

文章编号:1006-3471(2001)03-0281-07

含磷 C₆₀ 衍生物的电化学性能研究

刘颖¹, 丁里¹, 范楼珍^{1*}, 程福永², 吴仲达¹

(1. 北京师范大学化学系, 北京 100875; 2. 北京理工大学材料科学研究中心, 北京 100081)

摘要: 利用循环伏安法测试了3种新合成的 C₆₀ 膦酸酯衍生物的电化学性能. 通过比较不同取代基的 C₆₀ 衍生物的电化学性能, 研究引入基团的结构特性与其得电子能力之间的关系.

关键词: C₆₀ 膦酸酯衍生物; 循环伏安 (CV); 电化学性能

中图分类号: O 646

文献标识码: A

自 1990 年 C₆₀ 可大量制备以来, 富勒烯化学的研究已成为当今一个非常热门的题目^[1~5], 各种不同类型的官能团已经被成功地引入到 C₆₀ 分子上^[6]. C₆₀ 具有一定的电子亲合性^[7], 最多可以得到 6 个电子^[8]. 研究发现, C₆₀ 衍生物仍然能保持其独特的电子性能^[9], 只是其还原电位相对于 C₆₀ 呈现某些的移动, 这一性质引起了人们将之作为生物体系中电子传递载体的研究兴趣^[10]. 由于富勒烯及其衍生物在生物学和医学领域具有广泛潜在的应用前景, 它们的生物效应已经越来越引起了人们的关注.

含磷的有机化合物是元素有机化学的一个重要分支, 它在生物科学、医药科学等方面都有着极广泛的用途. 然而, 关于含磷的 C₆₀ 衍生物的合成及性能方面的研究似乎一直未引起人们的注意, 至今尚未见到这方面的报导. 我们首次开展了对富勒烯有机膦化学的研究, 合成了三种 C₆₀ 膦酸酯衍生物 (图 1), 着眼于在生物体系中作为电子传递载体的应用, 本文将报导它们的电化学性质, 系统对比地研究其结构与电化学性能之间的关系, 这对于设计和合成适用于生物学研究的具有特殊性质的 C₆₀ 衍生物必将具有一定指导意义.

1 实验部分

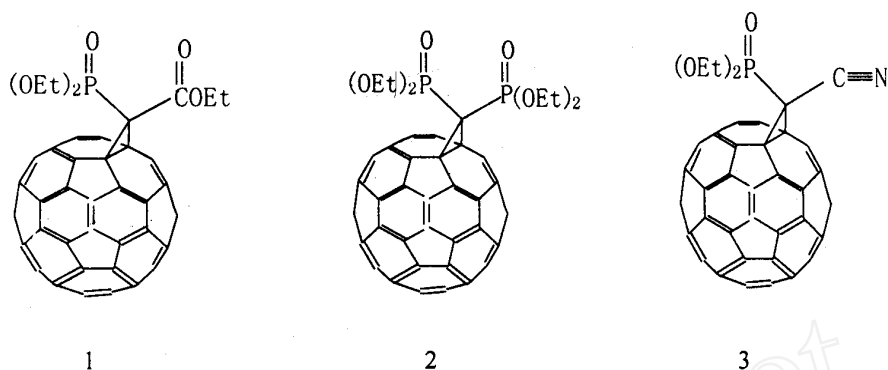
1.1 试剂与仪器

实验使用电解质溶剂 CH₂Cl₂ 的预处理过程为: 在分析纯的 CH₂Cl₂ 中投入 0.4 nm 分子筛吸水, 加热回流 6 h, 蒸馏, 再加入无水氯化钙干燥剂置于棕色瓶中密封保存. 测试所用的支持电解质四丁基六氟磷酸铵 (TBAPF₆) 为美国 Aldrich 公司产品, 使用前在 60 °C 真空下干燥 6 h. C₆₀ 样品为北京大学产品, 纯度超过 98 %.

收稿日期: 2000-11-06

* 通讯联系人

基金项目: 国家自然科学基金委 (29903002) 资助项目

图 1 三种 C_{60} 磷酸酯衍生物的结构Fig. 1 The structure of three phosphate derivatives of C_{60}

循环伏安(CV)测试使用 CHI-705 型电化学分析仪.

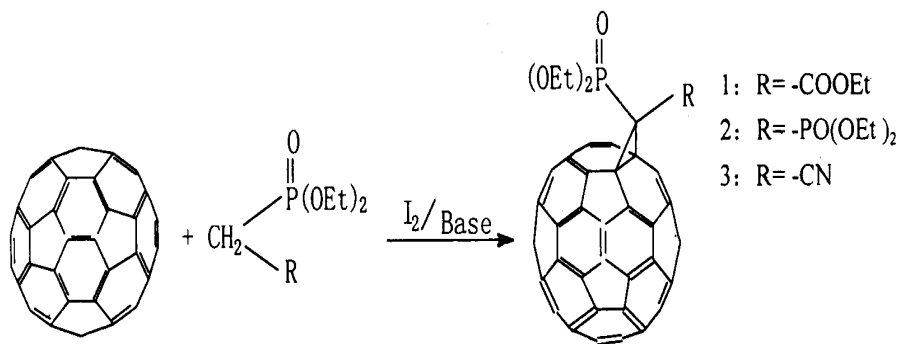
1.2 电化学测试

电化学测试采用三电极体系,以直径 3 mm 的铂盘电极作为工作电极,辅助电极为铂片,参比电极为饱和甘汞电极(SCE). C_{60} 及其衍生物的浓度为 $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 实验前通高纯氮驱除溶液中的氧,测试过程中整个体系保证在氮气气氛下进行.

2 结果与讨论

2.1 C_{60} 磷酸酯衍生物的合成

化合物 1, 2, 3 的合成路线:在碱作用和 I_2 催化下, C_{60} 与含有活泼性亚甲基的磷酸酯(图 2)反应得到螺亚甲基化产物,反应物中 R 基团分别代表 $-\text{COOEt}$, $-\text{PO}(\text{OEt})_2$ 和 $-\text{CN}$, 依次对应于化合物 1, 2 和 3(图 1). 所有的产物都进行了结构表征,表征结果与预期结构完全一致.

图 2 C_{60} 磷酸酯衍生物的合成路线Fig. 2 The synthesis route of the phosphate derivatives of C_{60}

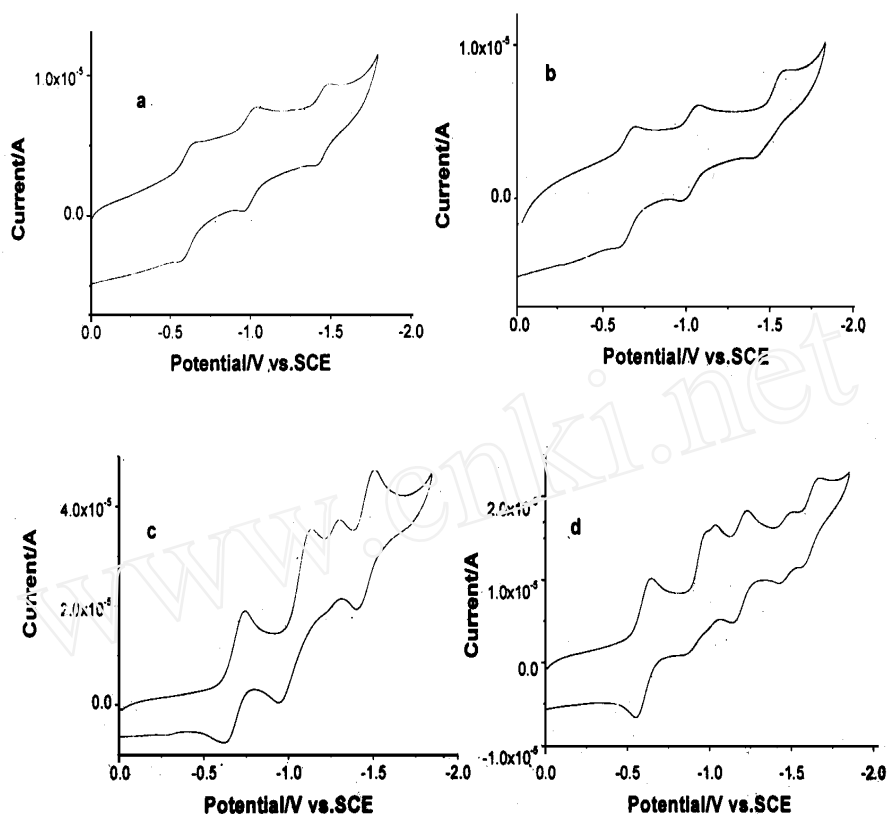


图3 C₆₀以及 C₆₀磷酸酯衍生物以 CH₂Cl₂ 为溶剂、0.1 mol L⁻¹ TBAPF₆ 为支持电解质的溶液中的循环伏安图(扫描速度为 50 mV s⁻¹) a: C₆₀ b: 化合物 1 c: 化合物 2 d: 化合物 3

Fig.3 The CV curves of C₆₀ and phosphate derivatives of C₆₀ in CH₂Cl₂ with 0.1 mol · L⁻¹ TBAPF₆ (scan rate: 50 mV s⁻¹)
a: C₆₀ b: compound 1 c: compound 2 d: compound 3

2.2 C₆₀磷酸酯衍生物的电化学性能

图3给出 C₆₀及化合物 1, 2, 3(见图1)的循环伏安曲线可以看出,这3种衍生物与 C₆₀都存在相似的连续的还原峰,但前者的峰电位较之 C₆₀有一定的移动;而且,在相同的电位范围内, C₆₀只有3个还原峰,而化合物 2, 3却分别出现了4个、6个还原峰,即发生了还原峰分裂的现象.理论计算表明, C₆₀的螺亚甲基衍生物存在4种可能的同分异构体(图4),从动力学及热力学稳定的角度看,以[6, 5]-Open和[6, 6]-Closed 2种同分异构体相对较稳定^[11],它们的还原电位差别不是很大^[12].当化合物 2得到1个电子后,发生了同分异构体转化,在接下来的还原过程中,两种同分异构体则在不同的电位下还原,因此出现了峰的分裂现象.从图3可以进一步看出:对于不同的取代基,还原峰的分裂现象并不相同.对于化合物 3,由于氰基的引入,相

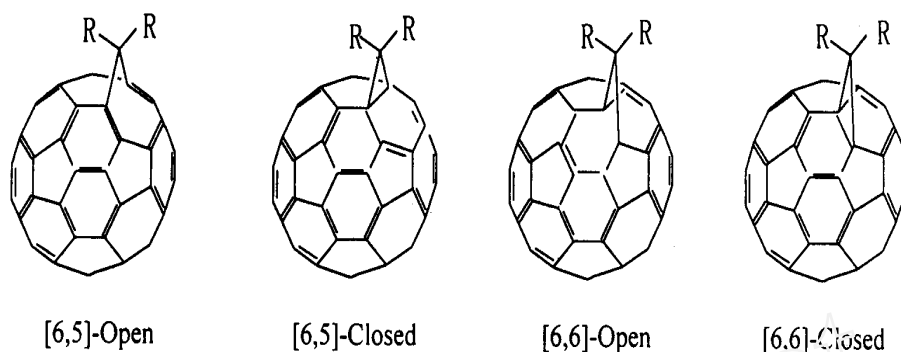
图 4 C_{60} 螺亚甲基衍生物的四种可能的同分异构体

Fig. 4 Four possible isomers of methanofullerene

应的分裂现象比化合物 2 复杂^[13], 而对于化合物 1, 则分裂现象可能发生在第 3 个还原峰之后.

化合物 1 - 3 均为 C_{60} 的螺亚甲基衍生物, 都有一个螺亚甲基直接与 C_{60} 相连, 但亚甲基所连基团彼此不同. C_{60} 分子本身不能发生取代反应, 只能通过加成反应在 C_{60} 分子上引入不同性质的基团, 这样就难免在一定程度上破坏了 C_{60} 的共轭结构. 一般对 C_{60} 的单加成衍生物, C_{60} 的 1 个双键被饱和将导致其伏安扫描第 1 个还原峰相对于 C_{60} 负移 100 ~ 150 mV. 但如果引入拉电子基团, 就会在一定程度上抵消这一负移现象, 甚至发生正移. 磷酸酯基 (- PO(OEt)₂), 羧酸酯基 (- COOEt) 和氰基 (- CN) 均为拉电子基团, 但它们的拉电子能力不同. 磷酸酯基 (- PO(OEt)₂) 和羧酸酯基 (- COOEt) 拉电子能力较弱, 只能部分地抵消由于双键饱和导致的负移效应, 因此化合物 1 (引入一个磷酸酯基和一个羧酸酯基)、化合物 2 (引入两个磷酸酯基) 的第 1 个还原半波电位相对于 C_{60} 仍然分别负移了 40 mV 和 60 mV. 而对于化合物 3, 则由于氰基 (- CN) 是很强的吸电子基团, 它不仅抵消了由于双键饱和导致的负移, 而且第 1 个还原半波电位相对于 C_{60} 还正移了 20 mV (表 1).

表 1 C_{60} 及其磷酸酯衍生物在以 TBAPF₆ 为支持电解质的 CH_2Cl_2 溶液中的半波电位 $E_{1/2}$ (扫速 50 mV s^{-1})Tab. 1 The data of $E_{1/2}$ of C_{60} and phosphate derivatives of C_{60} in CH_2Cl_2 with 0.1 mol L^{-1} TBAPF₆ (scan rate: 50 mV s^{-1})

Compound	Reduction steps					
	($E_{1/2}$) ₁	($E_{1/2}$) ₂	($E_{1/2}$) ₃	($E_{1/2}$) ₄	($E_{1/2}$) ₅	($E_{1/2}$) ₆
C_{60}	- 0.62	- 1.02	- 1.46			
1	- 0.66	- 1.01	- 1.51			
2	- 0.68	- 1.00	- 1.26	- 1.46		
3	- 0.60	- 0.92	- 1.00	- 1.18	- 1.46	- 1.62

2.3 不同取代基的 C₆₀衍生物的电化学性能比较

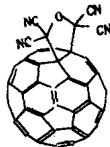
将 C₆₀及其衍生物应用于生物学方面的目标之一是引入合适的基团使其在生理 pH 值范围内有足够的水溶性.许多研究设法引入氰基(-CN)、羟基(-OH)或羧酸酯基(-COOEt)来实现这一目标.因此我们将化合物 1,2,3 与另 3 种 C₆₀衍生物 4,5,6 进行对比研究,得出所引入基团性质与其得电子能力的规律.

表 2 中列出化合物 1~6 的第 1,2 个还原半波电位相对于 C₆₀的移动值.磷酸酯基(-PO(OEt)₂),羧酸酯基(-COOEt)和氰基(-CN)的吸电子诱导效应(-I)顺序为:-CN > -COOEt > -PO(OEt)₂,化合物 1~5 的结构均为螺亚甲基 C₆₀衍生物,随着所引入基团拉电子能力的增加,第 1 个还原半波电位相对于 C₆₀的移动值 ($E_{1/2}$)₁ 值逐渐增大.比较化合物 1 和 2,化合物 1 是化合物 2 的 1 个磷酸酯基被羧酸酯基取代,它的第 1 个还原半波电位相对于化合物 2 正移了 20 mV,说明化合物 1 的得电子能力比化合物 2 稍强.如果将化合物 1 的磷酸基换成羧酸酯基,则为化合物 4,它的第 1 个还原半波电位比化合物 1 又正移了 20 mV,说明电负性比化合物 1 进一步增强.总的来说,化合物 1、2、4 的还原电位相对于 C₆₀都负移,而化合物 1(引入 1 个磷酸酯基和 1 个羧酸酯基)的还原电位值则居于化合物 2(引入 2 个磷酸酯基)和化合物 4(引入 2 个羧酸基)之间,符合它们结构变化的规律.化合物 3 中引入 1 个氰基,第 1 个还原半波电位相对于 C₆₀正移 20 mV,化合物 5 和 6 中分别引入 2 个和 4 个氰基,其第 1 个还原半波电位相对于 C₆₀则分别正移 120 mV 和 170 mV.可见,强拉电子基团的引入对 C₆₀衍生物的得电子能力影响比较显著,在 C₆₀上引入氰基或增加氰基的数目可以在很大程度上改变 C₆₀的得电子能力.

表 2 不同取代基的 C₆₀衍生物相对于 C₆₀的半波还原电位的移动值(mV)

Tab.2 The shift of $E_{1/2}$ of different methanofullerenes relative to C₆₀(mV)

compound	$\Delta(E_{1/2}) = [(E_{1/2})_c - (E_{1/2})_{C_{60}}]$	
	$\Delta(E_{1/2})_1$	$\Delta(E_{1/2})_2$
1 R ₁ = PO(OEt) ₂ , R ₂ = COOEt	-40	-10
2 R ₁ = PO(OEt) ₂ , R ₂ = PO(OEt) ₂	-60	-30
3 R ₁ = PO(OEt) ₂ , R ₂ = CN	+20	+10
4 R ₁ = COOEt, R ₂ = COOEt	-20	-10
5 R ₁ = CN, R ₂ = CN	+120	+121
6	+170	+50



3 结 论

通过对 3 种新合成的 C₆₀磷酸酯衍生物的电化学性能研究,化合物 1(引入 1 个磷酸酯基

和 1 个羧酸酯基)和化合物 2(引入 2 个磷酸酯基)的还原电位相对于 C_{60} 发生负移,而化合物 3(引入 1 个氰基和 1 个磷酸酯基)的还原电位相对于 C_{60} 则发生正移,表明化合物 3 的得电子能力比 C_{60} 强.同时,当得到电子发生还原时,由于 C_{60} 衍生物同分异构体之间的转化,在循环伏安扫描中会出现还原峰分裂的现象,分裂现象依不同的取代基而不同.不同的 C_{60} 衍生物的电化学性能存在取代基效应,所引入取代基的拉电子能力越强,数目增多,还原电位相对于 C_{60} 正移越大.氰基的引入有助于大大提高 C_{60} 衍生物的得电子能力.

Studies on the Electrochemical Properties of Phosphate Derivatives of C_{60}

LIU Ying¹, DING Li¹, FAN Lou-zhen¹*, CHENG Fu-yong², WU Zhong-da¹

(1. Department of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing, 100875, China;

2. Research Center of Materials Science, Beijing Institute of Technology, Beijing, 100081, China)

Abstract: The phosphorus chemistry of fullerene was investigated for the first time. We have synthesised three novel phosphate derivatives of C_{60} . Their electrochemical properties were detected by cyclic voltammetry (CV). The influence of different substituents on the electron-accepting ability of methanofullerenes was also observed by the comparative study on the electrochemical properties of different C_{60} derivatives.

Key words: Phosphate derivatives of C_{60} , Cyclic voltammetry (CV), Electrochemical properties.

References:

- [1] Jensen A W, Wilson S R, Schuster D I. Biological applications of fullerenes[J]. Bioorg. Med. Chem., 1996, 4:767~793.
- [2] Fleming R M, Ramirez A P, Rosseinsky M J, et al. Relation of structure and superconducting transition temperatures in A_3C_{60} [J]. Nature, 1991, 352:787.
- [3] Hirsch A. Addition reactions of buckminsterfullerene(C_{60}) [J]. Synthesis, 1995, 8:895.
- [4] Lipkin H, et al, edited. Physics and chemistry of fullerenes and derivatives[M]. World Scientific, Singapore, 1995.
- [5] Graud J L, Jando J M, Miquel G, et al. Photoinduced electro transfer properties of porous polymer membranes doped with the fullerene C_{60} associated with phospholipids[J]. Member. Sci., 1994, 91:259~264.
- [6] Diederich F, Thilgen C. Covalent fullerene chemistry[J]. Science, 1996, 271:317~323.
- [7] Xie Q, Perez-Cordero E, Echegoyen L. Electrochemical detection of $C_{60}^{\cdot-}$ and $C_{70}^{\cdot-}$ enhanced stability of fullerenes in solution[J]. J. Am. Chem. Soc., 1992, 114:3 978~3 982.

- [8] Martin N, Sanchez L, Lescas B, et al. C_{60} -based electroactive organofullerenes[J]. Chem. Rev., 1998, 98: 2 527 ~ 2 547.
- [9] Suzuki T, Li Q, Khemani KC, et al. Systematic inflation of buckminsterfullerene C_{60} : synthesis of diphenyl fullerenes C_{61} to C_{66} [J]. Science, 1991, 254: 1 186.
- [10] Hwang KC, Mauzerall D. Photoinduced electron transport across a lipid bilayer mediated by C_{70} [J]. Nature, 1993, 361: 138.
- [11] Diederich F, Isaacs L, Philp D. Valence isomerism and rearrangements in methanofullerenes[J]. J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 1994: 391 ~ 394.
- [12] Arias F, Echegoyen L, Wilson S R, et al. Methanofullerene and methanofullerenes have different electrochemical behavior at negative potentials[J]. J. Am. Chem. Soc., 1995, 117: 1 422.
- [13] Majid K, Brian K, Robert C, et al. Linear free energy relation of methanofullerene C_{61} -substituents with cyclic voltammetry: strong electron withdrawal anomaly[J]. Tetrahedron, 1996, 52(14): 5 149 ~ 5 159.