



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108863735 B

(45) 授权公告日 2021.06.04

(21) 申请号 201810784873.4

(22) 申请日 2018.07.17

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108863735 A

(43) 申请公布日 2018.11.23

(73) 专利权人 河南师范大学
地址 453007 河南省新乡市牧野区建设东
路46号

(72) 发明人 刘统信 张朋玲 张贵生 胡贝贝

(74) 专利代理机构 新乡市平原智汇知识产权代
理事务所(普通合伙) 41139
代理人 路宽

(51) Int. Cl.
C07C 45/45 (2006.01) (续)

(56) 对比文件

WO 03068185 A2, 2003.08.21

CN 106279022 A, 2017.01.04

CN 105967966 A, 2016.09.28

CN 107629017 A, 2018.01.26

CN 106916093 A, 2017.07.04

CN 106883206 A, 2017.06.23

Manthos G. Papadopoulos 等

.Computational design of novel fullerene
analogues as potential HIV-1 PR
inhibitors: Analysis of the binding
interactions between fullerene inhibitors
and HIV-1 PR residues using 3D QSAR,

molecular docking and molecular dynamics
simulations.《Bioorganic & Medicinal
Chemistry》.2008,第16卷9957-9974.

何金梅 等.氮杂环卡宾在有机催化中的研
究进展.《有机化学》.2011,第31卷(第9期),
1388-1394.

Jun Nishimura 等.Facile modification
of [60]fullerene by photochemically
generated hydroxy-o-quinodimethane
derivatives.《Tetrahedron Letters》.2000,第
41卷3103-3106.

Yonggui Robin Chi 等.Oxidative γ -
Addition of Enals to Trifluoromethyl
Ketones:Enantioselectivity Control via
Lewis Acid/N-Heterocyclic Carbene
Cooperative Catalysis.《J. Am. Chem.
Soc.》.2012,第134卷8810-8813.

Y. Kishimoto 等.Preparation of
Fullerene Derivatives by Resistive
Heating With Graphite Crucible.《FULLERENE
SCIENCE and TECHNOLOGY》.1993,第1卷(第3
期),427-448. (续)

审查员 王博

权利要求书2页 说明书10页

(54) 发明名称

一种[60]富勒烯并环戊酮和[60]富勒烯并
2-环己烯酮类化合物的合成方法

(57) 摘要

本发明公开了一种[60]富勒烯并环戊酮和
[60]富勒烯并2-环己烯酮类化合物的合成方法,
属于富勒烯衍生物的合成技术领域。本发明的技
术方案要点为:以C₆₀和 α , β -不饱和醛类化合
物为反应原料,以有机小分子氮杂环卡宾为催化

剂,通过醛的极性反转策略实现[60]富勒烯直接
酰基化制得目标产物[60]富勒烯并环戊酮和
[60]富勒烯并2-环己烯酮类化合物。本发明使用
有机小分子催化剂氮杂环卡宾,反应过程无金属
参与,合成工艺绿色环保;底物适用范围广,官能
团兼容性良好;具有较高的产率,适用于大规模
制备。

CN 108863735 B

[转续页]

[接上页]

(51) Int.Cl.

C07C 49/697 (2006.01)

C07C 49/755 (2006.01)

C07C 49/683 (2006.01)

(56) 对比文件

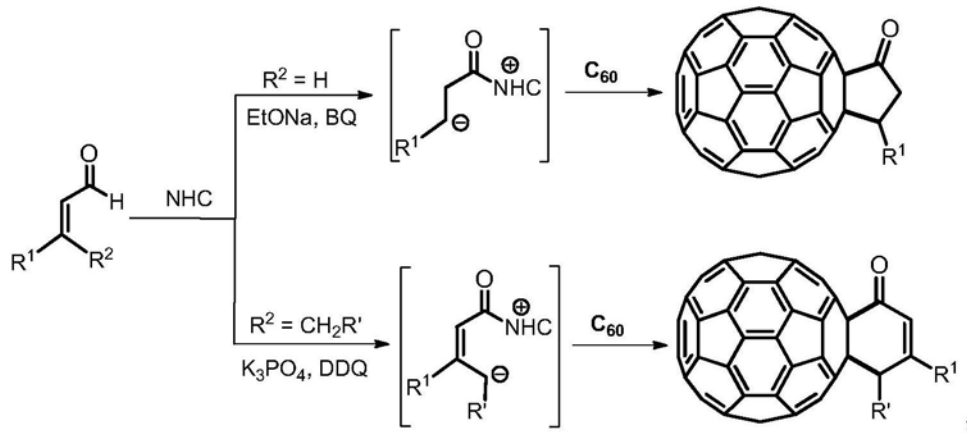
Marta Izquierdo 等. Enantioselective Cycloaddition of M \ddot{u} nchnones onto [60] Fullerene: Organocatalysis versus Metal Catalysis.《J. Am. Chem. Soc.》.2014,第136

卷2897-2904.

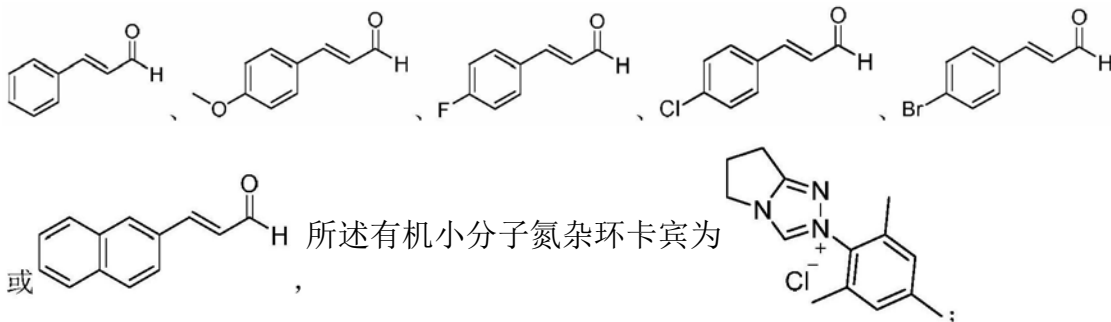
Timothy M. Swager 等. Modular Functionalization of Carbon Nanotubes and Fullerenes.《J. AM. CHEM. SOC.》.2009,第131卷8446-8454.

Takumi Oshima 等. AlCl₃-Catalyzed Tandem Acetylation of Hydroarylated [60] Fullerenes.《ORGANIC LETTERS》.2008,第10卷(第15期),3335-3338.

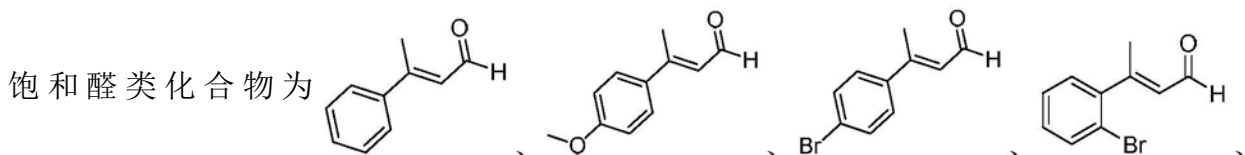
1. 一种[60]富勒烯并环戊酮和[60]富勒烯并2-环己烯酮类化合物的合成方法,其特征在于:以 C_{60} 和 α, β -不饱和醛类化合物为反应原料,以有机小分子氮杂环卡宾为催化剂,通过醛的极性反转策略实现[60]富勒烯直接酰基化制得目标产物[60]富勒烯并环戊酮和[60]富勒烯并2-环己烯酮类化合物,合成过程中的反应方程式为:

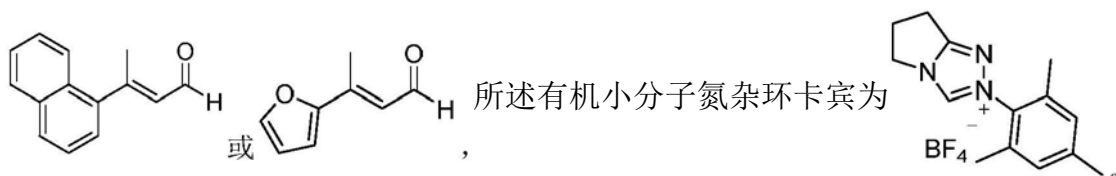


合成[60]富勒烯并环戊酮类化合物的具体步骤为:将 C_{60} 、 α, β -不饱和醛类化合物、有机小分子氮杂环卡宾、乙醇钠和对苯醌加入到干燥的史莱克管中,再加入干燥的无水邻二氯苯和无水二氯甲烷,密封史莱克管,超声使反应物完全溶解,然后将其在氮气氛围下置于70-110 $^{\circ}C$ 的油浴锅中反应,TLC检测反应完全后停止反应,冷却至室温,先滤去不溶物质,再减压旋除有机溶剂,用薄层层析硅胶装柱,湿法上样,用二硫化碳作为洗脱剂进行洗脱得到目标产物[60]富勒烯并环戊酮类化合物,所述的 α, β -不饱和醛类化合物为

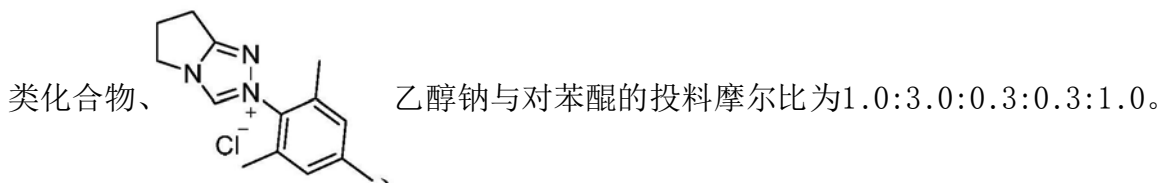


合成[60]富勒烯并2-环己烯酮类化合物的具体步骤为:将 C_{60} 、 α, β -不饱和醛类化合物、有机小分子氮杂环卡宾、磷酸钾和3,3',5,5'-四叔丁基-4,4'-联苯醌加入到干燥的史莱克管中,再加入干燥的无水邻二氯苯和无水二氯甲烷,密封史莱克管,超声使反应物完全溶解,然后将其在氮气氛围下置于30-80 $^{\circ}C$ 的油浴锅中反应,TLC检测反应完全后停止反应,冷却至室温,先滤去不溶物质,再减压旋除有机溶剂,用薄层层析硅胶装柱,湿法上样,用二硫化碳作为洗脱剂进行洗脱得到目标产物[60]富勒烯并2-环己烯酮类化合物,所述的 α, β -不

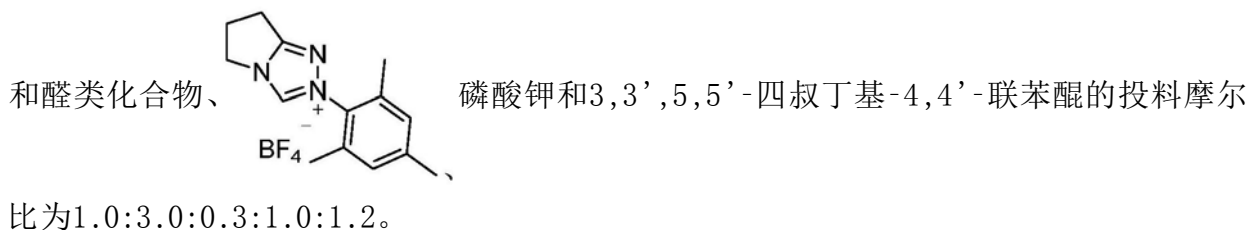




2. 根据权利要求1所述的[60]富勒烯并环戊酮和[60]富勒烯并2-环己烯酮类化合物的合成方法,其特征在于:合成[60]富勒烯并环戊酮类化合物的过程中所述C₆₀、 α 、 β -不饱和醛



3. 根据权利要求1所述的[60]富勒烯并环戊酮和[60]富勒烯并2-环己烯酮类化合物的合成方法,其特征在于:合成[60]富勒烯并2-环己烯酮类化合物的过程中所述C₆₀、 α 、 β -不饱



一种[60]富勒烯并环戊酮和[60]富勒烯并2-环己烯酮类化合物的合成方法

技术领域

[0001] 本发明属于富勒烯衍生物的合成技术领域,具体涉及一种[60]富勒烯并环戊酮和[60]富勒烯并2-环己烯酮类化合物的合成方法。

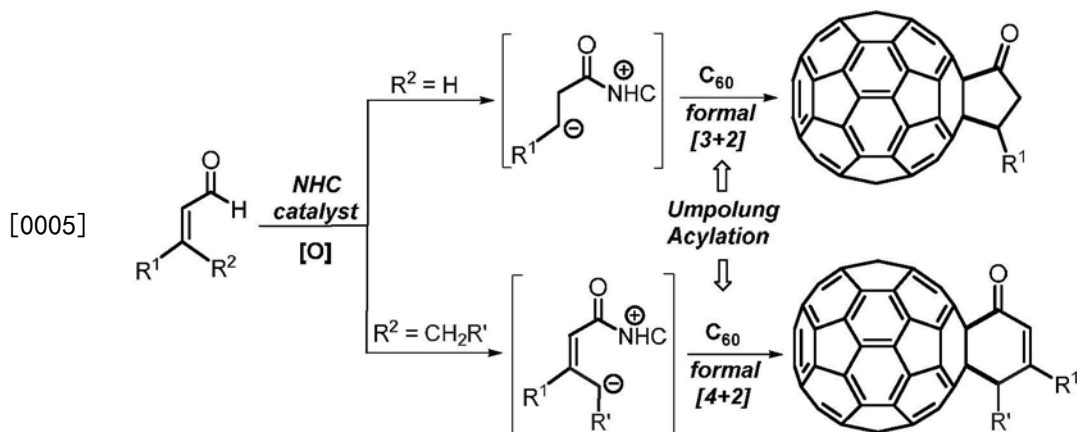
背景技术

[0002] 富勒烯衍生物在光电材料和生物医药等领域的广泛应用使富勒烯的化学修饰引起了化学家们的广泛关注。通过化学方法在 C_{60} 表面引入不同的基团,改善其溶解度、能级和电子亲合性等物理化学性质,对富勒烯进行修饰是目前的研究热点。传统的修饰富勒烯的方法主要是环加成反应,近年来过渡金属参与的方法展现出很高的效率,引起人们的广泛关注。但是,过渡金属参与的方法具有底物局限性且污染环境。因此,发展简便的方法高效地合成新型的富勒烯衍生物是至关重要的。

发明内容

[0003] 本发明解决的技术问题是提供了一种[60]富勒烯并环戊酮和[60]富勒烯并2-环己烯酮类化合物的合成方法,该方法以有机小分子氮杂环卡宾(NHCs)为催化剂,通过醛的极性反转策略实现[60]富勒烯直接酰基化制得目标产物[60]富勒烯并环戊酮和[60]富勒烯并2-环己烯酮类化合物,为构建结构新型的[60]富勒烯并环戊酮和[60]富勒烯并2-环己烯酮类化合物及相应的应用研究提供了物质基础和方法支持。

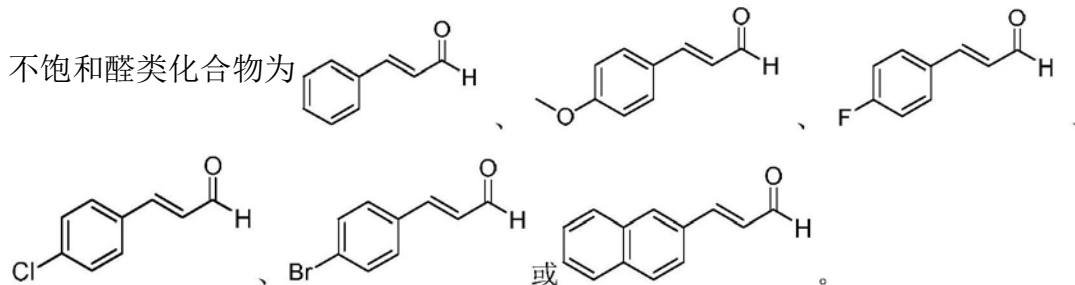
[0004] 本发明为解决上述技术问题采用如下技术方案,一种[60]富勒烯并环戊酮和[60]富勒烯并2-环己烯酮类化合物的合成方法,其特征在于:以 C_{60} 和 α, β -不饱和醛类化合物为反应原料,以有机小分子氮杂环卡宾(NHCs)为催化剂,通过醛的极性反转策略实现[60]富勒烯直接酰基化制得目标产物[60]富勒烯并环戊酮和[60]富勒烯并2-环己烯酮类化合物,合成过程中的反应方程式为:



[0006] 其中 R^1 为苯基、取代苯基、萘基、呋喃基或 C_{1-4} 直链或支链烷基,该取代苯基苯环上的取代基为氟、氯、溴或甲氧基, R' 为氢或 C_{1-4} 直链或支链烷基。

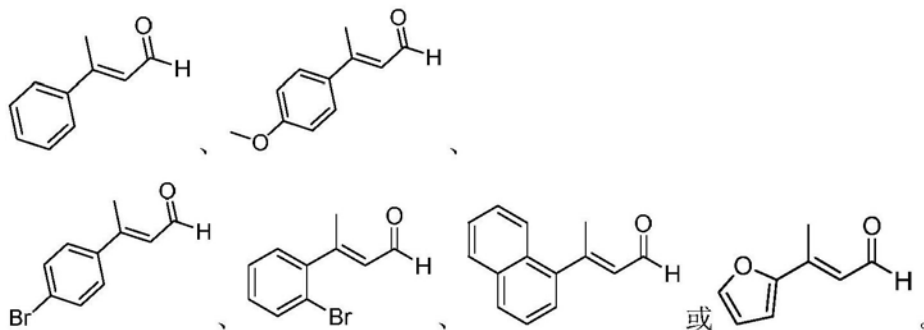
[0007] 本发明所述的[60]富勒烯并环戊酮类化合物的合成方法,其特征在于具体步骤

为:将 C_{60} 、 α 、 β -不饱和醛类化合物、有机小分子氮杂环卡宾、乙醇钠和对苯醌加入到干燥的史莱克管中,再加入干燥的无水邻二氯苯和无水二氯甲烷,密封史莱克管,超声使反应物完全溶解,然后将其在氮气氛围下置于70-110 $^{\circ}C$ 的油浴锅中反应,TLC检测反应完全后停止反应,冷却至室温,先滤去不溶物质,再减压旋除有机溶剂,用薄层层析硅胶装柱,湿法上样,用二硫化碳作为洗脱剂进行洗脱得到目标产物[60]富勒烯并环戊酮类化合物,所述的 α 、 β -



[0008] 进一步优选,所述的 C_{60} 、 α 、 β -不饱和醛类化合物、有机小分子氮杂环卡宾、乙醇钠与对苯醌的投料摩尔比为1.0:3.0:0.3:0.3:1.0。

[0009] 本发明所述的[60]富勒烯并2-环己烯酮类化合物的合成方法,其特征在于具体步骤为:将 C_{60} 、 α 、 β -不饱和醛类化合物、有机小分子氮杂环卡宾、磷酸钾和3,3',5,5'-四叔丁基-4,4'-联苯醌加入到干燥的史莱克管中,再加入干燥的无水邻二氯苯和无水二氯甲烷,密封史莱克管,超声使反应物完全溶解,然后将其在氮气氛围下置于30-80 $^{\circ}C$ 的油浴锅中反应,TLC检测反应完全后停止反应,冷却至室温,先滤去不溶物质,再减压旋除有机溶剂,用薄层层析硅胶装柱,湿法上样,用二硫化碳作为洗脱剂进行洗脱得到目标产物[60]富勒烯并2-环己烯酮类化合物,所述的 α 、 β -不饱和醛类化合物为



[0010] 进一步优选,所述的 C_{60} 、 α 、 β -不饱和醛类化合物、有机小分子氮杂环卡宾、磷酸钾和3,3',5,5'-四叔丁基-4,4'-联苯醌的投料摩尔比为1.0:3.0:0.3:1.0:1.2。

[0011] 本发明使用有机小分子催化剂氮杂环卡宾,反应过程无金属参与,合成工艺绿色环保;底物适用范围广,官能团相容性良好;具有较高的产率,适用于大规模制备。

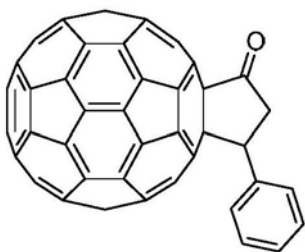
具体实施方式

[0012] 以下通过实施例对本发明的上述内容做进一步详细说明,但不应该将此理解为本发明上述主题的范围仅限于以下的实施例,凡基于本发明上述内容实现的技术均属于本发明的范围。

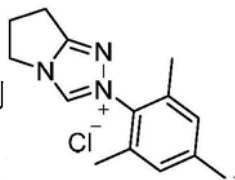
[0013] 实施例1

[0014] 制备[60]富勒烯并环戊酮类化合物2a:

[0015]

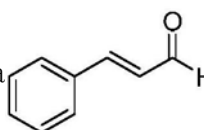


[0016] 反应步骤:

[0017] 将0.05mmol C₆₀、0.015mmol催化剂

0.015mmol乙醇钠、0.05mmol

对苯醌与0.15mmol底物1a



加入到25mL干燥的史莱克管中,再加入干燥的4mL

无水邻二氯苯和1mL无水二氯甲烷,密封史莱克管,超声使反应物完全溶解,然后将其在氮气氛围下置于90℃的油浴锅中反应,TLC检测反应完全后停止反应,冷却至室温,先滤去不溶物质,再减压旋除有机溶剂,用薄层层析硅胶装柱,湿法上样,用二硫化碳作为洗脱剂进行洗脱得到目标产物[60]富勒烯并环戊酮类化合物2a,产物2a的相对产率是56%。

[0018] 2a: ¹H NMR (400MHz, CDCl₃/CS₂) δ7.69 (d, J=7.6Hz, 2H), 7.42 (t, J=7.4Hz, 2H), 7.34 (t, J=7.4Hz, 1H), 5.18 (dd, J=14.0, 6.4Hz, 1H), 4.32 (t, J=15.6Hz, 1H), 3.67 (dd, J=15.6, 6.4Hz, 1H);

[0019] ¹³C NMR (150MHz, CDCl₃/CS₂ with Cr(acac)₃ as relaxation reagent, all 1C unless indicated) δ206.48, 154.68, 151.30, 150.87, 150.71, 148.39, 147.40, 147.14, 146.47, 146.39 (2C), 146.33, 146.26, 146.17 (2C), 146.15, 146.11, 146.09, 145.79, 145.59, 145.54 (2C), 145.49, 145.47, 145.43 (2C), 145.41, 145.36, 145.20, 144.53, 144.47, 144.40, 144.28, 143.12, 143.09, 142.79 (2C), 142.70 (2C), 142.41, 142.21, 142.14, 142.12 (2C), 142.09, 141.99, 141.94, 141.90, 141.86 (2C), 141.61, 140.85, 140.82, 140.00, 139.84, 136.68, 136.05, 135.92, 135.29, 134.41, 129.04 (2C), 129.01 (2C), 128.45, 79.22 (sp³-C of C₆₀), 74.13 (sp³-C of C₆₀), 54.45, 42.28;

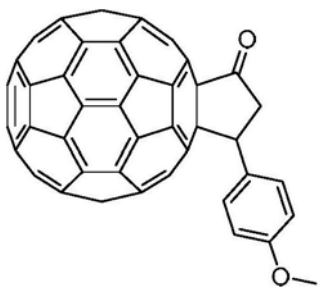
[0020] FT-IRv/cm⁻¹ (KBr) 1732, 1449, 1369, 1256, 1220, 1151, 1116, 1083, 854, 762, 743, 707, 645, 576, 526;

[0021] UV-vis (CHCl₃) λ_{max}/nm 210, 257, 431, 696; MALDI-TOF MS m/z calcd for C₆₉H₈O [M]⁺852.0575, found 852.0569。

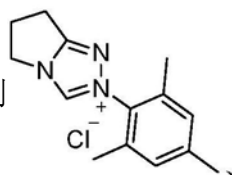
[0022] 实施例2

[0023] 制备[60]富勒烯并环戊酮类化合物2b:

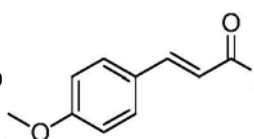
[0024]



[0025] 反应步骤:

[0026] 将0.05mmol C₆₀、0.015mmol催化剂 0.015mmol乙醇钠、0.05mmol

对苯醌与0.15mmol底物1b



加入到25mL干燥的史莱克管中,再加入干燥

的4mL无水邻二氯苯和1mL无水二氯甲烷,密封史莱克管,超声使反应物完全溶解,然后将其在氮气氛围下置于90℃的油浴锅中反应,TLC检测反应完全后停止反应,冷却至室温,先滤去不溶物质,再减压旋除有机溶剂,用薄层层析硅胶装柱,湿法上样,用二硫化碳作为洗脱剂进行洗脱得到目标产物[60]富勒烯并环戊酮类化合物2b,产物2b的相对产率是67%。

[0027] 2b: ¹H NMR (400MHz, CDCl₃/CS₂) δ7.60 (d, J=8.4Hz, 2H), 6.93 (d, J=8.8Hz, 2H), 5.14 (dd, J=14.0, 6.4Hz, 1H), 4.29 (t, J=14.4Hz, 1H), 3.80 (s, 3H), 3.64 (dd, J=15.6, 6.4Hz, 1H);

[0028] ¹³C NMR (150MHz, CDCl₃/CS₂ with Cr(acac)₃ as relaxation reagent, all 1C unless indicated) δ205.87, 159.24, 154.63, 151.18, 150.84, 150.55, 148.22, 147.15, 146.91, 146.38, 146.23, 146.15, 146.10, 146.02, 145.94 (2C), 145.92, 145.88, 145.86, 145.57, 145.36 (2C), 145.31, 145.27, 145.24 (2C), 145.20, 145.18, 145.12, 144.96, 144.31, 144.26, 144.18, 144.08, 142.89, 142.87, 142.56 (2C), 142.48 (2C), 142.19, 141.99, 141.91 (2C), 141.89 (2C), 141.76, 141.74, 141.69, 141.65 (2C), 141.41, 140.60, 140.56, 139.86, 139.67, 135.82, 135.70, 135.04, 134.15, 129.80 (2C), 128.33, 114.19 (2C), 79.00 (sp³-C of C₆₀), 74.25 (sp³-C of C₆₀), 54.98, 53.66, 42.31;

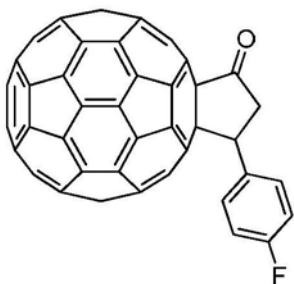
[0029] FT-IRv/cm⁻¹ (KBr) 1731, 1449, 1369, 1256, 1220, 1151, 1116, 1083, 854, 762, 743, 707, 645, 576, 526;

[0030] UV-vis (CHCl₃) λ_{max}/nm 255, 314, 431, 697; MALDI-TOF MS m/z calcd for C₇₀H₁₀O₂ [M]⁺882.0681, found 882.0679。

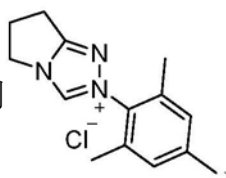
[0031] 实施例3

[0032] 制备[60]富勒烯并环戊酮类化合物2c:

[0033]

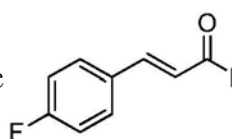


[0034] 反应步骤:

[0035] 将0.05mmol C₆₀、0.015mmol催化剂

0.015mmol乙醇钠、0.05mmol

对苯醌与0.15mmol底物1c



加入到25mL干燥的史莱克管中,再加入干燥的

4mL无水邻二氯苯和1mL无水二氯甲烷,密封史莱克管,超声使反应物完全溶解,然后将其在氮气氛围下置于110℃的油浴锅中反应,TLC检测反应完全后停止反应,冷却至室温,先滤去不溶物质,再减压旋除有机溶剂,用薄层层析硅胶装柱,湿法上样,用二硫化碳作为洗脱剂进行洗脱得到目标产物[60]富勒烯并环戊酮类化合物2c,产物2c的相对产率是45%。

[0036] 2c:¹H NMR (400MHz,CDCl₃/CS₂) δ7.69 (dd, J=8.8, 5.2Hz, 2H), 7.12 (t, J=8.4Hz, 2H), 5.18 (dd, J=13.6, 6.4Hz, 1H), 4.28 (dd, J=15.6, 13.6Hz, 1H), 3.67 (dd, J=15.6, 6.4Hz, 1H);

[0037] ¹³C NMR (150MHz,CDCl₃/CS₂with Cr(acac)₃as relaxation reagent,all 1C unless indicated) δ204.59,161.39,154.04,150.88,150.33,150.10,148.07,147.07,146.80,146.13,146.03 (2C),145.96 (2C),145.86,145.82 (2C),145.80,145.76,145.49,145.27,145.20 (2C),145.17,145.09 (3C),145.07,145.01,144.89,144.23,144.11,144.10,143.94,142.81,142.80,142.50 (2C),142.40 (2C),142.11,141.91,141.82,141.79 (2C),141.74,141.67,141.60,141.56 (3C),141.31,140.52 (2C),139.77,139.61,135.74,135.58,134.77,134.18,132.16,130.26,130.21,115.84,115.70,78.76 (sp³-C of C₆₀), 73.69 (sp³-C of C₆₀),53.53,42.03;

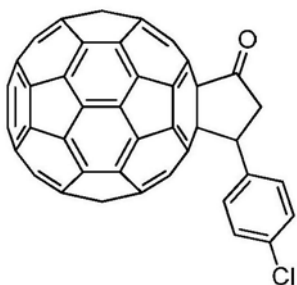
[0038] FT-IRv/cm⁻¹ (KBr) 1754,1602,1510,1425,1235,1171,1116,836,827,680,645,573,542,526;

[0039] UV-vis (CHCl₃) λ_{max}/nm 257,317,431,697;MALDI-TOF MS m/z calcd for C₆₉H₇FO [M]⁻870.0486,found 870.0477。

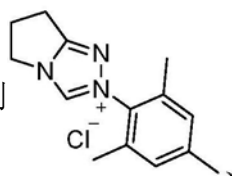
[0040] 实施例4

[0041] 制备[60]富勒烯并环戊酮类化合物2d:

[0042]

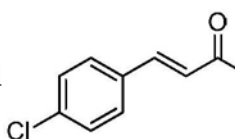


[0043] 反应步骤:

[0044] 将0.05mmol C₆₀、0.015mmol催化剂

0.015mmol乙醇钠、0.05mmol

对苯醌与0.15mmol底物1d



加入到25mL干燥的史莱克管中,再加入干燥的

4mL无水邻二氯苯和1mL无水二氯甲烷,密封史莱克管,超声使反应物完全溶解,然后将其在氮气氛围下置于110℃的油浴锅中反应,TLC检测反应完全后停止反应,冷却至室温,先滤去不溶物质,再减压旋除有机溶剂,用薄层层析硅胶装柱,湿法上样,用二硫化碳作为洗脱剂进行洗脱得到目标产物[60]富勒烯并环戊酮类化合物2d,产物2d的相对产率是50%。

[0045] 2d: ¹H NMR (400MHz, CDCl₃/CS₂) δ7.65 (d, J=8.4Hz, 2H), 7.41 (d, J=8.4Hz, 2H), 5.16 (dd, J=14.0, 6.4Hz, 1H), 4.28 (t, J=15.6Hz, 1H), 3.66 (dd, J=15.6, 6.4Hz, 1H);

[0046] ¹³C NMR (150MHz, CDCl₃/CS₂ with Cr(acac)₃ as relaxation reagent, all 1C unless indicated) δ205.12, 153.96, 150.81, 150.25, 149.95, 148.03, 147.11, 146.84, 146.17, 146.09, 146.07, 145.98, 145.92, 145.89, 145.87, 145.83, 145.80 (2C), 145.51, 145.33, 145.24, 145.20 (2C), 145.13 (2C), 145.11 (2C), 144.99, 144.93, 144.24, 144.15, 144.11, 143.97, 142.84, 142.82, 142.52 (2C), 142.43 (2C), 142.12, 141.93, 141.83 (3C), 141.74, 141.69, 141.64, 141.60 (2C), 141.56, 141.32, 140.57 (2C), 139.84, 139.65, 135.78, 135.65, 134.94, 134.83, 134.30, 134.21, 129.96 (2C), 129.00 (2C), 78.79 (sp³-C of C₆₀), 73.56 (sp³-C of C₆₀), 53.60, 41.90;

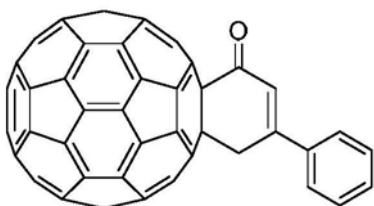
[0047] FT-IRv/cm⁻¹ (KBr) 1752, 1511, 1414, 1170, 1151, 1118, 1092, 1013, 822, 681, 643, 573, 542, 526;

[0048] UV-vis (CHCl₃) λ_{max}/nm 257, 316, 431, 696; MALDI-TOF MS m/z calcd for C₆₉H₇C₁₀[M]⁻ 886.0191, found 886.0179。

[0049] 实施例5

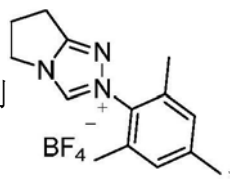
[0050] 制备[60]富勒烯并2-环己烯酮类化合物2e:

[0051]



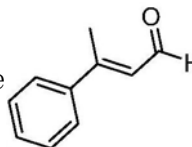
[0052] 反应步骤:

[0053] 将0.05mmol C₆₀、0.015mmol催化剂



0.05mmol K₃PO₄、0.06mmol 3,

3',5,5'-四叔丁基-4,4'-联苯醌与0.15mmol底物1e



加入到干燥的史莱克管

中,再加入干燥的无水邻二氯苯和无水二氯甲烷,密封史莱克管,超声使反应物完全溶解,然后将其在氮气氛围下置于30℃的油浴锅中反应,TLC检测反应完全后停止反应,冷却至室温,先滤去不溶物质,再减压旋除有机溶剂,用薄层层析硅胶装柱,湿法上样,用二硫化碳作为洗脱剂进行洗脱得到目标产物[60]富勒烯并2-环己烯酮类化合物2e,产物2e的相对产率是67%。

[0054] 2e: ¹H NMR (400MHz, CDCl₃/CS₂) δ 7.88-7.86 (m, 2H), 7.56-7.53 (m, 3H), 7.29 (s, 1H), 4.73 (s, 2H);

[0055] ¹³C NMR (150MHz, DMSO-d₆/CS₂ with Cr(acac)₃ as relaxation reagent, all 2C unless indicated) δ 188.51 (1C), 154.92, 152.90 (1C), 151.81, 146.93, 146.74 (1C), 146.54 (1C), 145.57 (4C), 145.30, 145.27, 144.84, 144.70, 144.62, 144.46 (4C), 144.17, 143.75, 143.66, 142.10, 141.75, 141.68, 141.37, 141.13, 140.88, 140.82, 140.73, 140.65, 139.45, 139.14, 136.75 (1C), 134.41, 134.27, 129.92 (1C), 128.48, 126.13, 124.35 (1C), 74.86 (sp³-C of C₆₀, 1C), 61.42 (sp³-C of C₆₀, 1C), 40.40 (1C);

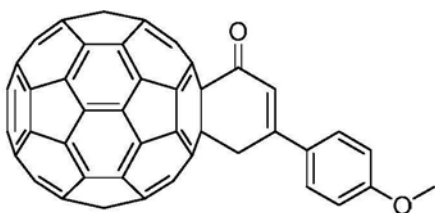
[0056] FT-IR ν/cm⁻¹ (KBr) 1673, 1649, 1613, 1572, 1512, 1462, 1445, 1426, 1213, 1187, 1032, 940, 920, 903, 868, 775, 761, 746, 693, 580, 526;

[0057] UV-vis (CHCl₃) λ_{max}/nm 256, 433, 632, 698; MALDI-TOF MS m/z calcd for C₇₀H₈ [M]⁺ 864.0575, found 864.0559.

[0058] 实施例6

[0059] 制备[60]富勒烯并2-环己烯酮类化合物2f:

[0060]



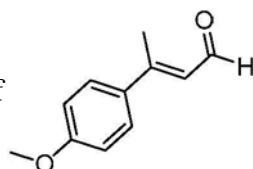
[0061] 反应步骤:

[0062] 将0.05mmol C₆₀、0.015mmol催化剂



0.05mmol K₃PO₄、0.06mmol 13,

3',5,5'-四叔丁基-4,4'-联苯醌与0.15mmol底物1f



加入到干燥的史莱

克管中,再加入干燥的无水邻二氯苯和无水二氯甲烷,密封史莱克管,超声使反应物完全溶解,然后将其在氮气氛围下置于40℃的油浴锅中反应,TLC检测反应完全后停止反应,冷却至室温,先滤去不溶物质,再减压旋除有机溶剂,用薄层层析硅胶装柱,湿法上样,用二硫化碳作为洗脱剂进行洗脱得到目标产物[60]富勒烯并2-环己烯酮类化合物2f,产物2f的相对产率是65%。

[0063] 2f: ^1H NMR (400MHz, $\text{DMSO-d}_6/\text{CS}_2$) δ 7.90 (d, $J=8.4\text{Hz}$, 2H), 7.24 (s, 1H), 7.05 (d, $J=8.8\text{Hz}$, 2H), 4.78 (s, 2H), 3.89 (s, 3H);

[0064] ^{13}C NMR (150MHz, $\text{DMSO-d}_6/\text{CS}_2$ with $\text{Cr}(\text{acac})_3$ as relaxation reagent, all 2C unless indicated) δ 188.13 (1C), 155.11, 152.12, 147.05, 146.73 (1C), 146.51 (1C), 145.54 (3C), 145.28, 145.24, 144.85, 144.65, 144.59, 144.43 (4C), 144.22, 143.76, 143.65, 142.09, 141.73, 141.66, 141.36, 141.11, 140.87, 140.79, 140.74, 140.62, 139.40, 139.10, 134.27 (4C), 128.58 (1C), 127.83, 122.18 (1C), 113.94, 74.69 ($\text{sp}^3\text{-C}$ of C_{60} , 1C), 61.30 ($\text{sp}^3\text{-C}$ of C_{60} , 1C), 54.49 (1C), 40.11 (1C);

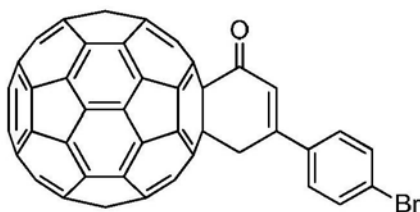
[0065] FT-IR ν/cm^{-1} (KBr) 1750, 1510, 1425, 1120, 794, 759, 728, 576, 553, 526, 470;

[0066] UV-vis (CHCl_3) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ 256, 326, 433, 699; MALDI-TOF MS m/z calcd for $\text{C}_{71}\text{H}_{10}\text{O}_2$ $[\text{M}]^+$ 894.0681, found 894.0674.

[0067] 实施例7

[0068] 制备[60]富勒烯并2-环己烯酮类化合物2g:

[0069]



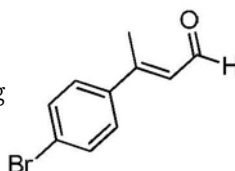
[0070] 反应步骤:

[0071] 将0.05mmol C_{60} 、0.015mmol催化剂



0.05mmol K_3PO_4 、0.06mmol 13,

3',5,5'-四叔丁基-4,4'-联苯醌与0.15mmol底物1g



加入到干燥的史莱克

管中,再加入干燥的无水邻二氯苯和无水二氯甲烷,密封史莱克管,超声使反应物完全溶解,然后将其在氮气氛围下置于35℃的油浴锅中反应,TLC检测反应完全后停止反应,冷却至室温,先滤去不溶物质,再减压旋除有机溶剂,用薄层层析硅胶装柱,湿法上样,用二硫化

碳作为洗脱剂进行洗脱得到目标产物[60]富勒烯并2-环己烯酮类化合物2g,产物2g的相对产率是62%。

[0072] 2g: ^1H NMR (400MHz, DMSO- d_6 /CS $_2$) δ 7.88 (d, J=8.4Hz, 2H), 7.68 (d, J=8.4Hz, 2H), 7.36 (s, 1H), 4.80 (s, 2H);

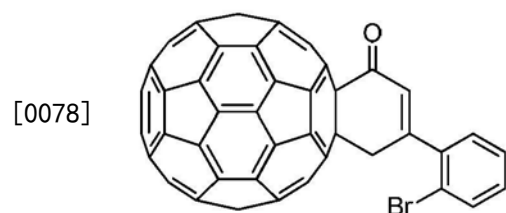
[0073] ^{13}C NMR (150MHz, DMSO- d_6 /CS $_2$ with Cr(acac) $_3$ as relaxation reagent, all 2C unless indicated) δ 188.55 (1C), 154.78, 151.66 (3C), 146.86, 146.74 (1C), 146.54 (1C), 145.57 (4C), 145.31, 145.27, 144.82, 144.71, 144.63, 144.47 (4C), 144.18, 143.74, 143.66, 142.11, 141.76, 141.69, 141.37, 141.12, 140.85, 140.81, 140.70, 140.65, 139.42, 139.14, 135.61 (1C), 134.42, 134.26, 131.62, 127.88, 124.75 (1C), 124.71 (1C), 74.79 (sp 3 -C of C $_{60}$, 1C), 61.40 (sp 3 -C of C $_{60}$, 1C), 43.36 (1C);

[0074] FT-IRv/cm $^{-1}$ (KBr) 1668, 1615, 1583, 1505, 1262, 1212, 1185, 1073, 1008, 873, 815, 765, 580, 526;

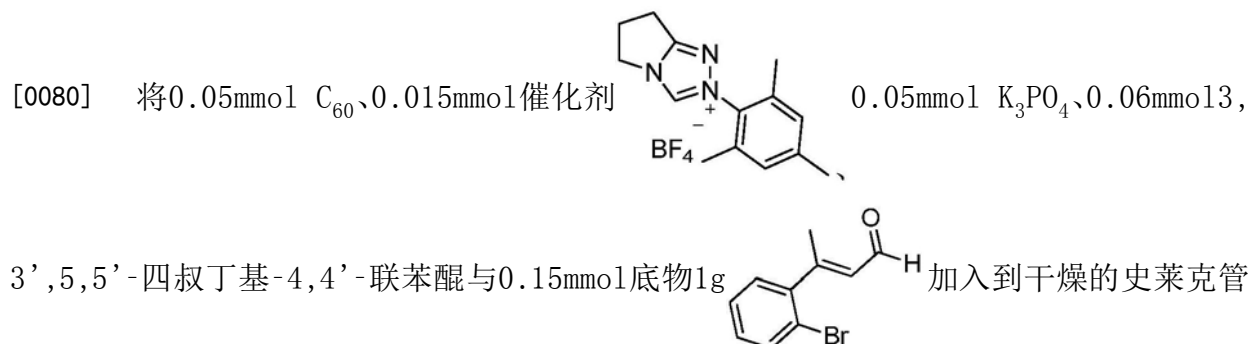
[0075] UV-vis (CHCl $_3$) λ_{max} /nm 260, 314, 433, 632, 697; MALDI-TOF MS m/z calcd for C $_{70}$ H $_7$ BrO[M] $^-$ 941.9686, found 941.9675.

[0076] 实施例8

[0077] 制备[60]富勒烯并2-环己烯酮类化合物2h:



[0079] 反应步骤:



中,再加入干燥的无水邻二氯苯和无水二氯甲烷,密封史莱克管,超声使反应物完全溶解,然后将其在氮气氛围下置于45℃的油浴锅中反应,TLC检测反应完全后停止反应,冷却至室温,先滤去不溶物质,再减压旋除有机溶剂,用薄层层析硅胶装柱,湿法上样,用二硫化碳作为洗脱剂进行洗脱得到目标产物[60]富勒烯并2-环己烯酮类化合物2g,产物2g的相对产率是40%。

[0081] 2g: ^1H NMR (400MHz, DMSO- d_6 /CS $_2$) δ 7.74 (d, J=8.0Hz, 1H), 7.70 (d, J=7.6Hz, 1H), 7.52 (t, J=7.6Hz, 1H), 7.38 (t, J=7.6Hz, 1H), 7.03 (s, 1H), 4.74 (s, 2H);

[0082] ^{13}C NMR (150MHz, DMSO- d_6 /CS $_2$ with Cr(acac) $_3$ as relaxation reagent, all 2C unless indicated) δ 188.37 (1C), 154.99, 151.58, 146.96, 146.85 (1C), 146.68 (1C), 145.70, 145.66, 145.43, 145.40, 144.92, 144.87, 144.72, 144.60, 144.58, 144.15, 143.85,

143.81, 142.24, 141.88, 141.80, 141.49, 141.26, 141.00, 140.94, 140.84, 140.77, 139.59, 139.55 (1C), 139.27, 134.66, 134.28, 132.92, 130.19 (1C), 129.68 (1C), 128.73 (1C), 127.44 (1C), 120.88 (1C), 75.17 (sp³-C of C₆₀, 1C), 61.81 (sp³-C of C₆₀, 1C), 42.57 (1C);

[0083] FT-IRv/cm⁻¹ (KBr) 1676, 1512, 1463, 1429, 1096, 855, 793, 766, 660, 580, 527;

[0084] UV-vis (CHCl₃) λ_{max}/nm 257, 329, 433, 698; MALDI-TOF MS m/z calcd for C₇₀H₇BrO[M]⁻ 941.9686, found 941.9671.

[0085] 以上实施例描述了本发明的基本原理、主要特征及优点,本行业的技术人员应该了解,本发明不受上述实施例的限制,上述实施例和说明书中描述的只是说明本发明的原理,在不脱离本发明原理的范围下,本发明还会有各种变化和改进,这些变化和改进均落入本发明保护的范围内。