

N-甲基-2-苯基-3,4-富勒烯基吡咯烷微米针的控制合成与表征

黄 飞¹ 马 昕¹ 胡雪倩¹ 李长江¹ 王溪溪¹ 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、苯甲醛为原料, 通过 1,3-偶极环加成反应合成了 N-甲基-2-苯基-3,4-富勒烯基吡咯烷。首次采用表面活性剂协助自组装的方法制备出该 C₆₀ 衍生物的微米针结构, 经扫描电子显微镜 (SEM)、热重分析 (TGA) 和荧光光谱 (PL) 表征。结果表明: N-甲基-2-苯基-3,4-富勒烯基吡咯烷结晶态形貌为针状结构, 其形貌和晶体结构受溶剂种类、溶液浓度、醇与溶剂体积比及表面活性剂的影响。

关键词 富勒烯 C₆₀ 衍生物, 表面活性剂, 微米针

Controllable synthesis and characterization of N-methyl-2-phenyl-3,4-fulleropyrrolidine derivative micro acicular

Huang Fei¹ Ma Xin¹ Hu Xueqian¹ Li Changjiang¹ Wang Xixi¹ 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-phenyl-3,4-fulleropyrrolidine was synthesized by [60] fullerene and benzaldehyde with 1,3-dipolar cycloaddition reaction, the structure of microacicular was fabricated for the first time using the surfactant assisted self-assembly method. The crystalline structure was characterized by scanning electron microscopy (SEM), thermal gravimetric analysis (TGA) and photoluminescence (PL) spectroscopy. The results was that the crystal morphology of N-methyl-2-phenyl-3,4-fulleropyrrolidine was micro acicular, and controlled by using different solvents, concentration, volume ratio of alcohol and solvent, and surfactant concentration.

Key words [60] fullerene derivative, surfactant, micro acicular

富勒烯 C₆₀ 衍生物纳米材料广泛应用于疏水材料^[1]、超导超磁体^[2]、气体储存^[3]、有机太阳能电池^[4]和生物活性^[5]等方面, 因此控制合成富勒烯 C₆₀ 单加成和多加成衍生物的微纳结构, 对开发富勒烯 C₆₀ 及其衍生物微纳结构材料的实际应用具有重要意义。目前, 科研工作者通过协助自组装法、溶剂挥发法、液-液界面沉积法、氧化铝模板法和石墨模板法等方法制备出了富勒烯 C₆₀ 单加成衍生物的一维纳米纤维^[6]、纳米须^[7]和纳米线^[8-9]、二维纳米网^[10]和微米片^[11]、三维纳米粒子^[12]、纳米球^[10]及微米球^[1,13]。本研究以富勒烯 C₆₀、苯甲醛为原料, 通过

1,3-偶极环加成反应合成了 N-甲基-2-苯基-3,4-富勒烯基吡咯烷^[14], 首次采用表面活性剂协助自组装的方法控制合成出该 C₆₀ 衍生物的一维微米针状结构, 研究其溶剂种类、溶液浓度、醇与溶剂的体积比及表面活性剂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、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

富勒烯 C₆₀ (99.9%), 苏州大德碳纳米科技有

基金项目: 国家自然科学基金 (21271006); 安徽省高校自然科学一般项目 (KJHS2017B02); 国家级大学生创新创业训练计划项目 (2017103750002 和 2017103750011)

作者简介: 黄飞 (1983-), 男, 在读博士, 主要从事有机功能材料的控制合成及性能研究。

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。

限公司;肌氨酸(99%),河北凯力昂生物科技有限公司;苯甲醛(AR),河北福德化工科技有限公司;甲苯、石油醚(60~90℃)、甲醇、四氯化碳(CCl_4)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、异丙醇、无水乙醇,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;薄层层析硅胶(H型,化学纯),青岛海洋化工厂分厂。

恒温磁力搅拌器(DF-101B型),巩义市科瑞仪器有限公司;循环水式多用真空泵(SHB-3型),苏州江东精密仪器有限公司;旋转蒸发器(R-300EL型),瑞士步琦有限公司;高速离心机(TGL-16型),江苏中大仪器科技有限公司;核磁共振谱仪(500MHz型)、红外光谱仪(FT-IR, VECTOR22型),德国 Bruker 公司;扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S-4800型)、荧光光谱仪(PL, Hitachi F-4500型),日本日立公司;热重分析仪(TGA, SDT-Q600),美国 TA 公司。

1.2 *N*-甲基-2-苯基-3,4-富勒烯基吡咯烷的合成与表征

将一定质量的 C_{60} 加入 Ar 保护下的新蒸甲苯溶液中,磁力搅拌使之完全溶解,再加入一定质量的新蒸苯甲醛、肌氨酸,使 C_{60} 、苯甲醛和肌氨酸的物质的量比为 1:5:3,恒温加热 120℃,使之充分反应 2.5h,混合溶液颜色逐渐由紫色变为棕褐色,继续通入 Ar 使混合溶液冷却至室温,用旋转蒸发器浓缩反应液,然后以体积比为 1:4 的甲苯与石油醚作为淋洗剂进行柱层析分离,得到棕色粉末状固体,用甲醇洗涤数次,浓缩,真空干燥 24h,得到棕色粉末,即为 *N*-甲基-2-苯基-3,4-富勒烯基吡咯烷^[15]。

核磁共振氢谱表征:2.81(s,3H)归属于—N— CH_3 ,4.08(d,1H)和 4.99(d,1H)为吡咯环 C_{60} — CH_2 —N,4.95 为吡咯环 C_{60} — $\text{CH}(\text{Ph})\text{N}$,7.17~7.47(m,5H)为 C_6H_5 ;红外光谱表征:1460、1183、574 和 526cm^{-1} 归属于 C_{60} 的特征吸收峰,728、895、906、995、1047 和 1167cm^{-1} 归属于苯环的振动吸收峰,2975、2922、2841 和 2776cm^{-1} 归属于 C—H 的伸缩振动吸收峰。

经核磁共振氢谱和红外光谱表征,其谱图数据与文献报道^[14]相一致,表明该化合物为 *N*-甲基-2-苯基-3,4-富勒烯基吡咯烷。

1.3 *N*-甲基-2-苯基-3,4-富勒烯基吡咯烷微纳结构的合成

将一定量 *N*-甲基-2-苯基-3,4-富勒烯基吡咯烷分别溶于一定体积的甲苯和 CCl_4 溶剂中,配制不同浓度的溶液。在一定温度下,加入一定体积的

5.0mmol/L CTAB 溶液(异丙醇或乙醇作为溶剂)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 *N*-甲基-2-苯基-3,4-富勒烯基吡咯烷晶态形貌的影响

2.1.1 溶剂种类

以甲苯和 CCl_4 分别作为溶剂,配制浓度为 0.75mg/mL 的 *N*-甲基-2-苯基-3,4-富勒烯基吡咯烷溶液,在温度为 20℃ 时,将该溶液分别加入 8mL 5.0mmol/L CTAB 溶液中,使异丙醇或乙醇与两种溶剂的体积比均为 4:1,磁力搅拌 20min,快速离心后过滤,无水乙醇洗涤 2 次,静置挥发完全后进行表征,结果见表 1 和图 1。

表 1 *N*-甲基-2-苯基-3,4-富勒烯基吡咯烷在不同溶剂中的形貌

溶剂	甲苯	CCl_4	甲苯	CCl_4
表面活性剂溶剂	异丙醇	异丙醇	乙醇	乙醇
晶态形貌	针状	正六边形交叉球状	树叶状	圆球状
宽度或直径/ μm	1	10	10	10

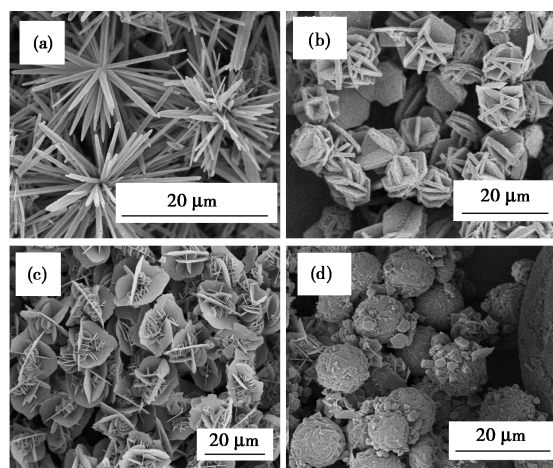


图 1 *N*-甲基-2-苯基-3,4-富勒烯基吡咯烷在不同溶剂中的 SEM 图

[(a) 甲苯/异丙醇;(b) CCl_4 /异丙醇;(c) 甲苯/乙醇;(d) CCl_4 /乙醇]

由图可知,在甲苯/异丙醇溶液中 *N*-甲基-2-苯基-3,4-富勒烯基吡咯烷的结晶态形貌为宽度约 $1\mu\text{m}$ 的针状结构;在 CCl_4 /异丙醇溶液中,其为直径约 $10\mu\text{m}$ 的正六边形交叉球状结构;在甲苯/乙醇溶液中其为宽度约 $10\mu\text{m}$ 的树叶状结构;在 CCl_4 /乙醇溶液中,其为直径约 $10\mu\text{m}$ 的圆球状结构。在以

上不同溶剂中,*N*-甲基-2-苯基-3,4-富勒烯基吡咯烷的结晶态形貌均不相同,其原因可能是甲苯与异丙醇或乙醇极性相似,相溶能力较强,其晶体生长速度慢,容易形成针状和树叶状结构,而 CCl₄ 与异丙醇或乙醇极性差异较大,相溶能力较弱,其晶体生长速度较快,容易形成相互交叉球状或圆球状结构^[15]。

2.1.2 溶液浓度

配制浓度分别为 0.50、0.75 和 1.00mg/mL 的 *N*-甲基-2-苯基-3,4-富勒烯基吡咯烷甲苯溶液,在温度为 20℃ 时,将溶液分别加入到 8mL 5.0mmol/L CTAB 溶液中,使异丙醇与甲苯的体积比为 4:1,磁力搅拌 20min,快速离心,过滤,无水乙醇洗涤 2 次,静置挥发完全后进行表征,结果见表 2 和图 2。

表 2 *N*-甲基-2-苯基-3,4-富勒烯基吡咯烷
在不同溶液浓度中的形貌

溶液浓度/(mg·mL ⁻¹)	0.50	0.75	1.00
晶态形貌	不规则颗粒状	规则针状	不规则颗粒状

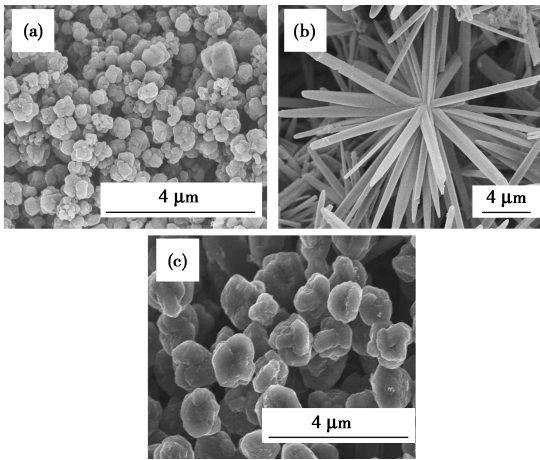


图 2 不同溶液浓度下 *N*-甲基-2-苯基-3,4-富勒烯基吡咯烷的 SEM 图
[(a)0.50mg/mL;(b)0.75mg/mL;(c)1.00mg/mL]

由图可知,当甲苯溶液浓度为 0.75mg/mL 时,其晶态形貌为规则的针状结构;当溶液浓度为 0.50mg/mL 和 1.00mg/mL 时,其晶态形貌为不规则的颗粒状结构。在不同溶液浓度下,其结晶态形貌不相同,其原因可能是当溶液浓度较小时,该物质的片状结构还未完全沉积形成;而当溶液浓度较大时,超过了该物质的饱和状态,不易形成规则针状结构,而易形成不规则颗粒状结构。

2.1.3 异丙醇与甲苯体积比

将 2mL 0.75mg/mL *N*-甲基-2-苯基-3,4-富

烯基吡咯烷的甲苯溶液,分别加入到 2、8 和 12mL 5.0mmol/L CTAB 溶液中,使异丙醇与甲苯体积比分别为 1:1、4:1 和 6:1,在 20℃ 下,磁力搅拌 20min,快速离心,过滤,无水乙醇洗涤 2 次,静置挥发完全后进行表征,结果见表 3 和图 3。

表 3 *N*-甲基-2-苯基-3,4-富勒烯基吡咯烷在不同体积比中的形貌

体积比	1:1	4:1	6:1
晶态形貌	不规则颗粒状	规整针状	不规则针状与颗粒状

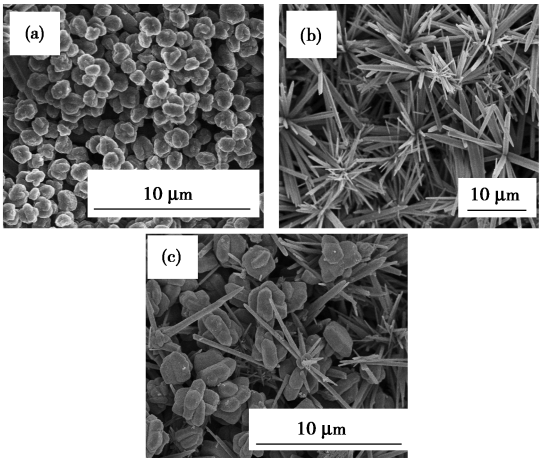


图 3 不同异丙醇与甲苯体积比下 *N*-甲基-2-苯基-3,4-富勒烯基吡咯烷的 SEM 图
[(a)1:1;(b)4:1;(c)6:1]

由图可知,当异丙醇与甲苯的体积比为 4:1 时,其晶态形貌为相对较规整的针状结构,而当体积比为 1:1 和 6:1 时,其晶态形貌分别为不规则颗粒状和不规则针状与颗粒状混合形态。这说明该物质的晶态形貌受异丙醇与甲苯的体积比影响较大,其原因可能是异丙醇与甲苯的体积比较小时,没有达到混合溶液的饱和状态,不能完全自组装成针状结构,而体积比较大时,其混合溶液不易沉淀下来,易形成不规则针状与颗粒状混合形态。

2.1.4 表面活性剂

将 2mL 0.75mg/mL *N*-甲基-2-苯基-3,4-富勒烯基吡咯烷的甲苯溶液,加入到 8mL 5.0mmol/L CTAB 溶液中,保持异丙醇与甲苯的体积比为 4:1,以不加任何表面活性剂的 *N*-甲基-2-苯基-3,4-富勒烯基吡咯烷的甲苯溶液做对照实验,在 20℃ 下,磁力搅拌 20min,快速离心,过滤,无水乙醇洗涤 2 次,静置挥发完全后进行表征,结果见表 4 和图 4。

由图可知,添加 CTAB 时,其晶态形貌为较规则的针状结构,宽度约为 1μm;而不添加 CTAB 时,其结晶态形貌为不规则的针状结构,宽度约为

表 4 *N*-甲基-2-苯基-3,4-富勒烯基吡咯烷在有、无表面活性剂中的形貌

有、无表面活性剂	添加 CTAB	无 CTAB
晶态形貌	规则针状	不规则针状
宽度/ μm	1	50

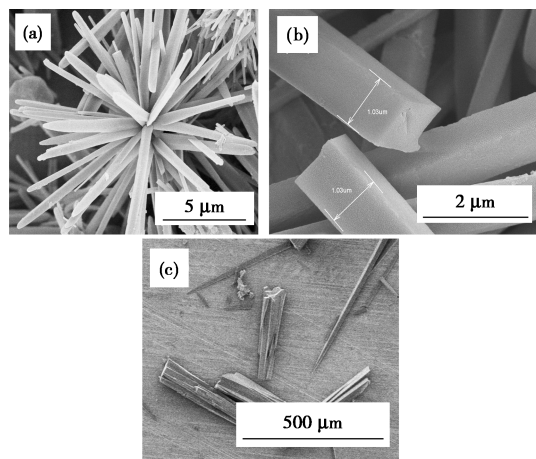


图 4 表面活性剂对 *N*-甲基-2-苯基-3,4-富勒烯基吡咯烷晶态形貌的影响

[(a)CTAB, $\times 7000$; (b)CTAB, $\times 20000$; (c)无 CTAB]

50 μm 。这说明在甲苯溶液中 CTAB 能够较好得协助该物质自组装成为规则针状结构,其原因可能是由于 CTAB 的两亲性质^[16],使其容易形成规则的针状结构。

2.2 TGA 分析

在 N_2 保护下,以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升高温度,对 *N*-甲基-2-苯基-3,4-富勒烯基吡咯烷微米针状结构进行 TGA 分析,结果见图 5。由图可知,在 100~200 $^\circ\text{C}$ 范围内为残留的溶剂分子蒸发造成的失重,在 200~400 $^\circ\text{C}$ 范围内为该物质五元环开环断裂气化成小分子造成的失重,在 400~600 $^\circ\text{C}$ 范围内为 C_{60} 本身气化造成的失重。

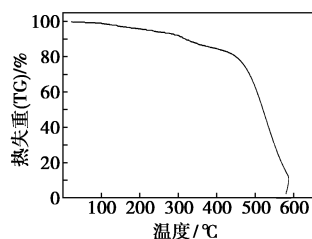


图 5 *N*-甲基-2-苯基-3,4-富勒烯基吡咯烷微米针状的 TGA 曲线图

2.3 PL 分析

对 *N*-甲基-2-苯基-3,4-富勒烯基吡咯烷微米针状结晶态进行 PL 分析,结果见图 6。由图可知,在 488nm 处为微米针状结晶态的荧光光谱最大峰,在

481~498nm 范围内为微米针状结晶态的最大峰的峰宽,且峰宽较窄,说明微米针状结晶态具有较好的单色性。

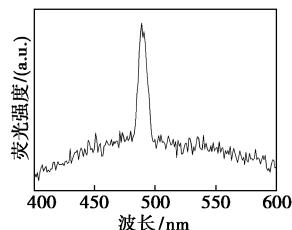


图 6 *N*-甲基-2-苯基-3,4-富勒烯基吡咯烷微米针状结晶态的 PL 谱图

3 结论

(1)本实验以富勒烯 C_{60} 、苯甲醛为原料,通过 1,3-偶极环加成反应合成了 *N*-甲基-2-苯基-3,4-富勒烯基吡咯烷。首次采用表面活性剂 CTAB 协助自组装的方法制备出该 C_{60} 衍生物的微米针状结构,经 SEM、TGA 和 PL 表征,其形貌和晶体结构受溶剂种类、溶液浓度、醇与溶剂体积比和表面活性剂的影响。

(2)通过实验得到了控制合成 *N*-甲基-2-苯基-3,4-富勒烯基吡咯烷较规则针状晶态形貌的最优条件:以甲苯为溶剂,溶液浓度为 0.75mg/mL,以 5mmol/L 的 CTAB 为表面活性剂(异丙醇为溶剂),异丙醇与甲苯体积比为 4:1 时,其结晶态形貌为规则的针状结构,这为合成具有特定晶体结构的富勒烯 C_{60} 衍生物微纳材料在疏水材料、超导超磁体、气体储存、有机太阳能电池和生物化妆品等方面的应用奠定了基础。

参考文献

- [1] 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.
- [2] Tanigaki K, Kosaka D, Manako T, et al. Alkali effects on the electronic states of K_3C_{60} and Rb_3C_{60} [J]. Chemical Physics Letters, 1995, 240(5): 627-632.
- [3] 周素芹,程晓春,居学海,等.储氢材料研究进展[J].材料科学与工程,2010,28(5):783-790.
- [4] 刘震,徐丰,严大东.聚合物-富勒烯太阳能电池器件物理研究进展[J].化学学报,2014,72(2):171-184.
- [5] Sayes C M, Marchione A A, Reed K L, et al. Comparative pulmonary toxicity assessments of C_{60} water suspensions in rats: few differences in fullerene toxicity in vivo in contrast to in vitro profiles[J]. Nano Lett, 2007, 7(8): 2399-2406.

(下转第 102 页)