

C₆₀三氮杂桥衍生物计算数据的利用与结构确认

唐光诗¹ 张晟源¹ 王 京² 李江波³

(1. 北京化工大学理学院, 北京 100029; 2. 中石化股份有限公司石油化工科学研究院, 北京 100083;
3. 上海交通大学化学化工学院, 上海 200240)

摘 要: 利用量子化学计算对 C₆₀表面同一五元环上三氮杂衍生物的结构进行了分析, 计算结果表明硝基的基团效应并不影响所涉及的 C₆₀衍生物的对称性。同时结合常温和变温核磁谱图以及类似结构衍生物的氢核磁谱图, 对实验合成得到的 C₆₀衍生物的几何结构进行了确认。

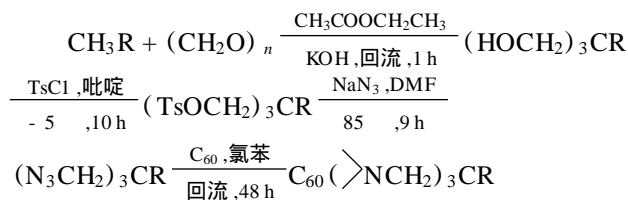
关键词: C₆₀衍生物; 对称性; 基团效应; 量子化学计算

中图分类号: O621.3; O626.41

富勒烯球笼类化合物的表面开孔和多加成区域化学是富勒烯化学研究的的前沿^[1-3], 其难点主要在于富勒烯衍生物的分离与结构表征。C₆₀与烷基叠氮基团的反应已经进行了大量研究^[4-6], 其反应机理为先在 C₆₀的[6,6]双键位置形成三唑啉五元环结构的中间体, 然后分解放出 N₂, 形成氮杂桥烯烃结构和氮丙啶三元环结构, 前者为主要产物。通过设计反应, 首次合成了三个氮原子连接在同一个五元环上的 C₆₀三氮杂桥衍生物, 实际上在 C₆₀球表面开了一个窗口。该类化合物的出现, 对单层壁碳纳米管的末端开孔置入小分子或金属离子提供了一个可行的实验方法。

1 实验设计

C₆₀三氮杂桥衍生物的合成方案如下



产物 1 R = NO₂; 产物 2 R = CH₃

该反应有多种反应产物, 本文只涉及产率最高的产物, 在两个反应中产率分别为 27.3% (R = NO₂) 和 26.1% (R = CH₃)。

2 结果与讨论

2.1 富勒烯衍生物的结构表征

通过 Maldi-Tof MS, 产物 1 和 2 均得到了反应

式所示的分子离子峰(图 1), FTIR 及 UV-vis 图与结构式相符。

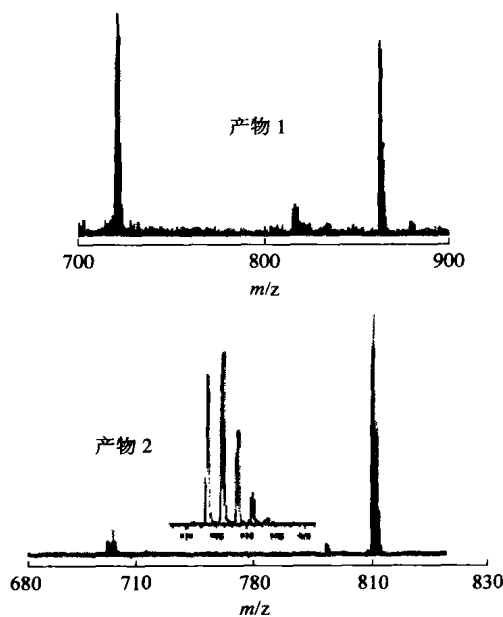


图 1 产物的质谱

Fig. 1 Mass spectra of products

NMR 的谱图表明产物 1 和 2 均为 C_s 对称结构, 侧链中的一个亚甲基在对称面上, 其余两个亚甲基处于对称面两旁的对称位置。产物 1 的 ¹³C-NMR 见图 2, 关于由二维核磁谱图来确定结构的详细讨论见文献[7], 现简述如下: C₆₀球核部分所有的碳均为烯键碳, 无 sp³ 杂化的碳原子。51.254 和 55.235 分别为侧链亚甲基的 1 个和 2 个碳原子。侧链上的季碳原子的信号出现在 74.210, 而 76.702 ~ 77.208 之间的三个超强峰为溶剂 CCl₃D 中碳原子的信号峰, 其它信号峰出现在约 120 ~ 154 之间, 标记为 C₆₀球核上的碳原子, 该 C₆₀衍生物分子共有 32 个信号

收稿日期: 2004-04-05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59902001)

第一作者: 男, 1967 年生, 副教授, 博士

E-mail: tgs1803@163.com

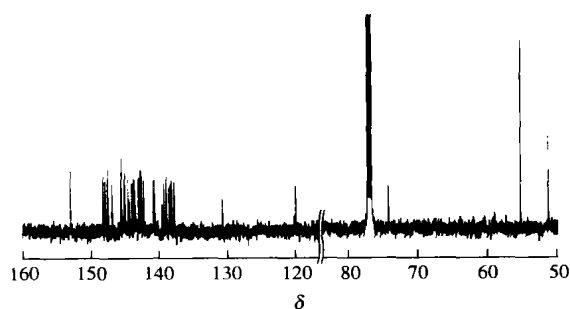
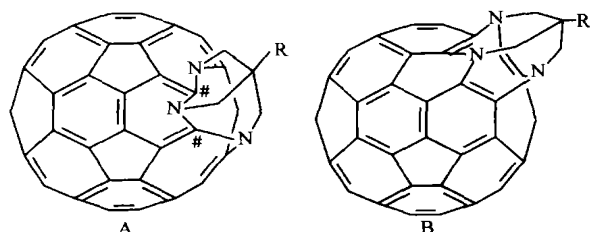


图2 产物1的 ^{13}C -NMR谱($\text{CS}_2\text{-DCl}_3$ 溶剂, 600 MHz)

Fig. 2 ^{13}C -NMR of product 1

峰,分子结构为 C_s 对称(具有一个对称面)。综合分析后确定产物为图3所示结构中的一种,在153.011位置且为2个碳原子强度的信号峰可归结于图3A结构中的标#碳原子,本文主要对表征过程中计算数据的合理利用进行讨论。



A₁) R = NO₂, A₂) R = CH₃, B₁) R = NO₂, B₂) R = CH₃

图3 产物1和2的可能结构

Fig. 3 Possible structure of product 1 and 2

2.2 富勒烯衍生物的稳定化能计算及硝基基团效应研究

图3中A结构三个氮原子连在同一五元环上,B结构三个氮原子连在同一六元环上,均为 $^{[5-6]}$ 开环连接。用Gaussians98^[8]程序,用从头算方法对A,B进行结构全优化,计算结果表明:对于产物1,B₁比A₁的稳定化能要低143.1 kJ/mol,对于产物2,B₂比A₂的稳定化能要低96.7 kJ/mol。因此由计算数据看,B结构在热力学上更稳定。

从结构上分析,B₁的结构应为 C_{3v} 对称(即有三个对称面),但是当B₁中的硝基不能自由转动时,该结构则有可能为 C_s 对称。考虑到电子相关效应,用密度泛函(DFT)B3LYP/6-31g^[8]程序进行结构优化,得到图3中B₁结构侧链部分原子的相对位置(见图4),其中原子O1与H6和H7之间的距离为0.2558 nm,O3位于H8和H9的上方,距此二原子的距离为0.2510 nm;C4—C5的键长为0.1537 nm,C4—C12和C4—C13的键长均为0.1545 nm,由几

何结构可以得到C5亚甲基与其余两个亚甲基相比更偏向于所连接的六元环中心位置。分子中唯一的对称面经过硝基和C4,C5,N14诸原子,侧链中其余原子位于对称面两侧,即图3中B₁的结构可视为 C_s 对称。

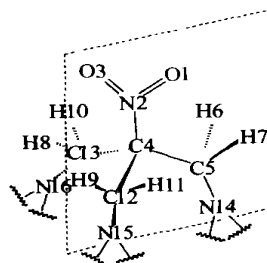


图4 硝基在结构B₁侧链部分中的位置

Fig. 4 Position of the NO₂ group in the side chains for the structure B₁

为了进一步对硝基的可能位置进行考察,将图4中所优化结构的其余原子位置保持不变,硝基绕C4—N2线轴向左转动各180°,分子的能量升高,相对能量值与硝基现所在平面和对称面二面角之间的关系如图5所示。图5中的两条线分别为半经验AM1^[9]和密度泛函(DFT)B3LYP/6-31g^[8]计算的

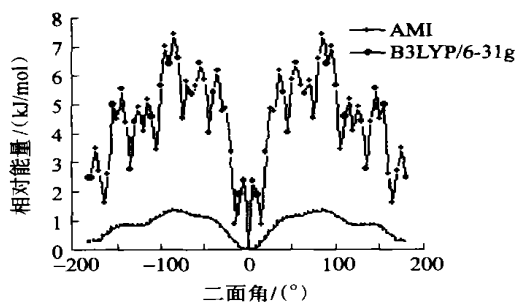


图5 分子能量与硝基旋转后和原位置所形成二面角的关系

Fig. 5 Relation between the relative energy and the dihedral angle between the swivled NO₂ group and its optimized position

结果,不同方法计算的数值有所不同,但相对能量的变化趋势基本一致,这表明了计算结果的可靠性,同时也表明硝基基团效应的存在。

通过进一步考察所得到的数据发现,在硝基转动过程中,由硝基偏转所带来的能量上升值只有8 kJ/mol,这是一个较低势能垒,即基团效应很弱,可以忽略不计。考虑到硝基的体积较小,这一数据是合理的。由相关资料可以看到,乙烷的交叉式与重叠式结构之间的势能垒为12 kJ/mol^[10],大于所计

算的硝基偏转所需势能垒,而且,乙烷的交叉式与重叠式结构之间在室温条件下可以自由转化。因此,通过以上数据可以确定,虽然硝基存在基团效应,但常温下在该富勒烯衍生物中它是可以自由转动的,并不影响产物的对称性。

2.3 富勒烯三氮杂桥衍生物结构的确认

为了进一步证实硝基基团并不影响该富勒烯衍生物的对称性,本文做了样品 1 的高温 ¹H-NMR 谱,在 393 K 时,则基本可以肯定硝基能够自由旋转,如果是 B 结构,必产生 C_{3v}对称结构,其氢谱将给出唯一的单信号峰,将所得结果与常温 ¹H-NMR 谱进行对比,发现二者基本一致,均体现了一个对称面结构(见图 6)。不在对称面上的亚甲基,其两个氢原子化学位移不等价,为同碳耦合,属于 AB NMR 自旋系统。处于对称面上的亚甲基中的两个氢原子为磁等价,给出一个信号峰。溶剂均为氘代邻二氯苯(σ -C₆D₄Cl₂)。因此,产物 1 为 A 结构。

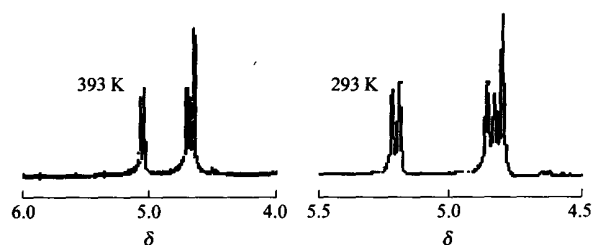


图 6 不同温度下产物 1 在 σ -C₆H₄Cl₂ 中的 ¹H-NMR 图

Fig. 6 ¹H-NMR spectra of product 1 in σ -C₆H₄Cl₂ at 393 K and 293 K

为了进一步证实 1 是 A 结构而不是 B 结构,在类似的反应条件下,经过相同分离步骤,进一步获得了产物 2。2 与 1 的差别在于甲基替换了硝基,甲基与硝基不同,具有空间均匀性,若为 B 结构必定有三个对称面,即为 C_{3v}对称结构,其氢谱只能出现一个信号峰,但测试的结果表明,该产物仍然只具有一个对称面,为 C_s结构,其氢谱见图 7。

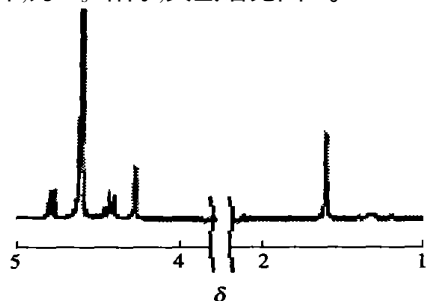


图 7 产物 2 的氢谱(CS₂ 溶剂, D₂O 内标)

Fig. 7 ¹H-NMR spectrum of product 2

产物 2 在 CS₂ 溶剂中的氢谱与产物 1 的氢谱非常相似,相对应的三个亚甲基给出了完全相似的谱形。4.799, 4.772, 4.439, 4.412 为偶合峰(4H, J_{AB} = 13.5), 4.281 单峰(2H)。4.600 处的强信号产生于重水中的杂质氢原子,1.6 处的信号来自于产物 2 的甲基。这一结果有力地说明了产物 1 和 2 为 A 结构,尽管 B 结构具有更低的稳定化能。这是个意外的结果,其反应机理的研究正在进行之中。

3 结 论

对于与叠氮化合物反应生成的三个氮原子连接在同一个五元环上的富勒烯衍生物,利用量子化学计算,结合变温核磁谱及类似结构衍生物确认了富勒烯衍生物的细微结构。同时研究发现,硝基的基团效应并不影响所涉及的富勒烯衍生物的对称性。

参 考 文 献

- [1] Nakamura Y, Asami A, Ogawa T, *et al.* Regioselective synthesis and properties of novel [60] fullerene bisadducts containing a dibenzocrown ether[J]. J Am Chem Soc, 2002, 124: 4329 - 4335
- [2] Avent A G, Birkett P R, Darwish A D, *et al.* Formation and characterization of alkoxy derivatives of [60] fullerene[J]. J Chem Soc, Perkin Trans 2, 2001(5): 782 - 786
- [3] Burley G A, Keller P A, Pyne S G, *et al.* Unexpected regiochemistry of a tethered bismethano [60] fullerene[J]. J Chem Soc, Chem Commun, 2000(18): 1717 - 1718
- [4] Prato M, Chan L Q, Wuld F, *et al.* Addition of azides to C₆₀: synthesis of azafulleroids[J]. J Am Chem Soc, 1993, 115: 1148 - 1150
- [5] 唐光诗, 朱鹤孙, 宋瑛林. The synthesis of N-acetamide nitride and its effect of optical limiting[J]. 科学通报(英文版), 2000, 45(2): 150 - 153
- [6] 刘书芝, 唐光诗, 张晟源. 噁唞环二炔氮桥 C₆₀衍生物的合成及非线性光学性质[J]. 北京化工大学学报, 2003, 30(6): 54 - 57
- [7] Tang G S, Chen X L, Zhang S Y, *et al.* The first trisazabridged [60] fulleroid: Drilling a hole on the fullerene[J]. Org Letters, 2004, 6(22): 3925 - 3928
- [8] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, *et al.* Gaussian 98, Revision A3[CP]. Pittsburgh: Gaussian Inc, 1998
- [9] Hyperchem. Hyperchem 5.1[PC]. pro-Hypercube Inc, 1998
- [10] 胡宏纹. 有机化学(上册)[M]. 第二版. 北京: 高等教育出版社, 1992, 24 - 26

(下转第 84 页)

5 结果综述

长期以来,聚合物加工业对四面体间隙的几何形状仅有一些定性的粗略估计^[2],使得研究间隙的流体力学变得极其复杂困难。刘慧教授所建立的数学模型中^[3]解析表达式仍然十分复杂。为了简化,本文利用两种方法,研究对非规则边界参数区域的曲面的拟合。在直观对比的基础之上提出了一种衡量误差的方法,应用此方法得出的,拟合曲面与原曲面非常接近。关于两个曲面拼接,需进一步考虑。

参 考 文 献

[1] 耿孝正. 双螺杆挤出机及其应用[M]. 北京:中国轻工业

出版社,2003

- [2] Eduardo L Canedo, Lefteris N Valsamis. Mixing in corotating intermeshing twin-screw extruders with farrel asymmetric modular mixing elements (FAMME) [C]. 53rd Annual Technical Conference & Exhibition ANTEC. Boston: SPE ANTEC '95, 1995, 312 - 314
- [3] 刘 慧,曹达鹏. 啮合同向旋转双螺杆挤出机四面体间隙的研究[J]. 化工学报, 1997, 48(4): 492 - 497
- [4] Booy M L. Geometry of fully wiped twin-screw equipment [J]. Poly Eng Sci, 1978, 118(12): 973
- [5] 王国瑾,汪国昭,郑建民. 计算机辅助几何设计[M]. 北京:高等教育出版社,2001
- [6] 贾洪国,黎 明,曹达鹏. 啮合同向双螺杆四面体间隙体积的数学模型[J]. 北京化工大学学报, 1998, 25(3): 91 - 96

Fitting of tetrahedral gap of the intermeshing twin-screw

LIU Hui¹ ZHANG Mu-hong²

(1. College of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. University of California, Berkeley University of California, Berkeley CA 94720, USA)

Abstract: Two methods were applied to fit surfaces of the tetrahedral gap of an intermeshing co-rotating twin-screw extruder. The surfaces are irregular border's parameter domain. And a new method was proposed to measure the error and was applied to measure the error between the fitting surfaces.

Key words: co-rotating twin-screw; tetrahedral gap; fitting surfaces; error

(责任编辑 曾宪玉)

(上接第 79 页)

Analysis of calculated data and structure confirm of the trisazabridged [60] fulleroid

TANG Guang-shi¹ ZHANG Sheng-yuan¹ WANG Jing² LI Jiang-bo³

(1. College of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. Research Institute of Petroleum Processing, SINOPEC, Beijing 100083, China;

3. School of Chemistry and Chemical Technology, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200030, China)

Abstract: The structures of trisazabridged [60] fulleroid were analyzed by the quantum chemistry calculation, Multi-Tf MS, UV-vis, and NMR. The calculated results show there is a group effect of the nitro group even if the group effect was too weak to change the symmetry of C₆₀ derivatives. Furthermore, the space fine structure of the C₆₀ derivatives is confirmed through the analogue derivatives.

Key words: C₆₀ derivatives; symmetry; group effect; quantum chemistry calculation

(责任编辑 曾宪玉)