

湖南省大学生研究性学习和创新性实验计划

项 目 结 题 报 告

项目名称： 新型氮杂冠醚富勒烯衍生物的合成及性质研究

项目编号： NYD201808

学生姓名： 周 倩

所在学校和院系： 衡阳师范学院南岳学院

项目实施时间： 2018 年 5 月-2019 年 5 月

指导教师： 梁思思

联系电话： 13142323417

填表日期： 3 月 13 日

湖 南 省 教 育 厅

2019 年 制

一、基本情况

项目名称		新型氮杂冠醚富勒烯衍生物的合成及性质研究				
立项时间		2018 年 6 月 6 日		完成时间	2019 年 3 月	
项目主要研究 人员	序号	姓 名	学号	专业班级	所在院(系)	项目中的 分 工
	1	周倩	N16160154	16 级化学 一班	南岳学院化 材系	组长
	2	孙晃斌	N16160130	16 级化学 一班	南岳学院化 材系	组员
	3	吴珮溪	N17160134	17 级化学 一班	南岳学院化 材系	组员
	4					
	5					

二、研究成果简介

1、研究目的和意义

大环化合物由于其在生物化学、医药学、仿生等方面广泛应用而被人们大量研究，特别是作为金属离子的配体。大多数经典的大环化合物是具有柔性骨架（例如冠醚）或刚性骨架如酞菁等的平面分子。富勒烯是仅由碳原子组成的球形分子。基于碳笼骨架，当选择性的将碳原子替换成其他杂原子和/或去除碳原子，可以设想获得许多新颖的结构。

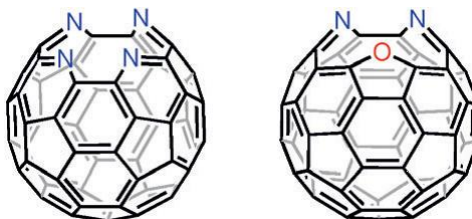


图 1 人们设想的具有大环结构的开孔富勒烯($C_{54}N_4$ 和 $C_{56}N_2O$)

计算表明，这种基于富勒烯的大环化合物具有与传统大环化合物相似的性质，但由于其球形结构而具有许多独特的特征。这些化合物的合成是一个具有挑战性的课题。自 1995 年以来，尽管人们已经报道了许多开笼富勒烯化合物，并进行了较多后续扩孔并引入其他原子，至今基于富勒烯大环化合物仅有少数报道[1.C.-S. Chen, Y.-F. Lin, W.-Y. Yeh, Chem. Eur. J. 2014, 20, 936. 2. Y. B. Li, G. H. Zhang, D.

Wang, B. D. Xu, D. Xu, N. Lou, L. B. Gan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 55, 14590.]

我们设想首先在富勒烯表面开孔并引入氧原子 O 以及氮原子 N，利用孔径周围官能团的反应活性，将化合物的孔径扩至可以与金属离子等较好络合的合适尺寸大小。或者通过经典的一些有机反应在开孔周围引入类似氮杂冠醚的杂环化合物，杂环化合物以及富勒烯开孔化合物的杂原子如 N 和 O 均与金属形成配位，从而形成新型金属氮杂冠醚富勒烯衍生物。实验小组选定两步反应即可制备的富勒烯羰基内酰胺开孔化合物作为反应前体，且孔径周围含有 O 和 N。本项目研究了其在酸性条件下与富电子芳烃的亲电芳香取代反应，运用核磁，质谱对 2 种副产物进行了表征，为开孔富勒烯化合物的后续扩孔反应以及新型氮杂冠醚富勒烯的合成提供了更多实验和理论依据。

基于此，本项目按以下方式开展研究：

- 1.按照文献报道合成具有十六元环开孔孔径的富勒烯开孔衍生物 **1**
- 2.尝试开孔处引入氧原子，在富勒烯骨架结构上形成氮杂冠醚富勒烯衍生物。

2、项目主要研究内容

1. 按照文献报道合成具有富勒烯开孔衍生物 N-MEM-[60]酮内酰胺 **1**
2. 探究富勒烯羰基内酰胺化合物 **1** 在酸性条件的插氧反应，在这个探索过程中，我们意外发现了 **1** 与富电子芳烃的亲电取代反应。

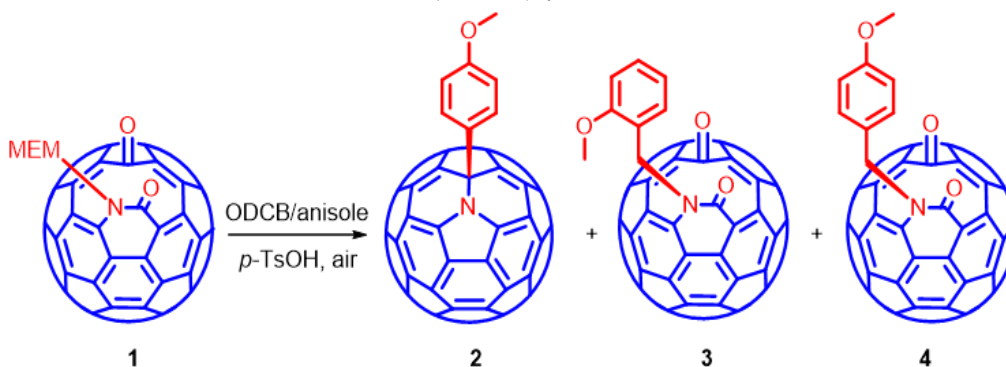


图 1 羰基内酰胺化合物的亲电芳香取代反应

4、成果的创新意义

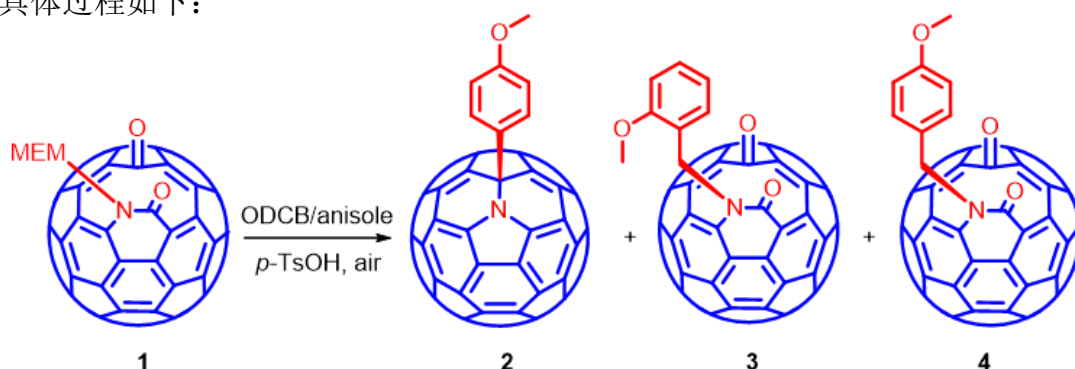
- a) 富勒烯羰基内酰胺化合物 **1** 在酸性条件下可以与苯甲醚发生芳香取代反应。本研究首次报道了将该过程两种同分异构体副产物的分离和提纯、表征。
- b) 本研究的阶段性成果是一种代表性的在开孔化合物周围引入官能团的方法。由于亲核取代反应的底物具有多样性，为我们后续引入杂原子以及该开孔化合物与金属离子的配位起到了重要的参考和指导作用。

5、研究成果

- a) 成功合成了富勒烯羰基内酰胺化合物 **1** 与苯甲醚反应产物
- b) 发展了了 **1** 与富电子芳烃的亲电取代反应方法学，部分结果写于论文《富勒烯羰基内酰胺化合物的亲电芳香取代反应研究》中

6、研究方法

探究富勒烯羰基内酰胺化合物 **1** 在酸性条件的插氧反应，在这个探索过程中，我们意外发现了 **1** 与富电子芳烃的亲电取代反应。优化后，我们报道了这一方法学。其具体过程如下：



将 N-MEM-[60]酮内酰胺 **1** (120 mg, 0.14 mmol, 1 eq) 溶于 15 mL 邻二氯苯中，加入 3 mL 苯甲醚和 p-TsOH.H₂O (0.70 mmol, 5 eq)。将混合物在 150 °C 的预热油浴中搅拌，向溶液中不断缓慢的通入稳定的空气流，并通过 TLC 监测反应。大约 40 分钟后，停止反应。用 CS₂ 作为洗脱剂，单取代芳基氮杂化合物 **2** 首先洗脱下来，增大洗脱剂极性，用甲苯：乙酸乙酯=50:1 收集两个副产物，依次为 N-甲基(2-甲氧基苯基)[60]富勒烯酮内酰胺 **3**，N-甲基(4-甲氧基苯基)[60]富勒烯酮内酰胺 **4**。将以上收集到的化合物分别经过旋蒸除去溶剂，CS₂/甲醇沉淀并在真空下干燥后，得到棕色固体化合物 **2** (50.3 mg, 60.6 μmol, 42%)，**3** (23.3 mg, 26.2 μmol, 22%)，**4** (29.6 mg, 33.3 μmol, 25%)。

化合物 **2** 为文献已知化合物，在此不列其具体表征数据，以下为两个副产物的谱学数据。

N-甲基-(2-甲氧基苯基)-[60]富勒烯酮内酰胺(**3**)

¹H NMR (500 MHz, CS₂/CDCl₃): δ (ppm) = 7.73 (m, 1 H), 7.32 (m, 1 H), 7.01 (m, 1 H), 6.87 (d, ²J = 8.1 Hz, 1 H), 6.14 (d, ²J = 14.6 Hz, 1 H), 5.59 (d, ²J = 14.6 Hz, 1 H), 3.73 (s, 3 H).

¹³C NMR (126 MHz, CS₂/CDCl₃) (除非指明，否则所有的信号代表 1 个 C): δ (ppm) = 197.20, 162.87, 158.06, 149.98, 149.36, 147.93, 147.75, 147.50, 147.48, 146.88, 146.81,

146.56, 146.46, 146.30, 146.24, 146.22, 146.12, 145.94, 145.86, 145.55, 145.50, 145.41, 145.20, 145.05, 144.98, 144.63, 144.60, 144.34, 144.32, 144.28, 144.21, 144.10, 143.88, 143.87, 143.76, 143.65, 143.61, 143.56, 142.89, 141.61, 141.28, 141.13, 140.87, 140.74, 140.62, 139.92, 139.68, 139.32, 138.95, 138.19, 136.85, 136.10, 136.06, 136.02, 135.78, 134.02, 133.55, 133.28, 132.34 (2 C), 131.86, 130.09, 129.19, 123.93, 121.00, 110.71, 55.53, 50.12.

MS (MALDI-TOF, matrix: dctb, CHCl₃): m/z = 887.0590 [M]⁺.

N-甲基-(4-甲氧基苯基)-[60]富勒烯酮内酰胺(**4**)

¹H NMR (500 MHz, CS₂/CDCl₃): δ (ppm) = 7.47 (m, 2 H), 6.87 (m, 2 H), 6.34 (d, ²J = 14.8 Hz, 1 H), 5.35 (d, ²J = 14.8 Hz, 1 H), 3.77 (s, 3 H).

¹³C NMR (126 MHz, CS₂/CDCl₃) (除非指明, 否则所有的信号代表 1 个 C): δ (ppm) = 197.41, 162.74, 159.68, 149.94, 149.32, 147.83, 147.45, 147.30, 147.21, 146.81, 146.58, 146.48, 146.41, 146.25, 146.17, 146.12, 146.09, 145.95, 145.83, 145.54, 145.39 (2 C), 145.21, 144.92, 144.85, 144.55, 144.54, 144.29, 144.28, 144.19, 144.16, 144.04, 143.85 (2 C), 143.72, 143.52 (2 C), 143.47, 142.74, 141.57, 141.23, 141.09, 140.58, 140.56, 140.43, 139.86, 139.52, 139.19, 138.90, 138.10, 136.68, 136.06, 135.99, 135.70, 135.20, 133.97, 133.84, 133.17, 132.42, 132.15, 130.27 (2 C), 128.73, 128.11, 114.43 (2 C), 55.24, 53.70.

MS (MALDI-TOF, matrix: dctb, CHCl₃): m/z = 887.0591 [M]⁺.

三、项目研究总结报告

1、预计项目执行情况

2018 年 5 月，根据实验方案以及所查阅的知识，完成本项目的开题报告。

2018 年 5 月-2019 年 2 月：开展课题研究，撰写论文。

2019 年 3 月：撰写结题报告，准备答辩。

2、项目研究实际情况

通过我们组内发展的富勒烯衍生化的方法以及基础的有机化学反应，探究富勒烯羰基内酰胺化合物 1 作为反应前体，在酸性条件下与富电子芳烃的亲电芳香取代反应进行了深入研究，并对 2 种副产物进行了分离和纯化。且表征清楚了结构，撰写了该反应的学术论文报告。

3、研究工作中取得的主要成绩和收获：

1. 参与该项目研究这次的实验研究巩固了我们的专业知识，提高了我们的动手操作能力及团队合作能力。我们参与了项目选题、文献查阅、实验方案设计、实验实施、结果讨论分析及论文撰写等工作，对化学学科科研有了基本了解。

2. 部分结果整理为论文《富勒烯羰基内酰胺化合物的亲电芳香取代反应研究》，目前该论文已通过编辑部的审查，拟于 2019 年第九期（五月中旬出版）《山东化工》杂志上发表。

4、研究工作有哪些不足

1、研究工作中的底物拓展还不充分。

2、研究工作中的起始原料的孔径较小难以直接与金属离子结合。

5、有哪些问题尚需深入研究

1. 研究工作中的底物拓展还不充分。项目中尝试了具有杂原子的底物方便后续研究与金属离子的配位作用。还可通过官能团化反应引入杂原子基团的底物，例如炔基可以与连有杂原子基团的叠氮发生 Click 反应，羟基可以与连有杂原子基团的羧基等发生酯化反应。

2. 由于金属盐仅在强极性溶剂中溶解度较大，而富勒烯衍生物往往不溶于或微溶于这类溶剂，因此，可能调节溶剂体系或者用水热法合成目标产物

总之，现阶段实验仅尝试了开孔含氧化合物的研究，将氮杂冠醚与现阶段合成分子进行拼接，合成新型的氮杂冠醚富勒烯衍生物。

四、经费使用情况

经费合计 15000 元，其中，学校资助 10000 元，其他经费 5000 元。

经费支出情况：

C₆₀ 原料：5000 元

甲苯：3000 元

CS₂：3000 元

苯甲醚：2000 元

无水乙醇：1000 元

乙酸乙酯：1000 元

五、指导教师及学院（系）审核意见

项目指导教师对结题的意见，包括对项目研究工作和研究成果的评价等。

负责人签章：

年 月 日

项目主持人所在学院（系）对结题的意见，包括对项目研究工作和研究成果的评价等

负责人签章：

年 月 日

六、学校结题审核意见

学校对项目研究的任务、目标、方法和研究成果水平等进行评价，是否结题。

年 月 日