

N-甲基-2-[4-二甲基氨基]苯基-3,4-富勒烯基吡咯烷 微米花的控制合成及性能研究

黄 飞¹ 马 昕¹ 胡雪倩¹ 李长江¹ 吴孔林² 魏先文^{2*}

(1. 黄山学院化学化工学院, 黄山 245041;

2. 安徽师范大学功能性分子固体材料教育部重点实验室, 芜湖 241000)

摘 要 以富勒烯 C₆₀、4-(*N,N*-二甲基氨基)苯甲醛为原料,通过 1,3-偶极环加成反应合成了 *N*-甲基-2-[4-二甲基氨基]苯基-3,4-富勒烯基吡咯烷(NMDAPF)。首次采用表面活性剂协助自组装的方法制备出该 C₆₀ 衍生物的微米花状结构,通过扫描电子显微镜(SEM)、高分辨透射电子显微镜(HRTEM)、选区电子衍射(SAED)、拉曼光谱(Raman)、热重分析(TGA)和荧光光谱(PL)进行表征,考察了溶液浓度、醇与溶剂体积比、表面活性剂种类、表面活性剂浓度以及温度对其形貌和晶体结构的影响。结果表明:在 CCl₄ 溶剂中,该 C₆₀ 衍生物溶液浓度为 1.0mg/mL,异丙醇与 CCl₄ 体积比为 4:1,以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为表面活性剂,其浓度为 5.0mmol/L,温度为 20℃ 时,NMDAPF 晶态形貌为规整的微米花状结构。

关键词 1,3-偶极环加成,富勒烯 C₆₀ 衍生物,微米花状结构,性能研究

Controllable synthesis and property of *N*-methyl-2-[4-dimethyl-amido] phenyl-3,4-fulleropyrrolidine derivative microflower structure

Huang Fei¹ Ma Xin¹ Hu Xueqian¹ Li Changjiang¹ Wu Konglin² Wei Xianwen²

(1.College of Chemistry and Chemical Engineering,Huangshan University,Huangshan 245041;

2.The Key Laboratory of Functional Molecular Solids,Ministry of Education,Anhui Normal University,Wuhu 241000)

Abstract *N*-methyl-2-[4-dimethyl-amido] phenyl-3,4-fulleropyrrolidine (NMDAPF) was synthesized by [60] fullerene and 4-(*N,N*-dimethylamino) benzaldehyde with 1,3-dipolar cycloaddition reaction. The morphology of microflowers was fabricated for the first time using the surfactant assisted self-assembly method. The crystalline structure was characterized by SEM,TEM,HRTEM,SAED,Raman,TGA and PL. The concentration, volume ratio of alcohol and solvent, the type of surfactant, surfactant concentration and temperature were explored on the crystalline structure and morphology. The results showed that: when carbon tetrachloride as solvent, the concentration was 1.0mg/mL, the volume ratio of isopropyl alcohol and carbon tetrachloride was 1:4, the surfactant was CTAB and concentration was 5.0mmol/L, the temperature was 20℃, the morphology and crystal structure of NMDAPF with regular microflowers was obtained and controlled.

Key words 1,3-dipolar cycloaddition,[60] fullerene derivative,microflower structure,property research

富勒烯 C₆₀ 衍生物纳米材料的制备及其性能研究一直备受科研工作者的关注,制备富勒烯 C₆₀ 单加成和多加成衍生物的微纳结构,并对其制备条件进行优化筛选,研究其微纳结构在有机太阳能电池、

新型高效催化剂、抗氧化抗衰老化妆品、药物载体和超导纳米材料等方面的应用,对开发功能性富勒烯 C₆₀ 衍生物微纳结构材料的应用具有十分重要的意义^[1]。目前,通过自组装法、挥发法、沉积法和模板

基金项目:国家自然科学基金(21071005 和 21271006);安徽省高校自然科学一般项目(KJHS2016B06 和 KJHS2017B02);国家级大学生创新创业训练计划项目(201710375002 和 201710375011)

作者简介:黄飞(1983-),男,博士研究生,助教,主要从事有机功能材料的制备及性能研究。

联系人:魏先文(1964-),男,教授,博士研究生导师,主要研究方向为碳基功能材料。

法等方法^[2]合成制备出了粒径均匀、尺寸可控的富勒烯 C_{60} 衍生物的纳米粒子^[3]、纳米纤维^[4]、纳米须^[5]、纳米线^[6-7]、纳米球^[8]、纳米网^[8]和微米花^[9-10]等晶态形貌。本研究以富勒烯 C_{60} 、4-(*N,N*-二甲基氨基)苯甲醛为原料,通过 1,3-偶极环加成反应合成了 *N*-甲基-2-[4-二甲基氨基]苯基-3,4-富勒烯基吡咯烷(NMDAPF)^[11],首次采用表面活性剂协助自组装的方法制备出该 C_{60} 衍生物的三维微米花状结构,研究其溶液浓度、醇与溶剂的体积比、表面活性剂种类、表面活性剂浓度以及温度对晶体形貌和结构的影响,并对其微纳结构进行了扫描电子显微镜、高分辨透射电子显微镜、选区电子衍射、拉曼光谱、热重分析和荧光光谱表征与分析。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

C_{60} (纯度 99%), 郑州希派克化工有限公司; 肌氨酸(AR), 4-(*N,N*-二甲基氨基)苯甲醛(AR), 百灵威科技有限公司; 薄层层析硅胶(H型, CP), 青岛海洋化工厂; 甲苯(AR)、甲醇(AR)、石油醚(60~90℃, AR)、四氯化碳(CCl_4 , AR)、无水乙醇(AR)、异丙醇(AR), 国药集团化学试剂有限公司; 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB, AR)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP, AR)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS, AR)、十二烷基硫酸钠(SDS, AR), 合肥博美生物科技有限公司。

恒温磁力搅拌器(78HW-1型), 上海司乐仪器有限公司; 循环水式多用真空泵(SHB-III A型), 郑州长城仪器厂; 旋转蒸发仪(RE-5220D型), 上海予华仪器设备有限公司; 电动离心沉淀机(LXJ-II型), 上海互佳仪器设备有限公司; 核磁共振谱仪(1H -NMR, 300MHz), 德国 Bruker 公司; 红外光谱仪(FT-IR, Nicolet 380型), 美国 Nicolet 公司; 扫描电子显微镜(SEM, S-4800型)、荧光光谱仪(PL, F-4500型), 日本日立公司; 高分辨透射电子显微镜(HRTEM, JEM-2010型), 日本电子株式会社; 拉曼光谱(HR-800), 日本 HORIBA 公司; 热重分析仪(TGA, SDT-Q600型), 美国 TA 公司。

1.2 NMDAPF 的合成与表征

在 Schlenk 系统(无水无氧系统)中持续通入 Ar, 将一定质量的 C_{60} 完全溶解于新蒸甲苯溶液中, 在 Ar 保护的圆底烧瓶中加入 4-(*N,N*-二甲基氨基)苯甲醛、肌氨酸, 使 C_{60} 、4-(*N,N*-二甲基氨基)苯甲醛、肌氨酸的物质的量比为 1:5:3, 油浴加热

120℃, 回流反应 2.5h, 混合溶液颜色由紫色逐渐变为棕褐色, 继续通入 Ar 冷却至室温, 过滤, 浓缩, 然后以体积比为 1:2 的甲苯与石油醚作为淋洗剂进行柱层析分离, 得到深棕色溶液, 用旋转蒸发仪进行浓缩至溶液挥发完全, 再用甲醇洗涤 3 次, 真空干燥 24h, 得到棕色粉末, 即为 NMDAPF^[12]。

1H -NMR (CS_2 和 $CDCl_3$ 为溶剂): 2.81(s, 3H) 归属于 $-N-CH_3$, 3.07(s, 6H) 归属于氨基上的两个甲基氢, 4.21(d, 1H) 和 4.94(d, 1H) 为 $C_{60}-CH_2-N$, 4.81(s, 1H) 为 $C_{60}-CH(Ph)N$, 7.12~7.32(m, 4H) 为 C_6H_5 。

FT-IR (KBr 压片法): 1430、1179、576 和 521 cm^{-1} 为 C_{60} 上的特征吸收峰, 1600~1450 cm^{-1} 为苯环的骨架振动吸收峰, 2919、2848 和 2775 cm^{-1} 为 C—H 的伸缩振动吸收峰, 1300~1000 cm^{-1} 为 C—N 和 C—C 的伸缩振动吸收峰, 830~750 cm^{-1} 为苯环对二取代的弯曲振动吸收峰。

以上数据均与文献报道^[11]相一致, 表明该化合物为 NMDAPF。

1.3 NMDAPF 微纳结构的合成

将干燥的 NMDAPF 溶于一定体积的 CCl_4 溶液中, 配制不同浓度的溶液。在一定温度下, 加入到不同浓度的表面活性剂溶液(异丙醇作为溶剂)中, 磁力搅拌一定时间, 进行快速离心, 过滤, 无水乙醇洗涤 2 次, 常温下静置, 待无水乙醇自然挥发完全后进行表征。

2 结果与讨论

2.1 各因素对试样性能的影响

2.1.1 溶液浓度对晶态形貌的影响

将一定质量的 NMDAPF 溶于体积均为 2mL 的 CCl_4 溶液中, 浓度分别为 0.75、1.0 和 2.0 mg/mL, 在温度为 20℃ 时, 将溶液分别加入到 8mL 5.0mmol/L CTAB 溶液中, 使异丙醇与 CCl_4 的体积比为 4:1, 磁力搅拌 20min, 离心过滤, 无水乙醇洗涤 2 次, 静置挥发完全后进行表征, 结果如图 1 所示。

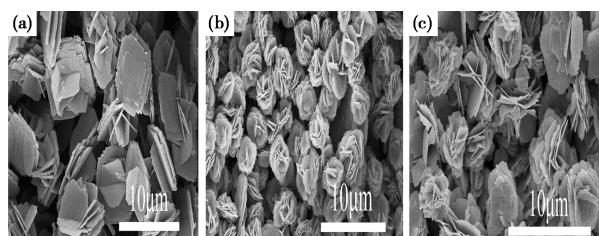


图1 不同浓度试样的 SEM 图

[(a) 0.75mg/mL; (b) 1.0mg/mL; (c) 2.0mg/mL]

由图可知,当溶液浓度为 1.0mg/mL 时,其晶态形貌是粒径大小为 2 μ m 的规整花状结构[图 1(b)];当溶液浓度分别为 0.75mg/mL 和 2.0mg/mL 时,其晶态形貌分别是粒径大小为 5 μ m 的交叉片状[图 1(a)]和粒径大小为 5 μ m 的杂乱残损花状结构[图 1(c)]。其原因可能是,溶液浓度较小时,该物质的花状结构还未完全沉积形成,只是片状结构的简单叠加;当溶液浓度较大时,超过了该物质的饱和状态,形成了杂乱残损的花状结构。

2.1.2 体积比对晶态形貌的影响

将 2mL 1.0mg/mL NMDAPF 的 CCl₄ 溶液,分别加入到体积为 2、8 和 12mL 的 5.0mmol/L CTAB 溶液中,使异丙醇与 CCl₄ 的体积比分别为 1:1、4:1 和 6:1,在 20℃ 下,磁力搅拌 20min,离心过滤,无水乙醇洗涤 2 次,静置挥发完全后进行表征,结果如图 2 所示。

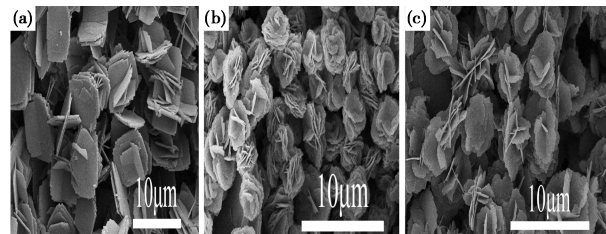


图 2 异丙醇与 CCl₄ 不同体积比下试样的 SEM 图
[(a)1:1;(b)4:1;(c)6:1]

由图可知,当异丙醇与 CCl₄ 的体积比为 4:1 时,其晶态形貌为较为规整的花状结构[图 2(b)],而当异丙醇与 CCl₄ 的体积比为 1:1 和 6:1 时,其晶态形貌分别为交叉片状[图 2(a)]和不规整的花状结构[图 2(c)]。这说明该物质的晶态形貌受异丙醇与 CCl₄ 体积比的影响较大,其原因可能是异丙醇与 CCl₄ 的体积比较小时,没有达到混合溶液的饱和状态,不能完全协助组装成花状结构,而体积比较大时,其混合溶液不易沉淀下来,其花状结构较不规整。

2.1.3 表面活性剂浓度对晶态形貌的影响

将 2mL 1.0mg/mL NMDAPF 的 CCl₄ 溶液,分别加入到浓度为 1.0、5.0 和 10.0mmol/L 的 8mL CTAB 溶液中,在 20℃ 下,磁力搅拌 20min,离心过滤,无水乙醇洗涤 2 次,静置挥发完全后进行 SEM 表征,结果如图 3 所示。

由图可知,当 CTAB 浓度为 5.0mmol/L 时,其晶态形貌为较为规整的花状结构[图 3(b)];而 CTAB 浓度为 1.0mmol/L 和 10.0mmol/L 时,其结晶态形貌为不规则的相互交叉的片状结构[图 3

(a) 和 (c)]。这说明浓度为 5.0mmol/L 的 CTAB 能够较好的协助该物质在 CCl₄ 溶液中自组装成较为规整的花状结构,其原因可能是由于 CTAB 的两亲性质^[13],浓度较大或较小的 CTAB 使其结构形成不同形状的胶束。

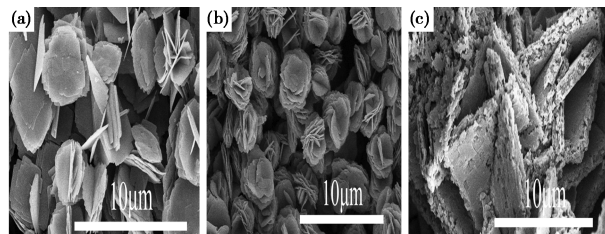


图 3 不同 CTAB 浓度下试样的 SEM 图
[(a)1.0mmol/L;(b)5.0mmol/L;(c)10.0mmol/L]

2.1.4 表面活性剂种类对晶态形貌的影响

将 2mL 1.0mg/mL NMDAPF 的 CCl₄ 溶液,分别加入到 8mL 5.0mmol/L 的 CTAB、PVP、SDBS 和 SDS 4 种表面活性剂溶液中,在 20℃ 下,磁力搅拌 20min,离心过滤,无水乙醇洗涤两次,静置挥发完全后进行 SEM 表征,结果如图 4 所示。

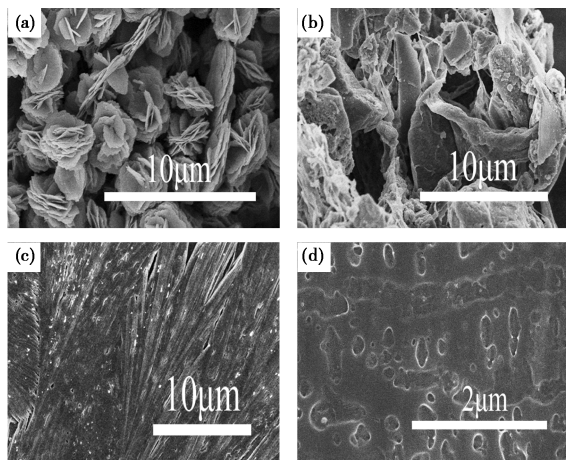


图 4 试样在不同表面活性剂中的 SEM 图
[(a)CTAB;(b)PVP;(c)SDBS;(d)SDS]

由图可知,在 CTAB 中,其晶态形貌为较为规整的花状结构;而在 PVP、SDBS 和 SDS 中,其晶态形貌为杂乱无序的颗粒状结构。这是因为阴离子型化合物 NMDAPF 与阳离子型表面活性剂 CTAB 混合时容易发生沉淀,易形成相对较为规整的花状晶态形貌;而非离子型表面活性剂 PVP、阴离子型表面活性剂 SDBS 和 SDS 混合时,较难发生沉淀,其晶态形貌为杂乱无序的颗粒状。

2.1.5 温度对晶态形貌的影响

将 2mL 1.0mg/mL NMDAPF 的 CCl₄ 溶液,加入到 8mL 5.0mmol/L CTAB 溶液中,分别在 5、

20、40 和 70℃ 下,磁力搅拌 20min,离心过滤,无水乙醇洗涤 2 次,静置挥发完全后进行 SEM 表征,结果如图 5 所示。

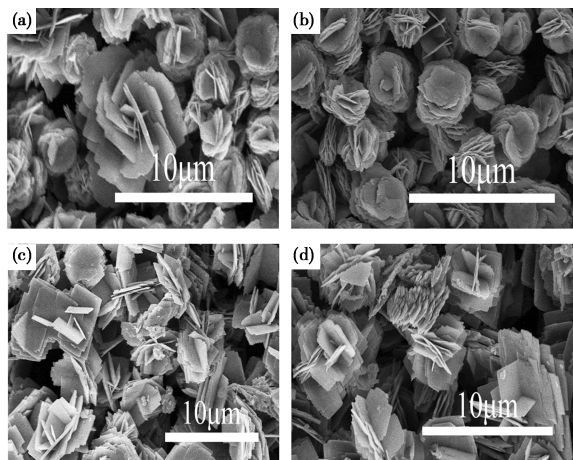


图 5 不同温度下试样的 SEM 图
[(a)5℃;(b)20℃;(c)40℃;(d)70℃]

由图可知,在温度为 20℃ 时,其晶态形貌为较为规整的花状结构,如图 6(b)所示;而在 5℃、40℃ 和 70℃ 时,其晶态形貌为杂乱交叉的片状结构,如图 6(a)、(c)和(d)所示。其原因可能是温度较低时,溶液中分子运动缓慢,易形成杂乱交叉的片状晶态形貌;而温度较高时,溶液体系内能增加,分子之间的混乱度增加,不易形成规整的晶态形貌。

2.1.6 TEM 分析

将上述在最优条件下制备出的 NMDAPF 花状晶态形貌进行 TEM 分析及选区电子衍射表征,结果如图 6 所示。从图 6(b)中可知,该物质晶格条纹间距为 1.0nm,可以判断该物质的微米花状晶态形貌为单晶态。

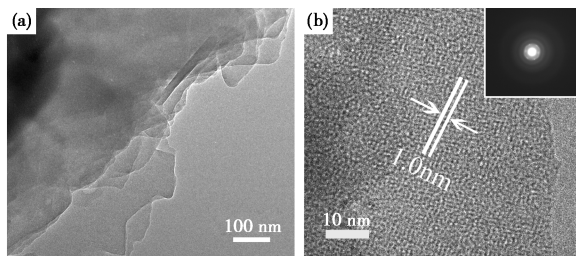


图 6 试样的 TEM 图
[(a)低分辨;(b)高分辨(右上角为选区电子衍射图)]

2.2 性能分析

2.2.1 拉曼光谱分析

对 NMDAPF 的粉末原料和花状晶态形貌分别做拉曼光谱分析,结果如图 7 所示。

由图可知,1550 和 1600 cm^{-1} 处为粉末原料和

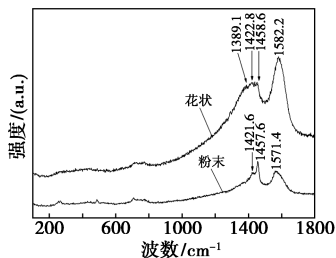


图 7 NMDAPF 粉末原料和微米花状拉曼光谱图

微米花状的拉曼光谱,微米花状比粉末原料的拉曼光谱波数迁移了 11cm^{-1} ,这是因为该 C_{60} 衍生物与 CTAB 相互作用^[10],致使微米花状拉曼光谱波数发生了迁移,且微米花状拉曼光谱的强度大于粉末原料拉曼光谱的强度。

2.2.2 TGA 分析

在 N_2 保护下,对 NMDAPF 微米花做 TG 分析,结果如图 8 所示。由图可知,在 100~200℃ 范围内,是由于该物质中溶剂分子的蒸发造成的失重;在 200~400℃ 范围内,是由于该物质五元环开环汽化造成的失重;在 400~600℃ 范围内,是由于 C_{60} 本身汽化造成的失重。

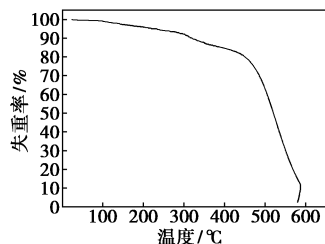


图 8 NMDAPF 微米花状 TGA 曲线图

2.2.3 PL 分析

对 NMDAPF 粉末原料和微米花状进行荧光光谱分析,结果如图 9 所示。由图可知,470nm 处为粉末原料和微米花状结晶态的荧光光谱最大峰,在 430~570nm 范围内为粉末结晶态的荧光光谱最大峰的峰宽,而在 460~480nm 范围内为微米花状结晶态最大峰的峰宽,其峰宽远小于粉末结晶态最大峰的峰宽,其荧光强度也远低于粉状结晶态的荧光

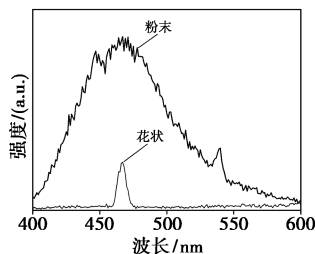


图 9 NMDAPF 粉末原料和微米花状的 PL 谱图

强度,这说明微米花状结晶态具有较好的单色性,由于溶剂分子的存在造成其荧光强度相对较弱^[12]。

3 结论

以富勒烯 C₆₀、4-(N,N-二甲基氨基)苯甲醛为原料,通过 1,3-偶极环加成反应合成了 NMDAPF。首次采用表面活性剂 CTAB 协助自组装的方法制备出该 C₆₀ 衍生物的微米花状结构,通过 SEM、HRTEM、SAED、拉曼光谱、TGA 和 PL 表征,研究其形貌和晶体结构受溶液浓度、醇与溶剂的体积比、表面活性剂种类、表面活性剂浓度以及温度的影响。结果表明,在 CCl₄ 溶剂中,当溶液浓度为 1.0mg/mL,异丙醇与 CCl₄ 体积比为 4:1,以 CTAB 为表面活性剂,其浓度为 5.0mmol/L,20℃ 时,NMDAPF 晶态形貌为规整的花状结构,这为三维富勒烯 C₆₀ 衍生物微纳材料在有机太阳能电池、新型高效催化剂、抗氧化抗衰老化妆品、药物载体和超导纳米材料等方面的应用奠定了基础,并为进一步研究富勒烯基吡咯烷衍生物微纳结构的控制合成提供了科学方法。

参考文献

- [1] Klein D L, Roth R, Lim A K, et al. A single-electron transistor made from a cadmium selenide nanocrystal[J]. *Nature*, 1997, 389(6652): 699-701.
- [2] 黄飞, 张哲, 魏先文, 等. 富勒烯 C₆₀ 衍生物纳米材料的制备及其应用研究进展[J]. *化工新型材料*, 2016, 44(4): 1-3.
- [3] Shi Zhiqiang, Jin Jian, Li Yuliang, et al. C₆₀ based nanoparticles: self-assembly of a novel fullerene derivative[J]. *New J Chem*, 2001, 25(5): 670-672.
- [4] Hizume Yumi, Tashiro Kentaro, Charvet Richard, et al. Chiroselective assembly of a chiral porphyrin-fullerene dyad: photoconductive nanofiber with a top-class ambipolar charge-carrier mobility[J]. *J Am Chem Soc*, 2010, 132(19): 6628-6629.

- [5] Miyazawa Kun'ichi, Mashino Tadahiko, Suga Tadatomo, et al. Structural characterization of the C₆₀ [C(COOC₂H₅)₂] whiskers prepared by the liquid-liquid interfacial precipitation method[J]. *J Mater Res*, 2003, 18(11): 2730-2735.
- [6] Xin Hao, Reid Obadiah G, Ren Guoqiang, et al. Polymer nanowire/fullerene bulk heterojunction solar cells; how nanostructure determines photovoltaic properties[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(4): 1861-1872.
- [7] Charvet Richard, Acharya Somobrata, Hill Jonathan P, et al. Block-copolymer-nanowires with nanosized domain segregation and high charge mobilities as stacked p/n heterojunction arrays for repeatable photocurrent switching[J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(50): 18030-18031.
- [8] Takehiro Kawauchi, Jiro Kumaki, Eiji Yashima. Nanosphere and nanonetwork formations of [60]fullerene-end-capped stereoregular poly(methylmethacrylate)s through stereocomplex formation combined with self-assembly of the fullerenes[J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(32): 10560-10567.
- [9] Wang Jiaobing, Shen Yanfei, Kessel Stefanie, et al. Self-assembled durable, water-repellent materials formed by cross-linking fullerene derivatives[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48(12): 1-6.
- [10] Shen Yanfei, Wang Jiaobing, Kuhlmann Uwe, et al. Supramolecular templates for nanoflake-metal surfaces[J]. *Chem Eur J*, 2009, 15(12): 2763-2767.
- [11] Rend M W, Jurriaan M Z, Jan W V. Photoinduced intramolecular electron transfer in a bridged C₆₀ (acceptor)-aniline (donor) system. photophysical properties of the first "active" fullerene diad[J]. *J Am Chem Soc*, 1995, 117(14): 4093-4099.
- [12] 黄飞. C₆₀ 吡咯烷衍生物微纳结构的控制合成与表征[D]. 芜湖: 安徽师范大学, 2010.
- [13] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬, 等. 物理化学(第五版)下册[M]. 北京: 高等教育出版社, 2006, 346-349.

收稿日期: 2016-07-22

(上接第 113 页)

- [2] Shirmer O F, Shiremer O F, Wittwer V, et al. Dependence of WO₃ electrochromic adsorption on crystallinity[J]. *J Electrochem Soc*, 1977, 124(5): 749-753.
- [3] 吴广明, 吴永刚, 倪星元, 等. WO₃ 和 V₂O₅ 薄膜电致变色器件特性研究[J]. *同济大学学报*, 1998, 26(2): 211-216.
- [4] 罗宇强, 李筱琳, 任豪, 等. 不同膜厚 WO₃ 薄膜的电致变色特性研究[J]. *太阳能学报*, 2004, 25(5): 647-650.
- [5] 代富平, 吕淑媛, 冯博学, 等. 非晶态 WO₃ 薄膜电致变色特性的研究[J]. *物理学报*, 2003, 52(4): 1003-1008.
- [6] 陈怡, 徐征, 孙金礼, 等. 大面积智能电致变色玻璃的产业化现状及未来[J]. *功能材料*, 2013, 44(17): 2441-2446.

- [7] 章俞之, 胡行方. 新型节能材料——电致变色材料及器件[C]. 上海: 21 世纪太阳能新技术——2003 年中国太阳能学会学术年会论文集, 2003.
- [8] 宋宇, 童帅. 电致变色玻璃研究及应用[J]. *玻璃*, 2009, 41(12): 40-43.
- [9] 赵鹏. 致变色材料在建筑节能窗上的应用[J]. *保温材料与建筑节能*, 1998(12): 29-31.
- [10] Fu C P, Foo C Y, Lee P S. One-step facile electrochemical preparation of WO₃/graphene nanocomposites with improved electrochromic properties[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 117(4): 139-144.

收稿日期: 2016-10-17