of 2,4,6-trinitrotoluene with potassium permanganate, and the target product *N*-methyl-(2,4,6-trinitrophenyl)-fullerenopyrrolidine (MTNPF) with a yield of 74.3% (based on consumed C_{60}) was synthesized by the 1,3-dipolar cycloaddition reaction of TNBD with [60] fullerene and sarcosine. The structure of MTNPF was identified by UV-vis, IR, NMR and MS. Moreover, the thermal stability of MTNPF was studied by TG-DSC, and it was proved that MTNPF has good thermal stability.

Key words: organic chemistry; *N*-methyl-(2,4,6-trinitrophenyl)-fullerenopyrrolidine; synthesis; characterization; thermal stability