

N-甲基-2-苯基-3,4-富勒烯基吡咯烷微米树叶的控制合成与表征

黄 飞¹ 殷原野¹ 金 冶¹ 张 锐¹ 王溪溪¹ 孙金余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 利用 1,3-偶极环加成反应, 在无水无氧条件下, 以富勒烯 C₆₀、肌氨酸和苯甲醛为原料合成了 N-甲基-2-苯基-3,4-富勒烯基吡咯烷。首次采用表面活性剂十六烷基三甲溴化铵(CTAB)协助自组装的方法制备出该 C₆₀ 衍生物的微米树叶状结构。结果表明: 该衍生物晶体形貌和结构受溶剂种类、溶液浓度、醇与溶剂体积比、表面活性剂的影响, 当以甲苯为溶剂, 溶液浓度为 0.75mg/mL, 以 5mmol/L CTAB 为表面活性剂(乙醇作为溶剂), 乙醇与甲苯体积比为 3:1 时, 其晶态形貌为规则的微米树叶状结构, 并对该晶态形貌进行了扫描电子显微镜(SEM)、热重分析(TG)和荧光光谱(PL)表征。

关键词 富勒烯 C₆₀ 衍生物, 十六烷基三甲溴化铵, 控制合成, 微米树叶

Controllable synthesis and characterization of N-methyl-2-phenyl-3,4-fulleropyrrolidine micro leaf structure

Huang Fei¹ Yin Yuanye¹ Jin Ye¹ Zhang Rui¹ Wang Xixi¹ Sun Jinyu¹ 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, methyl glycosine and benzaldehyde through 1,3-dipolar cycloaddition reaction under anhydrous oxygen free condition, the morphology of micro leaf was fabricated for the first time using the self-assembly method assisted by surfactant cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB). The experiment results showed that the morphology and crystal structure of N-methyl-2-phenyl-3,4-fulleropyrrolidine micro leaf was obtained and controlled by using different solvents, concentration, volume ratio of alcohol and solvent, and surfactant. When toluene was as solvent, the concentration was 0.75mg/mL, the surfactant CTAB concentration was 5mmol/L (alcohol as solvent), the volume ratio of alcohol and toluene was 3:1, the crystalline structure was regular micro leaf. Moreover, the crystalline structure was characterized by scanning electron microscopy (SEM), thermal gravimetric analysis (TG) and photoluminescence (PL) spectroscopy.

Key words [60] fullerene derivative, cetyl trimethyl ammonium bromide, controllable synthesis, micro leaf

富勒烯 C₆₀ 衍生物纳米材料以其优异的物理化学性质及光学性能在光电转换^[1]、防水材料^[2-3]、有机太阳能电池^[4-5]、药物载体^[6]、生物传感器^[7]、抗氧化化妆品^[8-9]等方面应用广泛, 因此深入研究富勒烯 C₆₀ 衍生物的微纳结构制备条件, 并对其进行优化筛选, 可以拓展富勒烯 C₆₀ 衍生物微纳结构材料应用

领域。

本研究利用 1,3-偶极环加成反应, 在无水无氧条件下, 以富勒烯 C₆₀、肌氨酸和苯甲醛为原料合成了 N-甲基-2-苯基-3,4-富勒烯基吡咯烷^[10], 首次采用表面活性剂十六烷基三甲溴化铵协助自组装的方法控制合成出该 C₆₀ 衍生物的三维微米树叶状结

基金项目: 国家自然科学基金(21271006); 安徽省高校自然科学基金一般项目(KJHS2017B02); 安徽省高校省级教学研究项目(2016jyxm0973); 安徽省大学生创新创业训练计划(201810375018 和 201810375021)

作者简介: 黄飞(1983-), 男, 博士研究生, 主要研究方向为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。

构,考察溶剂种类、溶液浓度、醇与溶剂的体积比、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、热重和荧光光谱表征与分析。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

C₆₀ (99.9%), 濮阳市永新富勒烯科技有限公司; 肌氨酸 (99%), 广州全奥化工产品有限公司; 苯甲醛 (AR), 武汉江民华泰医药化工有限公司; 甲苯 (AR)、甲醇 (AR)、十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB, AR), 国药集团化学试剂有限公司; 石油醚 (60~90℃, AR)、四氯化碳 (CCl₄, AR)、异丙醇 (AR)、无水乙醇 (AR), 上海润捷化学试剂有限公司; 薄层析硅胶 (H 型, CP), 青岛海洋化工厂分厂。

恒温磁力搅拌器 (DF-1 型), 上海一基实业有限公司; 循环水式多用真空泵 (SHB-III B 型), 林茂科技 (北京) 有限公司; 旋转蒸发仪 (EV351 型), 北京莱伯泰科仪器股份有限公司; 台式高速离心机 (TG16MW 型), 上海精学科学仪器有限公司; 核磁共振谱仪 (¹H-MNR, 500MHz), 德国布鲁克公司; 傅里叶红外光谱仪 (FT-IR, Affinity-1ZX21 型)、热重分析仪 (TG, DTG-60A 型), 日本岛津公司; 扫描电子显微镜 (SEM, JSM-6510A 型), 日本捷欧路公司; 荧光光谱仪 (PL, F-4600 型), 日本日立公司。

1.2 *N*-甲基-2-苯基-3,4-富勒烯基吡咯烷的合成与表征

在 Ar 保护下, 将一定质量的棕色 C₆₀ 粉末加入到新蒸甲苯溶液中, 磁力搅拌使之完全溶解, 再加入一定量的苯甲醛和肌氨酸, 使 C₆₀、肌氨酸和苯甲醛的物质的量比为 1:3:5, 恒温加热 120℃, 充分反应 2.5h, 混合溶液由紫色变为棕褐色, 继续通入 Ar 使混合溶液冷却至室温, 用旋转蒸发仪进行浓缩反应混合液, 先以石油醚淋洗除去未参加反应的 C₆₀, 再以体积比为 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^[11]。

经¹H-MNR 和 FT-IR 表征, 其谱图数据与文献报道^[10-11]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

以甲苯和 CCl₄ 分别作为溶剂, 配制不同浓度的

N-甲基-2-苯基-3,4-富勒烯基吡咯烷溶液。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), 摇匀后磁力搅拌一定时间, 进行快速离心, 除去上层溶液, 用无水乙醇洗涤沉淀 2 次, 常温下静置一段时间后进行表征。

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 CCl₄ 分别作溶剂, 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, 将该溶液分别缓慢加入 6mL 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 3:1, 摇匀后磁力搅拌 20min, 进行快速离心, 除去上层溶液, 用无水乙醇洗涤沉淀 2 次, 常温下静置一段时间后进行表征, 结果见图 1。

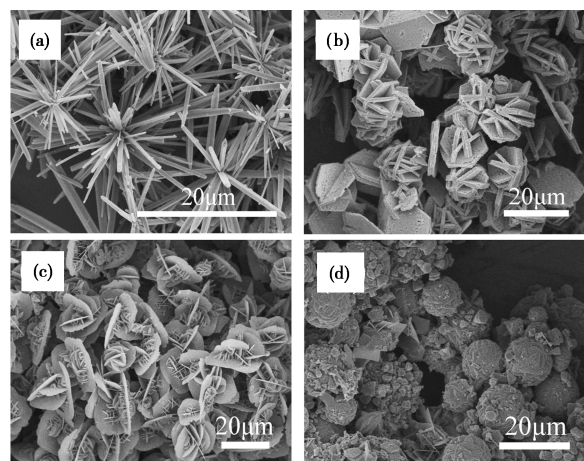


图 1 *N*-甲基-2-苯基-3,4-富勒烯基吡咯烷在不同溶剂中的 SEM 图

[(a) 甲苯/异丙醇; (b) CCl₄/异丙醇; (c) 甲苯/乙醇; (d) CCl₄/乙醇]

由图可知, 在不同溶剂中, *N*-甲基-2-苯基-3,4-富勒烯基吡咯烷的晶态形貌结构均不相同。在甲苯/异丙醇溶液中为宽度约在 1μm 的针状晶态形貌; 在 CCl₄/异丙醇溶液中为直径约在 10μm 的正六边形片交叉球状晶态形貌; 在甲苯/乙醇溶液中为宽度约在 10μm 的树叶状晶态形貌; 在 CCl₄/乙醇溶液中为直径约在 10μm 的圆球状晶态形貌。这是因为甲苯与异丙醇或乙醇极性接近, 彼此可以相互混溶, 晶体同步生长速度缓慢, 因此得到了针状和树叶状结构, 而 CCl₄ 与异丙醇或乙醇极性相差较大, 彼此相互混溶能力弱, 晶体同步生长速度较快, 因此

得到了相互交叉球状或圆球状结构^[11]。本实验选用甲苯作为溶剂进行实验,考察其他实验因素对其晶态形貌的影响。

2.1.2 溶液浓度

配制 *N*-甲基-2-苯基-3,4-富勒烯基吡咯烷的甲苯溶液浓度分别为 0.5mg/mL、0.75mg/mL 和 1.0mg/mL,在温度为 20℃ 时,将溶液分别缓慢加入到 6mL 5.0mmol/L CTAB 溶液中,使乙醇与甲苯的体积比为 3:1,摇匀后磁力搅拌 20min,进行快速离心,除去上层溶液,用无水乙醇洗涤 2 次,常温下静置一段时间后进行 SEM 表征,结果见图 2。

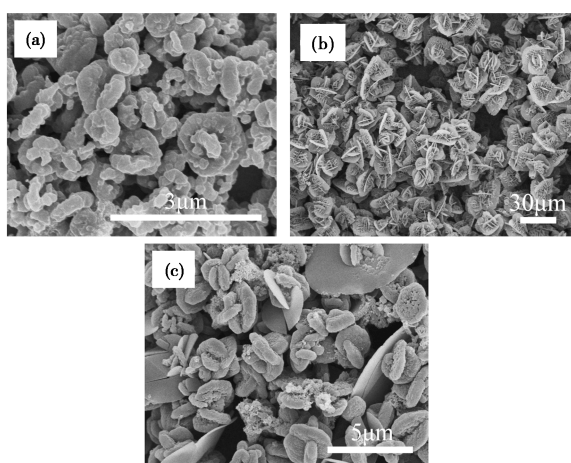


图 2 *N*-甲基-2-苯基-3,4-富勒烯基吡咯烷在不同浓度甲苯溶液中的 SEM 图

[(a)0.5mg/mL;(b)0.75mg/mL;(c)1.0mg/mL]

由图可知,在不同甲苯溶液浓度下,其结晶态形貌不相同。甲苯溶液浓度为 0.75mg/mL 时,其晶态形貌为规则的树叶状;而甲苯溶液浓度分别为 0.5 和 1.0mg/mL 时,其晶态形貌为不规则的颗粒状。这是因为当甲苯溶液浓度较小或较大时,该物质的树叶状结构还未完全沉积或过度沉积,易形成不规则颗粒状结构。因此,本实验选用甲苯溶液浓度为 0.75mg/mL 进行实验,考察其他实验因素对其晶态形貌的影响。

2.1.3 体积比

取 3 份浓度为 0.75mg/mL、体积为 2mL *N*-甲基-2-苯基-3,4-富勒烯基吡咯烷的甲苯溶液,在 20℃ 下,分别加入到浓度为 5.0mmol/L、体积不同的 CTAB 溶液中,使乙醇与甲苯的体积比分别为 1:1、3:1 和 6:1,摇匀后磁力搅拌 20min,进行快速离心,除去上层溶液,用无水乙醇洗涤 2 次,常温下静置一段时间后进行 SEM 表征,结果见图 3。

由图可知,在不同体积比的溶液中,*N*-甲基-2-苯基-3,4-富勒烯基吡咯烷的结晶态形貌不相同,这

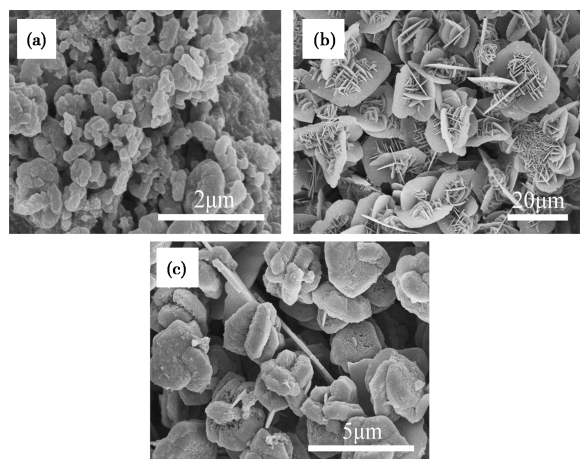


图 3 乙醇与甲苯体积比对 *N*-甲基-2-苯基-3,4-富勒烯基吡咯烷晶态形貌的影响

[(a)1:1;(b)3:1;(c)6:1]

说明该物质的晶态形貌受乙醇与甲苯体积比的影响较大。当乙醇与甲苯体积比为 3:1 时,其晶态形貌为相对较为规整的树叶状结构;当体积比为 1:1 和 6:1 时,其晶态形貌均为不规则颗粒状。这是因为乙醇与甲苯体积比较小或较大时,没有达到混合溶液的饱和状态或超过了混合溶液的饱和状态,不能完全自组装成树叶状结构,易形成不规则颗粒状形态。因此,本实验选用体积比为 3:1 的乙醇与甲苯进行实验,考察其他实验因素对其晶态形貌的影响。

2.1.4 表面活性剂

取 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 6mL 5.0mmol/L CTAB 溶液中,使乙醇与甲苯的体积比为 3:1,以不加入任何表面活性剂的 *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,摇匀

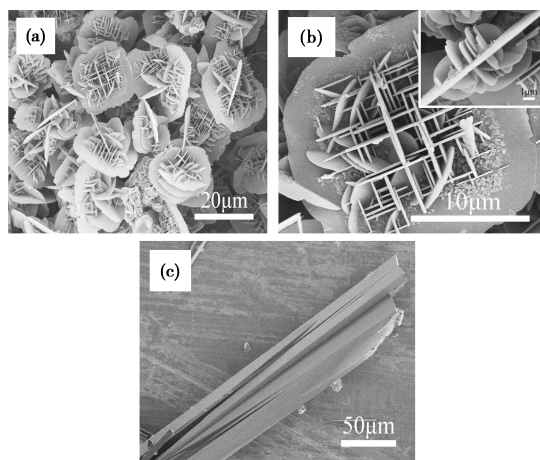


图 4 添加 CTAB 前后 *N*-甲基-2-苯基-3,4-富勒烯基吡咯烷的 SEM 图

[(a)和(b)添加 CTAB;(c)无 CTAB;图(b)插图局部放大图]

后磁力搅拌 20min, 进行快速离心, 除去上层溶液, 用无水乙醇洗涤 2 次, 常温下静置一段时间后进行 SEM 表征, 结果见图 4。

由图可知, 在甲苯溶液中, 表面活性剂 CTAB 能够较好地协助该物质自组装成较为规则的树叶状结构。添加 CTAB 后, 其晶态形貌为较为规则的树叶状结构, 宽度约为 $10\mu\text{m}$, 叶片厚度约为 $0.2\mu\text{m}$; 而不添加表面活性剂 CTAB, 其晶态形貌为不规则的柱状结构, 柱宽约为 $50\mu\text{m}$ 。这是因为 CTAB 改变了甲苯和乙醇间的界面状态, 降低了溶液表面张力^[12], 使其容易形成规则的树叶状结构。

综上, 本实验最优工艺条件为: 以 5.0mmol/L CTAB 为表面活性剂, 0.75mg/mL 甲苯为溶剂, 控制乙醇与甲苯体积比为 $3:1$, 可以得到宽度约为 $10\mu\text{m}$ 、叶片厚度约为 $0.2\mu\text{m}$ 、晶态形貌比较规则的树叶状结构。

2.2 性能分析

2.2.1 TG 分析

对 *N*-甲基-2-苯基-3,4-富勒烯基吡咯烷微米树叶状结构进行 TG 分析, 结果见图 5。由图可知, 在 $20\sim 100^\circ\text{C}$ 范围的失重为残留的溶剂分子蒸发造成的, 失重约为 10% ; 在 $300\sim 450^\circ\text{C}$ 范围的失重为该物质五元环开环断裂气化造成的, 失重约为 9% ; 在 $450\sim 600^\circ\text{C}$ 范围的失重为 C_{60} 本身气化造成的, 失重约为 6% 。

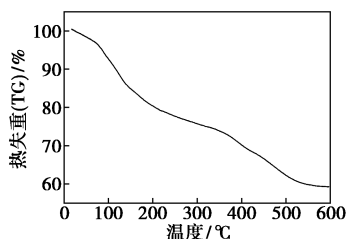


图5 *N*-甲基-2-苯基-3,4-富勒烯基吡咯烷微米树叶状结构的 TG 曲线图

2.2.2 PL 分析

对 *N*-甲基-2-苯基-3,4-富勒烯基吡咯烷的粉末原料和微米树叶状结构进行 PL 表征与分析, 结果见图 6。由图可知, 409nm 处为粉末原料的荧光光谱最大强度峰, 而微米树叶状结构的荧光光谱最大强度峰在 407nm 处, 且最大峰的荧光强度远大于粉末原料的最大峰荧光强度, 其原因是该衍生物树叶状结构的缺陷减少, 受树叶状晶格的限制, 分子较难扭动, 抑制了激发态的非辐射能量损耗^[13], 使树叶状结构的荧光强度增强。

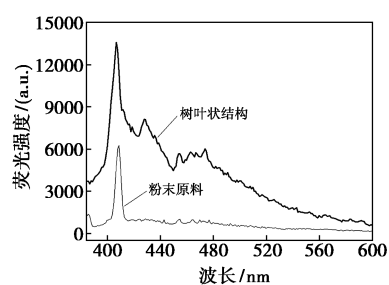


图6 *N*-甲基-2-苯基-3,4-富勒烯基吡咯烷微米树叶状结构和粉末原料的 PL 谱图

3 结论

(1) 以富勒烯 C_{60} 、肌氨酸和苯甲醛为原料, 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 C_{60} 衍生物的微米树叶状结构。实验发现, 其形貌和晶体结构受溶剂种类、溶液浓度、醇与溶剂体积比、表面活性剂的影响, 并对其进行了 SEM、TG 和 PL 表征。

(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树叶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 CTAB 为表面活性剂(乙醇作为溶剂), 乙醇与甲苯体积比为 $3:1$ 。此时, 其晶态形貌为规则的树叶状结构, 该富勒烯 C_{60} 衍生物微纳材料在光学材料、疏水材料、有机太阳能电池、药物和催化剂载体、生物传感器等方面有广阔的应用前景。

参考文献

- [1] Xin Hao, Reid Obadiah G, Ren Guoqiang, et al. Polymer nanowire/fullerene bulk heterojunction solar cells: how nano-structure determines photovoltaic properties[J]. ACS Nano, 2010, 4(4): 1861-1872.
- [2] Wang Jiaobing, Shen Yanfei, Kessel Stefanie, et al. Self-assembly made durable: water-repellent materials formed by cross-linking fullerene derivatives[J]. Angew Chem Int Ed, 2009, 48(12): 1-6.
- [3] Shen Yanfei, Wang Jiaobing, Kuhlmann Uwe, et al. Supramolecular templates for nanoflake-metal surfaces[J]. Chem Eur J, 2009, 15(12): 2763-2767.
- [4] Thompson Barry C, Frechet Jean M J. Polymer-fullerene composite solar cells[J]. Angew Chem Int Ed, 2008, 47(1): 58-77.
- [5] Lee J U, Jung J W, Emrick T, et al. Synthesis of C_{60} -end capped P3HT and its application for high performance of P3HT/PCBM bulk heterojunction solar cells[J]. J Mater Chem, 2010, 20(16): 3287-3294.

(下转第 119 页)