

2,5-二甲基噻吩硫氧化物与 C_{60} 的 Diels-Alder 反应研究

曾和平*

(华南师范大学化学系 广州 510631)

摘要 通过 2,5-二甲基噻吩硫单氧化物(亚砷)和 2,5-二甲基噻吩硫 dioxide(砷)与 C_{60} 的 Diels-Alder 环加成反应,分离获得了稳定加成产物.

关键词 杂原子二烯体, C_{60} , Diels-Alder 环加成

Studied on the Diels-Alder Reaction of C_{60} with Heteroatomic Diene

ZENG He-Ping

(Department of Chemistry, South China Normal University, Guangzhou, 510631)

Abstract The Diels-Alder cycloaddition of 2,5-dimethylthiophene *S*-monoxide and *S,S*-dioxide with fullerene C_{60} gave the heterocycle-containing [60] Fullerene derivatives. The resulting cycloadduct is stable enough to allow for isolation, storage, and further manipulations.

Keywords heteroatomic diene, C_{60} , Diels-Alder cycloaddition

自从 1992 年 Wuld 等^[1]首次报道了 C_{60} 与戊二烯等的 Diels-Alder 反应后,对这类反应已进行了广泛的研究. C_{60} 的有机功能化最有效的方法之一是 Diels-Alder 环加成反应. 在 Diels-Alder 环加成反应中, C_{60} 的 LUMO 和双烯体的 HOMO 是十分重要的. 由于 C_{60} 的 LUMO 处于较低状态,在 Diels-Alder 环加成反应中,它的反应性类似于 *N*-苯基马来酰亚胺^[2],因此各种 (*m* + *n*) Diels-Alder 环加成反应已有成功的报道^[3]. 在 Diels-Alder 环加成反应中, C_{60} 作为亲双烯体参与反应,作为双烯体的化合物,可以带有给电子的基团,也可以带有吸引电子的基团^[4]. 含杂原子环的 C_{60} 衍生物的合成是十分有趣的研究^[5]. 到目前为止,通过 Diels-Alder 环加成反应,直接键连在 C_{60} 表面上的杂原子有 O, S, N 等. 含杂原子的 C_{60} 衍生物分为两类,一类是杂原子直接键连

在 C_{60} 表面上,另一类是含杂原子环 C_{60} 衍生物. 本文报道含硫杂原子的二烯体与 C_{60} 的 Diels-Alder 环加成反应. 我们用 2,5-二甲基噻吩硫单氧化物(亚砷)和 2,5-二甲基噻吩硫 dioxide(砷)作为双烯体,与 C_{60} 的 Diels-Alder 环加成反应获得了稳定加成产物. 用 1,3-二噻茂-2,4,5-三硫酮作为双烯体与 C_{60} 的 Diels-Alder 环加成反应,期望获得杂原子直接键连在 C_{60} 表面上的稳定加成产物,但是没有获得成功,其原因可能是 1,3-二噻茂-2,4,5-三硫酮的 LUMO 比 C_{60} 的 LUMO 处于更低状态.

1 结果与讨论

用 PM3 计算了相关分子的 LUMO 和 HOMO, 见图 1. 实验结果显示 2,5-二甲基噻吩硫单氧化物

* E-mail: hxx02@senu.edu.cn

收稿日期: 1999-06-09, 修回日期: 1999-09-20, 定稿日期: 1999-11-20, 国家教育部留学回国人员基金资助项目
(Received June 9, 1999. Revised September 20, 1999. Accepted November 20, 1999)

(亚砷)作为双烯体与 C_{60} 的 Diels-Alder 环加成反应,分离获得了 1:1 的稳定加成产物;2,5-二甲基噻吩硫 dioxide (砷)作为双烯体与 C_{60} 的 Diels-Alder 环加成反应,分离获得了 1:4 的稳定加成产物.1,3-二噻茂-2,4,5-三硫酮作为双烯体与 C_{60} 的 Diels-Alder 环加成反应,分别使用甲苯、二氯甲

苯和二硫化碳作溶剂,改变反应温度和延长反应时间等均未获得稳定加成产物.

用 2,3-二氢吡喃作为亲双烯体与 1,3-二噻茂-2,4,5-三硫酮的 Diels-Alder 环加成反应分离获得了稳定加成产物,用 PM3 计算结果见图 2.

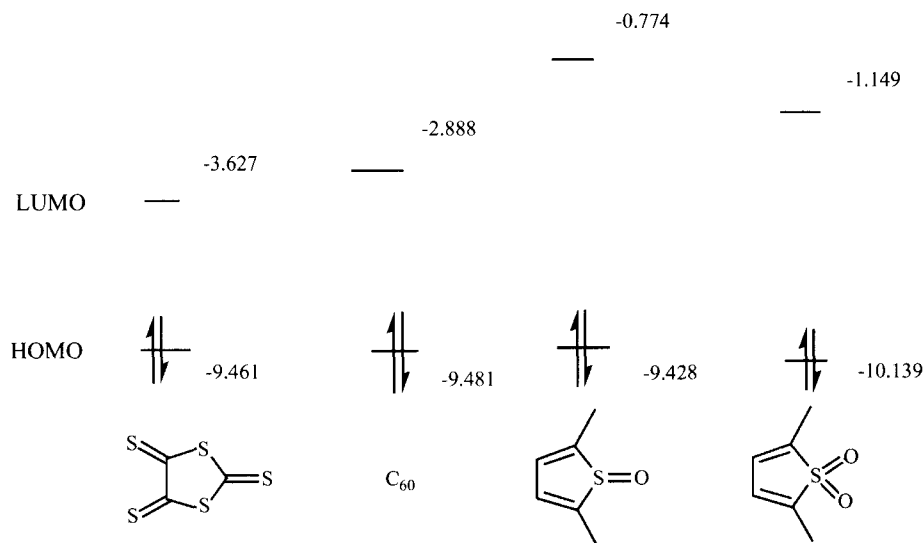


图 1 C_{60} 与 2,5-二甲基噻吩硫氧化物的轨道相互作用(单位:eV)

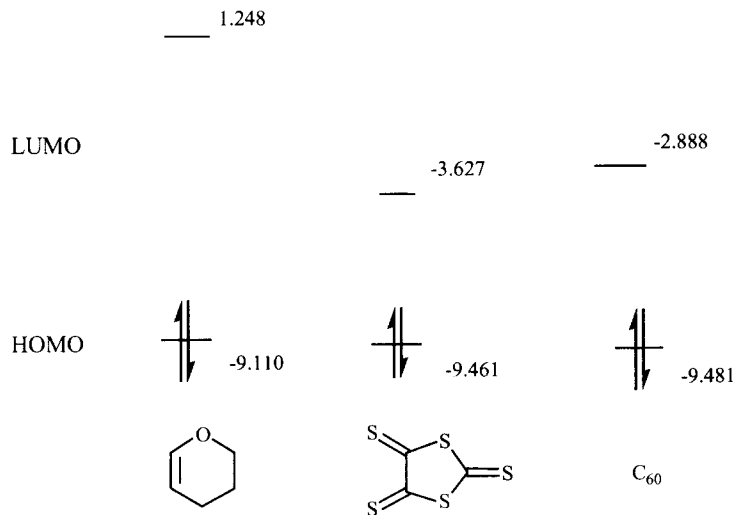


图 2 C_{60} 与 2,3-二氢吡喃和 1,3-二噻茂-2,4,5-三硫酮的轨道相互作用(单位:eV)

实验结果显示 2,3-二氢吡喃作为亲双烯体与 1,3-二噻茂-2,4,5-三硫酮的 Diels-Alder 环加成反应,分离获得了黄色的结晶加成产物. C_{60} 为亲双烯体与 1,3-二噻茂-2,4,5-三硫酮的 Diels-Alder 环加成反应,不易获得稳定的加成产物.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

反应在氦气条件下进行, C_{60} , 2,5-二甲基噻吩等试剂购于东京化成, C_{60} 使用时经纯化. 红外光谱用 JASCO FT/IR 5300 光谱仪测定; 紫外光谱用岛津 UV-2200 光谱仪测定; 1H 和 ^{13}C NMR 用 Varian VXR-500 光谱仪测定, 以 $CDCl_3$ 和 CS_2 为溶剂, TMS 为内标; FABMS 质谱在 JMS-AX505H 质谱仪测定, 间-硝基苯甲醇为质谱基料.

2.2 C₆₀的纯化

C₆₀(1g, 用 HPLC 测定: C₆₀ 86.38%, C₇₀ 12.99%, C₆₀O 0.625%)溶于 370mL 甲苯中, 加入 1.8g 的杯芳烃(4-tetrabutylcalix[8]arene), 回流 10min 后过滤, 过夜获得红色结晶 1.92g, 用甲苯重结晶两次(2 × 180mL), 加入三氯甲烷获得黑色沉淀 0.895g. 用 HPLC 测定, C₆₀ 98.03%, C₇₀ 0.78%, C₆₀O 0.7%. 再次重复上述过程. 获得产物 0.38g. 用 HPLC 测定为单一峰, m/z (FABMS): 720.

2.3 C₆₀与 2,5-二甲基噻吩硫单氧化物(亚砷)的 Diels-Alder 环加成反应

2,5-二甲基噻吩(360mg, 3.2mmol)加入到含有 *m*-CPBA (1.1g, 5.9mmol) 和 BF₃·Et₂O (3.0mL, 21mmol) 的二氯甲烷(10mL)中, 在 -20℃ 下搅拌 2h 后, 在相同温度条件下加入 30mL 的 NaHCO₃ 溶液和 50mL 的二氯甲烷. 然后用二氯甲烷萃取 3 次(25mL × 3). 在萃取液中加入无水硫酸镁干燥后, 过滤, 在过滤液中加入 C₆₀ (36mg, 0.05mmol), 室温搅拌 2h 后, 用 FABMS 检测显示 1:1 环加成产物已形成. 在真空条件下去掉溶剂, 粗产物用硅胶柱纯化, 洗脱剂用正己烷/二氯甲烷获得 1:1 环加成产物(15mg, 35%), $R_f = 0.37$ [V (二氯甲烷): V (甲苯) = 1:4]. λ_{\max} (CH₂Cl₂): 430(log ϵ 3.18), 702(log ϵ 2.76) nm (C₆₀ 6-6 环加成产物). ν_{\max} (KBr): 2918, 1089(S=O), 527cm⁻¹. δ_H [500MHz, V (CDCl₃): V (CS₂) = 5:3]: 2.48(6H, m), 6.86(2H). δ_C [125MHz, V (CDCl₃): V (CS₂) = 5:3], 31 条 sp² 杂化碳谱线: 154.22, 151.22, 147.36, 146.59, 146.52, 146.31, 146.09, 145.91, 145.89, 145.81, 145.60, 145.54, 145.49, 145.33, 145.08, 144.42, 143.49, 143.21, 142.82, 142.83, 142.47, 142.30, 142.22, 142.17, 141.53, 141.19, 140.82, 139.72, 139.57, 136.57, 135.27; 3 条 sp³ 杂化碳谱线: 75.79, 53.66, 15.42. m/z (FABMS): 848 (80%), 720(15).

2.4 C₆₀与 2,5-二甲基噻吩硫 dioxide(砷)的 Diels-Alder 环加成反应

与 2,5-二甲基噻吩硫单氧化物(亚砷)的反应相似, 获得 C₆₀ 与 2,5-二甲基噻吩硫 dioxide(砷)的 Diels-Alder 环加成反应 1:4 环加成产物的黑色固体(17mg, 26%) $R_f = 0.48$ [V (甲苯): V (二氯甲烷)

= 1:4]. λ_{\max} (CH₂Cl₂): 405(log ϵ 3.57), 325(log ϵ 4.37), 318(log ϵ 4.62), 298(log ϵ 4.78), 280(log ϵ 4.83), 276(log ϵ 4.86), 263(log ϵ 4.97) nm; ν_{\max} (KBr): 2964, 1268, 1093, 1288, 800, 750, 527cm⁻¹. δ_H [500MHz, V (CDCl₃): V (CS₂) = 5:3]: 2.30(24H, m), 6.82(8H). δ_C [125MHz, V (CDCl₃): V (CS₂) = 5:3], 9 条 sp² 杂化碳谱线: 146.65, 146.38, 143.26, 137.90, 135.29, 130.94, 129.19, 128.40, 125.49; 3 条 sp³ 杂化碳谱线: 74.88, 57.37, 15.45; m/z (FABMS): 1296 (100%), 720(20).

2.5 2,3-二氢吡喃与 1,3-二噻茂-2,4,5-三硫酮的 Diels-Alder 环加成反应

取 2,3-二氢吡喃(0.2mL, 0.24mmol)溶于二氧杂环己烷(1.5mL), 加入 1,3-二噻茂-2,4,5-三硫酮(78mg, 0.36mmol), 在封管中加热到 90℃, 搅拌 10h 后, 用硅胶板(20cm × 20cm)分离产物, 获得针状黄色结晶. C₈H₈OS₅ (计算值: C, 34.2; H, 2.85. 实测值: C, 34.38; H, 2.95). ν_{\max} (KBr): 2972, 1618, 1481, 1159, 1060(S—C—S), 970, 916, 895(S—C), 796, 698, 561, 509cm⁻¹. δ_H (200MHz, CDCl₃): 1.81 ~ 2.03(4H, m), 3.42 ~ 3.51(1H, m), 3.67 ~ 4.07(2H, m), 6.02(1H, d). m/z : 280 (M⁺, 47%), 84 (C₅H₈, 100), 76 (CS₂, 12).

致谢 感谢日本国立名古屋大学江口磷次教授的支持和帮助.

References

- a) M. Tsuda, T. Ishida, T. Nogami, S. Kurono, M. Ohashi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 1296.
b) K. I. Guhr, M. D. Greaves, V. M. Rotello, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 5997.
- S. R. Wilson, Q. Lu, *Tetrahedron Lett.*, **1993**, 34, 8043.
- a) W. Sliwa, *Fullerene Sci. Technol.*, **1995**, 3, 243.
b) F. Diederich, L. Isaacs, D. Philp, *Chem. Soc. Rev.*, **1994**, 23(4), 243.
- M. Ohno, T. Azuma, S. Kojima, Y. Shirakawa, S. Eguchi, *Tetrahedron*, **1996**, 52(14), 4983.
- S. Eguchi, M. Ohno, S. Kojima, N. Koide, A. Yashiro, Y. Shirawa, H. Ishida, *Fullerene Sci. Technol.*, **1996**, 4(3), 303.