

[60]富勒烯二聚体的合成研究进展

徐菊华* 罗红元

(湖南大学化学化工学院 长沙 410082)

摘 要 [60]富勒烯二聚体化合物, 由于在人工光合成、新的分子电子器件和超分子化学中具有潜在的应用, 引起人们的兴趣。本文综述了近几年国内外对该类化合物的合成情况, 其合成方法可归纳为三类: 一是利用加成反应; 二是利用分子间的偶合反应; 三是利用分子间的氢键作用。

关键词 [60]富勒烯 合成 加成反应 偶合反应 氢键

Progress On Synthesis of [60]Fullerene Dimer

Xu Juhua, Luo Hongyuan

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082)

Abstract More and more people have been interested in [60]fullerene dimers because of the potential application of [60]fullerene dimers in areas such as artificial photosynthesis, novel molecular electronic devices and supramolecular chemistry. The synthetic manners of [60]fullerene dimers were summarized according to 30 literatures in recent years, and were concluded three types: (1) addition reaction; (2) coupling reaction; (3) hydrogen bonding between two molecules.

Key words [60]Fullerene, Synthesis, Addition reaction, Coupling reaction, Hydrogen bonding

1985 年, 美国 Smally, Curl 和 Kroto 等用大功率激光轰击石墨进行碳的团簇研究时, 发现[60]富勒烯的存在^[1]。1990 年, 德国 Kratschmer 和美国 Hoffman^[2]采用电弧法成功制备了毫克量级的[60]富勒烯, 为研究[60]富勒烯奠定了基础。在短短的几年里, 在世界范围内掀起了对[60]富勒烯研究热潮, 涉及研究的科学领域包括物理、化学、生物、天文和材料科学等。正因为如此, 1996 年的诺贝尔化学奖授予了 Smally、Curl 和 Kroto 三位科学家。[60]富勒烯化学作为[60]富勒烯研究领域的一个主要分支, 在这 10 年中, 得到了迅速的发展^[3,4]。化学修饰在[60]富勒烯化学中有着非常重要的地位, 通过化学的方法可合成许多[60]富勒烯的衍生物, 极大丰富了[60]富勒烯化学, 为[60]富勒烯在材料、药物等方面的应用提供了物质基础。在[60]富勒烯的修饰过程中, 由于易分离和易表征, 许多共价连接在[60]富勒烯表面上的功能分子如四硫代富瓦烯(TTF)、四氰基对苯醌二烷(TCNQ)、卟啉、酞菁等的二元化合物得以合成^[5]。而[60]富勒烯二聚体衍生物的合成相对以上二元化合物, 由于合成难, 分离和表征不易, 在前段时间里报道比较少。目前由于该类化合物在光合成、新的分子电子器件和超分子化学中具有潜在的应用, 备受人们的关注。早期关于该类化合物的合成是通过物理的方法, 如用激光或高压转变法制备全碳的富勒烯

徐菊华 男, 博士, 副教授, 主要从事富勒烯化学和有机合成。

2001-06-26 收稿, 2001-07-26 修回

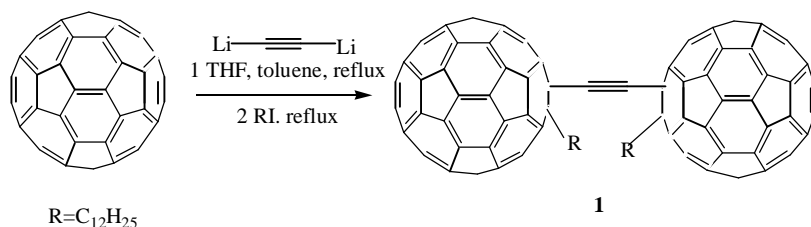
二聚体,但从这些物理方法制备的样品中成分复杂,且含量少以至难于分离和表征。随着富勒烯化学的不断发展,一些含有二个[60]富勒烯的全碳的分子,如 C_{119} 、 C_{120} 、 C_{121} 和 C_{122} 可以通过不同的化学方法来合成。除上述二个[60]富勒烯全碳分子以外,通过化学的方法还合成了许多[60]富勒烯二聚体化合物^[6]。本文对化学合成方法进行综述,其合成方法可归纳为三种:(1)双功能团化合物与[60]富勒烯的加成;(2)[60]富勒烯衍生物的相互偶合方法;(3)利用分子中的氢键。本文从这三个方面对[60]富勒烯的二聚体化合物的合成方法加以介绍。

1 双功能团的化合物与[60]富勒烯的加成反应

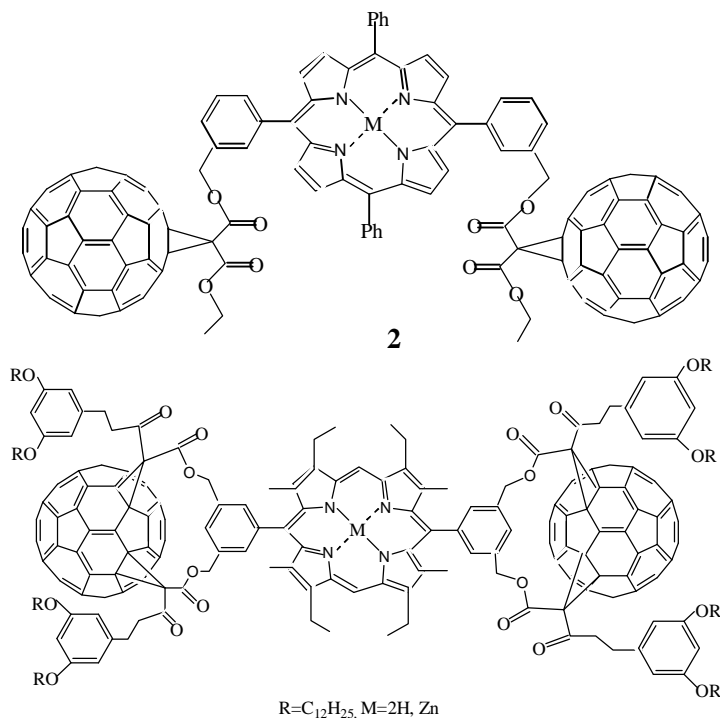
双功能团的化合物与[60]富勒烯的加成包括两个方面:一是亲核试剂与[60]富勒烯的亲核加成反应,二是双功能团化合物与[60]富勒烯的环加成反应。

1.1 亲核试剂与[60]富勒烯的加成反应

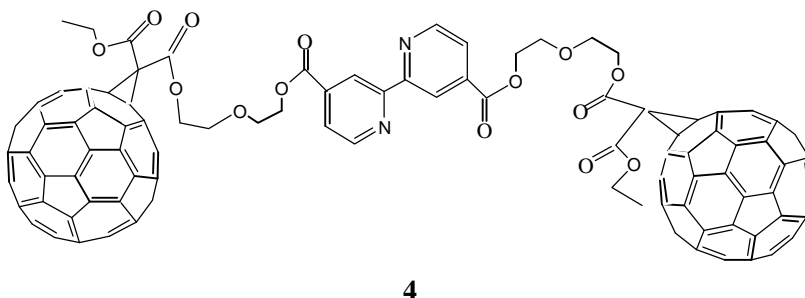
Komatsu 等^[7]于 1996 年用乙炔的二锂盐与[60]富勒烯进行亲核加成,然后再加入卤化物的方法来合成哑铃型的[60]富勒烯二聚物 **1**,具体合成方法如下式所示。这是目前唯一用该方法来合成[60]富勒烯的二聚体的报道。



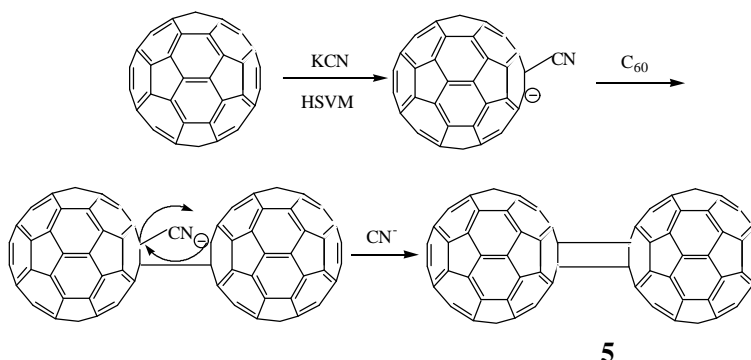
用 Bingel 反应合成[60]富勒烯的二聚体有一些报道,该工作主要集中在 Diederich 研究组^[8,9]。他们利用 Bingel 反应,在卟啉或联吡啶上共价连接二个[60]富勒烯结构单元,以研究其光物理



性质；如化合物 2, 3, 4 都是通过此反应来完成的。用该方法合成[60]富勒烯二聚体化合物的缺点是有时会有立体异构的混合物，如化合物 3。



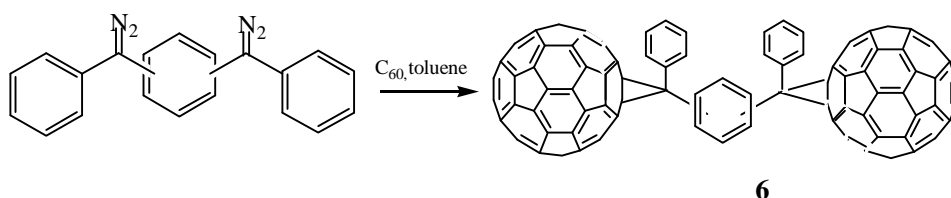
1997 年, Komatsu 等^[10]用高速振动磨技术(HSVM)以 KCN 为催化剂在固相中使 C_{60} 之间发生反应, 成功地合成了 C_{60} 二聚体 C_{120} 5。化合物虽然不是用双官能团的化合物与 C_{60} 的亲核加成反应, 但其机理是先亲核加成, 再消除反应完成的, 具体反应的机理如下:



1.2 双功能团的化合物与[60]富勒烯的环加成反应

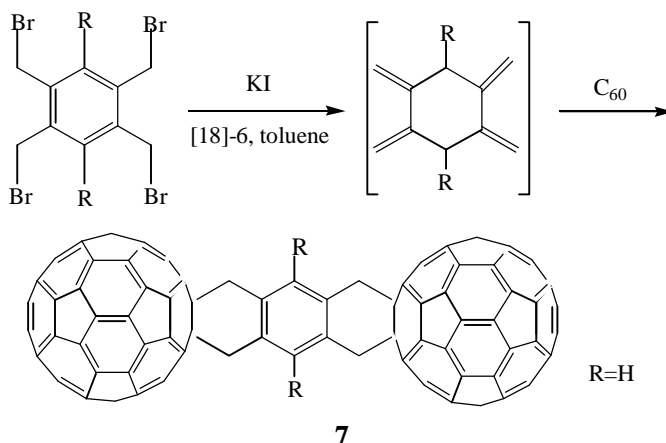
该方法是目前最常见、最方便和最有利的合成[60]富勒烯二聚体化合物方法之一。在[60]富勒烯的环加成反应中, [60]富勒烯本身是一个很好的亲双烯体, 它可以发生[2+1]、[2+2]、[2+3]、[2+4]甚至可以发生[2+8]的环加成反应。虽然该方法在合成[60]富勒烯二聚物上仍存在分离难和二聚体难溶解等问题, 但该方法在此类衍生物的合成上仍占有非常重要的地位。

1.2.1 双功能团的化合物与 C_{60} 的[2+1]的环加成反应 1992 年, Wudl 等^[11]首先报道了用二叠氮化物与[60]富勒烯的反应得到[60]富勒烯二聚体化合物 6。到目前为止, 这是唯一用该方法合成的化合物。

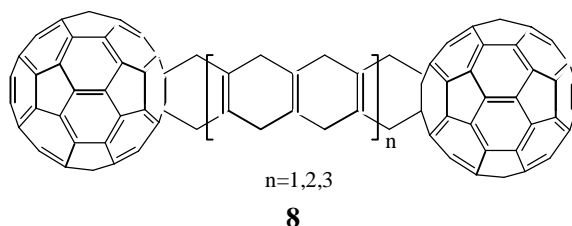


1.2.2 双功能团化合物与 C_{60} 的[2+4]的环加成反应 自从 Wudl 用上述方法合成了[60]富勒烯二

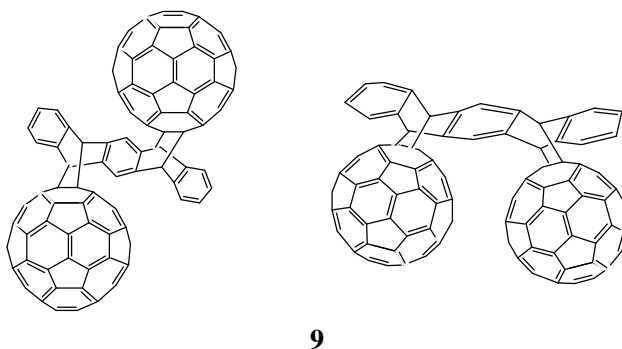
聚物体化合物以来, 利用[4+2]的 Diels-Alder 反应合成[60]富勒烯二聚体化合物已有不少报道。1993 年 Belik 等^[12]用 1,2,4,5-四溴甲基苯在甲苯、碘化钾和 18 冠醚下加热生成中间体与 C_{60} 反应得到了一溶解性很差的化合物 7, 其合成路线为:



1995 年, Paquette 等^[13]用双 1,3-环己二烯与 C_{60} 反应得到化合物 8。合成该类化合物的目的是: 控制连接二个 C_{60} 之间臂的长度, 以研究二个[60]富勒烯之间在分子内相互联系, 但基于上述化合物的溶解性较差, 给研究带来了一定的困难。

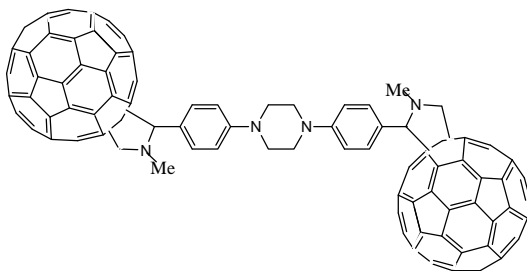


1999 年, Komatsu 等^[14]用 HSVM 技术由戊省与 C_{60} 反应, 合成了一种新的 C_{60} 二聚体化合物 9, 它有反式和顺式二种构型。

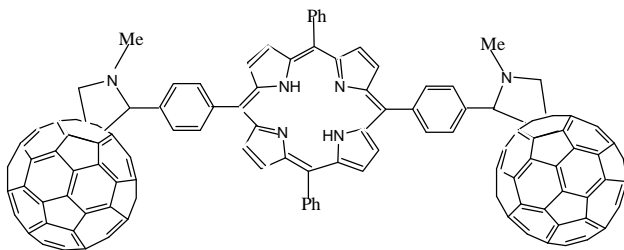


1.2.3 双功能团化合物与 C_{60} 的[2+3]的环加成反应 自从 1993 年, Maggini^[15]用 *N*-甲基甘氨酸与醛形成甲基胺伊立德为反应中间体和 C_{60} 发生 1,3-偶极环加成。该方法是合成 C_{60} 功能化衍生物最重要的方法之一^[16]。同样利用该方法也是合成[60]富勒烯二聚体化合物最常见的方法之一。

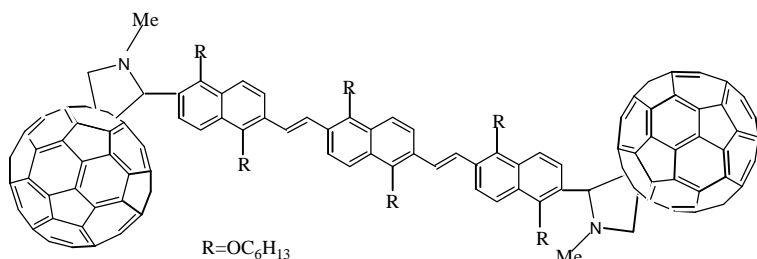
通过一些含二个醛基的化合物, C_{60} 和氨基酸反应, 可以得到在一些功能基团上连接二个 C_{60} 结构单元。1996 年, Martin^[17]首次用该方法合成了 C_{60} 的二聚体化合物 **10**, 该化合物溶解性很差。

**10**

1998 年, Higashida 等^[18]用含有二个醛基的卟啉、氨基酸和 C_{60} 反应, 分离得到一新的不同于 Diederich 合成的在卟啉环上连接二个 C_{60} 结构单元的新化合物 **11**。同样该化合物也具有二种构型, 即二个 C_{60} 在卟啉环的同侧(顺式); 二个 C_{60} 在卟啉环的异侧(反式)。

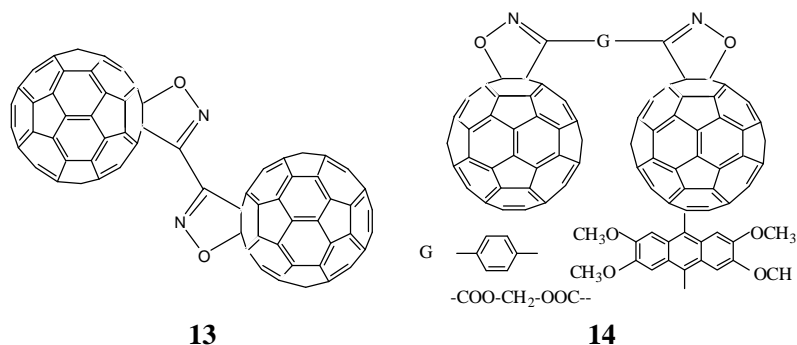
**11**

另外, 1999 年, Segura 等^[19]利用双醛与氨基酸的 1,3-偶极加成反应合成了化合物 **12**。在该化合物中已观察到了由于[60]富勒烯的存在而引起的强烈的荧光淬灭现象。

**12**

但用双醛基与氨基酸、 C_{60} 反应来制备 C_{60} 二聚物, 也存在一些问题。如李玉良等曾想利用含二个醛基的二苯并冠醚、氨基酸和 C_{60} 反应得到在二苯并冠醚上连接二个 C_{60} 结构单元的化合物, 以研究其超分子体系, 但通过 IR、NMR、MS 谱证明, 始终只得到一个含一个 C_{60} 单元的化合物, 其原因可能是溶解性所产生的。虽然用该方法合成含二个 C_{60} 结构单元的化合物还存在问题, 但用该方法制备 C_{60} 二聚体化合物仍不失一种有效的方法, 相信在以后的研究中, 有可能用该方法合成出更多的 C_{60} 二聚体化合物。

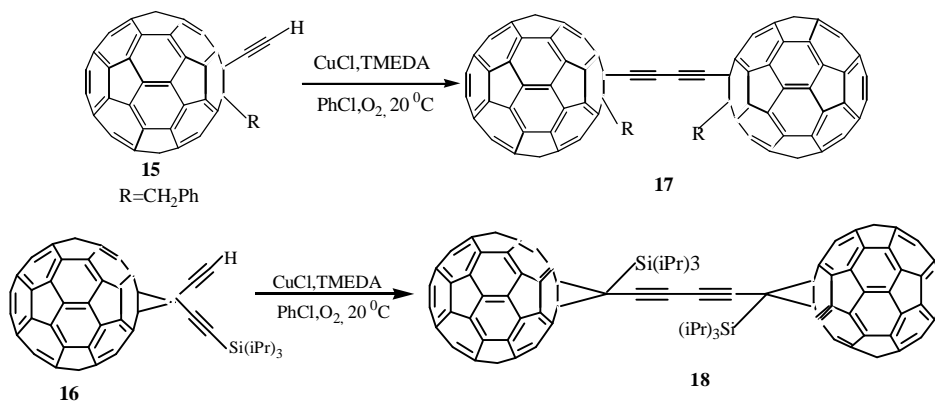
除氨基酸, 醛基形成 1,3-偶极子与 C_{60} 发生 1,3-偶极环加成外, 利用氧化脒的 1,3-偶极环加成制备 C_{60} 二聚体化合物也有报道。1996 年和 1999 年, Irgartinger 等^[20,21]报道了利用上述方法合成了下列化合物 13、14。其中化合物 13 具有较好的溶解度, 并用 ^{13}C NMR 进行了表征。



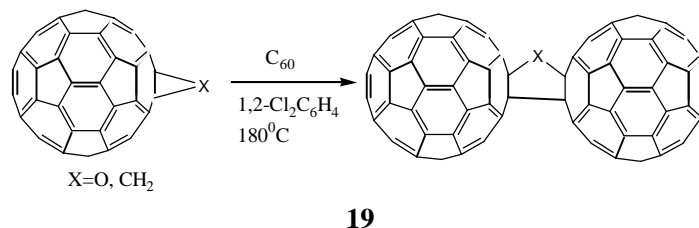
2 偶合反应制备 C_{60} 二聚体化合物

除用上述一些方法直接从一些双功能团的化合物一步合成含二个 C_{60} 结构单元的化合物以外, 还有许多 C_{60} 二聚体化合物是通过偶合反应来合成的。这些偶合反应包括端炔的偶合、自由基之间的偶合、酸和醇之间的成酯反应等偶合反应。

1996 年, Diederich 等^[22]先合成含有端炔的化合物 15、16, 然后利用该化合物的炔基在氯化亚铜的作用下发生相互之间的偶合制备了哑铃型 C_{60} 二聚体化合物 17、18。

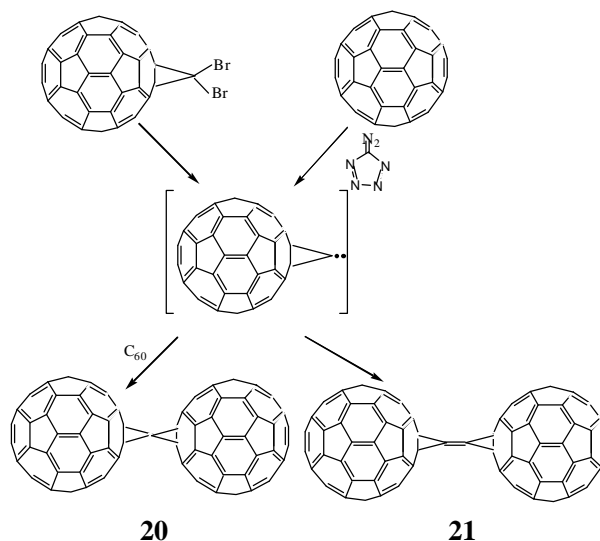


1995 年, Smith^{III}等^[23]和 Taylor 等^[24]几乎同时用 $C_{60}O$ 的热解再与 C_{60} 反应生成 $C_{120}O$ 19。



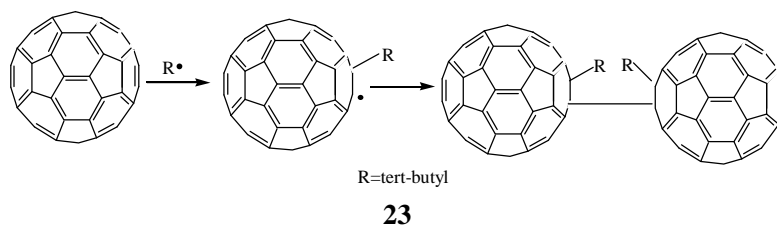
1999 年, Kratschmer 等^[25]利用 C_{60} 或 $C_{60}O$ 与硫一起加热, 首次得到了含硫的 C_{60} 的二聚体化合物 $C_{120}OS$ 。

用甲基 C_{60} 卡宾 $C_{60}C:$ 与 C_{60} 偶合反应合成 C_{60} 二聚体的方法也有报道。1995 年, Osterodt 等^[26]应用 $C_{60}CBr_2$ 和 C_{60} 混合在 $450^\circ C$ 加热得到 C_{60} 的二聚体 C_{121} (**20**)和 C_{122} (**21**), 即:



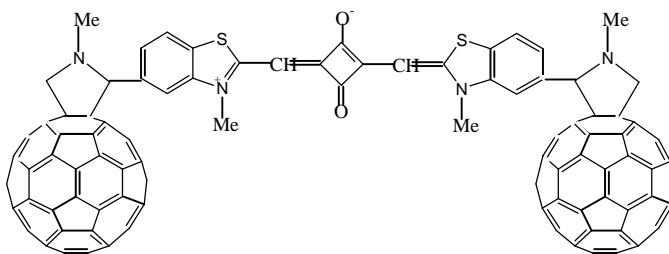
但没有分离出来, 只是在生成物中的质谱中观察到上述二化合物的分子离子峰。1999 年, Drago 等^[27]利用同样的化合物 $C_{60}Br_2$ 和 C_{60} 加热合成了化合物 **20** 和 **21**, 并用一些谱图进行了表征, 尤其是用 STM 观察到了二个 C_{60} 的形状。1998 年, Strongin 等^[28]用另一方法合成了以上二个化合物。

C_{60} 可以与自由基发生加成反应, 产生 C_{60} 自由基中间体, C_{60} 自由基中间体之间可以相互偶合产生 C_{60} 二聚体化合物。1992 年, Morton 等^[29]和 1996 年, Yoshida 等^[30]、用 C_{60} 与 R 自由基反应制备了 C_{60} 二聚体化合物 $RC_{60}C_{60}R$ **23**。



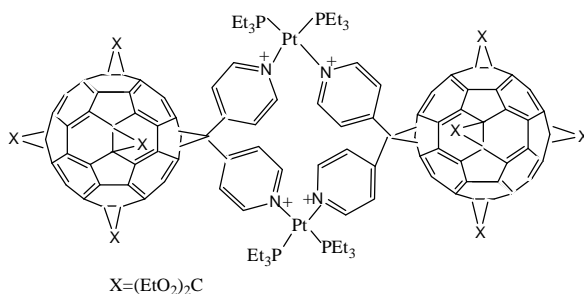
1995 年, Hirsch 等^[31]用吗啡啉和 C_{60} 发生亲核加成产生 $R_2NC_{60}^-$ 或 $R_2HN^+C_{60}^-$ 中间体, 然后该中间体被氧化变成 $R_2NC_{60}\cdot$ 自由基, 二个自由基相互偶合生成 $R_2NC_{60}-C_{60}NR_2$ 的 C_{60} 二聚体化合物 (R 为吗啡啉基)。

笔者^[32]于 1999 年通过季胺盐的 2-甲基苯并噻唑 C_{60} 富勒烯的衍生物与方酸进行偶合反应, 成功地合成了在方酸菁染料上共价连接二个 C_{60} 结构单元的化合物 **24**。该化合物已由质谱、红外光谱、紫外光谱进行了表征, 但由于该化合物的溶解性差, 未能进行核磁共振谱。在其紫外光谱中, 其吸收峰是由二部分组成, 一是由[60]富勒烯所产生的, 其吸收在紫外区; 二是由方酸菁染料所产生的, 其吸收峰在可见区。在紫外光谱中, 方酸菁染料的吸收峰发生紫移, 可以判断[60]富勒烯与方酸菁染料之间有相互作用。



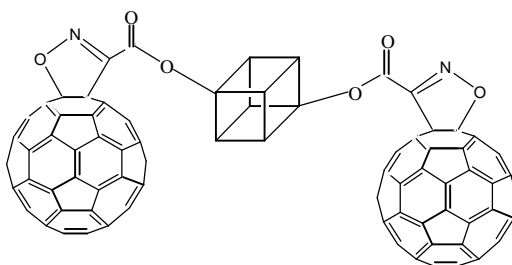
24

具有配体能力的基团如吡啶 C_{60} 衍生物可与金属离子配合生成 C_{60} 二聚体化合物。Diederich^[33] 于 1998 年利用含吡啶基团的 C_{60} 衍生物与铂离子形成一种由金属铂离子与吡啶基配位的 C_{60} 二聚体化合物 25。



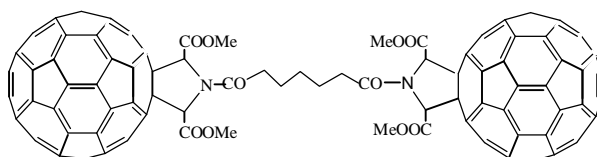
25

1999 年, Irmgartinger 等^[21]用含羧酸的 C_{60} 衍生物与醇之间的成酯反应合成了具有以下结构的 C_{60} 二聚体化合物 26。



26

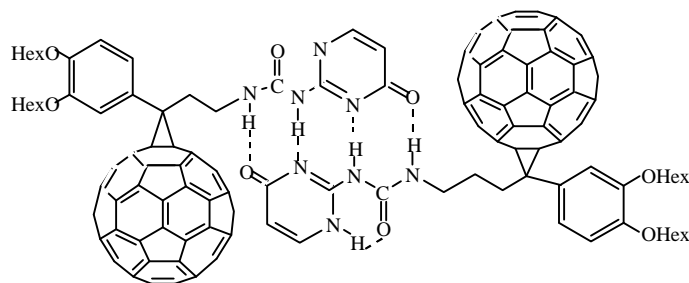
2001 年, 甘良兵等^[34]报道了利用二种都含 C_{60} 的衍生物之间进行偶合, 其方法是: 一个是含有 N-H 键的 C_{60} 衍生物和另一个含有酸基的 C_{60} 衍生物在脱水剂 DCC 的作用下生成 C_{60} 的二聚体化合物 27。



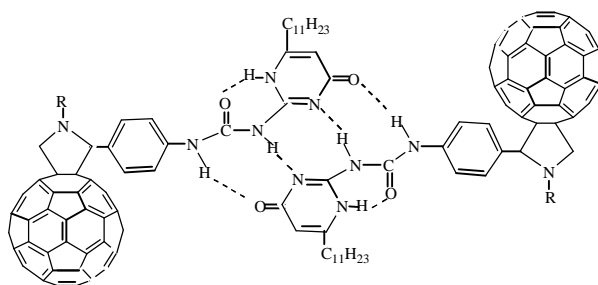
27

3 利用分子间的氢键

最近, Hummelen 等^[35]和 Martin 等^[36]同时报道了利用氢键形成 C_{60} 的二聚体 **28** 和 **29**, 为合成 C_{60} 富勒烯的二聚体提供了一种新的方法。



28



29

4 展望

随着富勒烯化学的不断发展, 许多 $[60]$ 富勒烯二聚体化合物得以化学合成, 其合成方法可以归纳为三类: 一是利用加成反应; 二是利用各种各样的分子间的偶合反应; 三是利用分子间的氢键; 特别是利用分子间形成氢键合成 $[60]$ 富勒烯二聚体, 极大地丰富了其合成方法。在上述合成方法中, 不难发现, 在加成反应合成 $[60]$ 富勒烯二聚体中, 以 Bingel 反应、Diels-Alder 反应和 1,3-偶极反应为主要途径; 各种各样的偶合反应也是合成 $[60]$ 富勒烯二聚体的重要方法。通过上述的合成方法可以合成在 $[60]$ 富勒烯的表面上共价连接各种各样具有功能性 $[60]$ 富勒烯二聚体化合物, 为该类化合物在光合成、新的分子电子器件和超分子化学得到应用提供了条件。

参考文献

- [1] Kroto H W, Heath J R, O' Brien S C et al. Nature, 1985,318:162~163.
- [2] Kratschmer W, Lamb L D, Fostiropoulos K et al. Nature, 1990,347:354~357.
- [3] Hirsch A, The Chemistry of the Fullerene, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1994.
- [4] Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Eklund P C. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes. Academic Press, San Diego, 1996.
- [5] Martin N, Sanchez L, Illiescas B et al. Chem. Rev, 1998:2527~2547.
- [6] Segura J L, Martin N. Chem. Soc., Rev, 2000,29:13~25.
- [7] Komatsu K, Tokimoto N, Murata Y et al. Tetrahedron Letters, 1996,37:6153~6156.
- [8] Bourgeois J, Diederich F. Helv. Chem. Acta, 1998,81:1835~1842.
- [9] Armspach D, Constable E C, Diederich F et al. Chem. Eur. J, 1998,4:723~733.
- [10] Wang G W, Komatsu K, Murtata Y et al. Nature, 1997,387:583~586.

- [11] Suzuki T, Li Q, Khemani K C et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992,114:7300~7301.
- [12] Belik P, Gugel A, Spickermann J et al. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1993,32:96~97.
- [13] Paquette L A, Graham R J. *J. Org. Chem.* 1995,60:2958.
- [14] Murata Y, Kato M, Fujiwara K et al. *J. Org. Chem.* 1999,64:3483~3488.
- [15] Maggini M, Sorrano G. *J. Am. Chem. Soc.*, 1993,115:9798~9799.
- [16] Prato M, Maggini M. *Acc. Chem. Res.* 1998,31:519~526.
- [17] Lucas A, Martin N, Sanchez L et al. *Tetrahedron Letters*. 1996,37:9391~9394.
- [18] Higashida S, Imahori H, Kaneda T et al. *Chem. Letters*. 1998,605~606.
- [19] Segura J L, Martin N. *Tetrahedron Letters*. 1999,40:3239~3242.
- [20] Irngartinger H, Weber A. *Tetrahedron Letters*. 1996,37:4137~4140.
- [21] Irngartinger H, Weber A, Escher T et al. *Eur. J. Org. Chem.* 1999,9:2087~2092.
- [22] Timmerman P, Witschel L. E, Diederich F et al. *Helv. Chem. Acta.* 1996,79:6~20.
- [23] Smith III A B, Tokuyama H, Strongin R M et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1995,117:9359~9360.
- [24] Lebedkin S, Ballenweg S, Taylor R et al. *Tetrahedron Letters*. 1995,36:4971~4974.
- [25] Gabine S, Gross J H, Kratschmer W et al. *Chem. Commun.* 1999,465~466.
- [26] Osterodt J, Vogtle F. *Chem. Commun.* 1996,547~548.
- [27] Dragoe N, Tanibayashi S, Makahara K et al. *Chem. Commun.* 1999,85~86.
- [28] Fabre T S, Treleaven D, Strongin R M et al. *J. Org. Chem.* 1998,63:3522~3523.
- [29] Morton J R, Preston K F, Krusic R J et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992,114:5454~5455.
- [30] Yoshida M, Morishima A, Morinaga M et al. *Tetrahedron Letters*. 1993,34:7629~7632.
- [31] Schick G, Kampe K D, Hirsch A. *Chem. Commun.* 1995,2023~2024.
- [32] Du C M, Xu J H, Li Y L et al. Accepted by *Chinese Chemistry Letters*.
- [33] Habicher T, Nierengarten J-F, Diederich F et al. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1998,37:1916~1918.
- [34] Zhang S, Gan L B, Wei X L et al. *Tetrahedron Letters*. 2001,42,2409~2412.
- [35] Rispens M T, Sanchez L, Hummelen J C et al. *Chem. Comm.* 2001,161~162.
- [36] Gonzalez J J, Gonzalez S, Martin N, et al. *Chem. Comm.* 2001,163~164.