

# 碳原子线巯基化的红外光谱研究

陈邵鹏, 薛宽宏, 魏日兵, 王林霞

(南京师范大学化学与环境科学学院, 江苏省生物医药功能材料工程研究中心, 江苏 南京 210097)

**[摘要]** 利用碳原子线 (CAWs) 上的羧基与 2-巯基乙胺的氨基发生选择性缩合反应生成巯基化碳原子线, 并用红外光谱对反应进程及一些反应条件的影响进行表征. 实验结果表明: 10 mg 经浓硝酸氧化处理过的碳原子线在含有 20 mg 巯基乙胺、10 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 、1 mL  $\text{N}(\text{Et})_3$  (三乙胺)、0.2 g DCC (N,N'-二异丙基碳二亚胺) 的液相反应体系中, 60 °C 温度下作用 24 h 可完成缩合反应, 生成巯基化碳原子线. 在该巯基化过程中, CAWs 的特征碳链结构并未发生可觉察的变化.

**[关键词]** 碳原子线, 巯基化, 红外光谱

**[中图分类号]** O643 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1001-4616(2007)03-0064-04

## FT-IR Investigation on Synthesis of Thiol-Carbon-Atom Wires

Chen Shaopeng, Xue Kuanhong, Wei Ribing, Wang Linxia

(School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Jiangsu Engineering Research Center of Biomedical Function Materials, Nanjing 210097, China)

**Abstract:** Thiol-carbon-atom wires were synthesized by use of condensation between the carboxylic acid group at the end of carbon atom wires (CAWs) treated by concentrated nitric acid and the amino-group in 2-aminoethyl mercaptan. The reaction process and some conditions concerned were investigated by FT-infrared spectroscopy (FT-IR). It was found that the condensation could be completed within 24 hours at 60 °C in a solution containing 10 mg CAWs, 20 mg 2-aminoethyl mercaptan, 10 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 1 mL triethyl amine and 0.2 g DCC (N,N'-dicyclohexyl carbodimide). In addition, no change in the characteristic carbon chains of CAWs was detected during the condensation process.

**Key words:** CAWs, thiol, infrared spectroscopy

## 0 引言

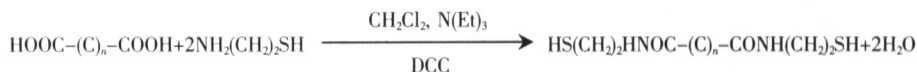
近年来, 线性碳已经越来越引起人们的广泛关注<sup>[1-8]</sup>. 碳原子线 (carbon atom wires, CAWs) 是天然高分子淀粉、纤维素在铁系金属催化剂作用下, 由我们实验室用热裂解法制得<sup>[9]</sup>的一种新型碳材料. 多种手段表征后显示, CAWs 是以  $sp$  杂化键合、直径约为 0.2 nm 的线性碳. CAWs 具有大的比表面积, 能导电, 且在其端部含有一定量的羟基、羧基, 这些特点使得它成为一种非常理想的电极修饰材料. 我们发现, 碳原子线对许多生物分子如抗坏血酸<sup>[10]</sup>、多巴胺<sup>[11]</sup>、NADH<sup>[12]</sup>、对苯二酚<sup>[13]</sup>、尿酸<sup>[14]</sup>、肾上腺素<sup>[15]</sup>等都有很高的电催化活性. 但若使碳原子线官能化, 在碳链上引入其它一些官能团, 则还可以进一步扩展它们的应用范围. 本文报告碳原子线巯基化的研究结果. 我们已在它处报告了碳原子线经浓  $\text{HNO}_3$  氧化后, 可以生成更多的羟基、羧基<sup>[11]</sup>. 利用这些羧基可以与带胺基的硫醇, 如 2-巯基乙胺反应, 通过生成酰胺而在碳原子线上引入巯基, 其反应式如下所示:

收稿日期: 2006-10-19. 修回日期: 2007-01-10.

基金项目: 国家自然科学基金 (20473039)、厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室开放课题基金 (200405) 资助项目.

作者简介: 陈邵鹏 (1981—), 硕士研究生, 主要从事电化学的学习与研究. E-mail: shaopengchen1981@126.com

通讯联系人: 薛宽宏 (1941—), 教授, 主要从事物理化学的教学与研究. E-mail: khxue@njnu.edu.cn



## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

2-巯基乙胺、硝酸、二氯甲烷、无水乙醇、三乙胺均为分析纯;二环己基碳化二亚胺(N,N'-Dicyclohexyl carbodiimide, DCC)为化学纯。以上药品在使用前未进一步纯化。实验用水为超纯水,溶剂使用前通高纯氮气 10 min 除溶解氧。为增加其羧基含量,实验中所用 CAW 均经浓硝酸处理。

实验中所用仪器有红外光谱仪 FT-IR Nexus 670 (Nicolet),紫外光谱仪 UV Perkin-Elmer LAMBDA17,台式离心机 TGL-16C(上海安亭科学仪器厂),精密数显酸度计(pHs-3型,上海天达仪器有限公司),数控超声波清洗器(KQ-400DB型,昆山市超声仪器有限公司)。

### 1.2 实验步骤

将 10 mg 经浓硝酸处理后的碳原子线、20 mg 2-巯基乙胺(过量)与 10 mL 二氯甲烷、一定体积的三乙胺混合均匀,然后加入 0.2 g 缩合剂 DCC 加热回流。反应结束后,用无水乙醇超声清洗、微孔滤膜过滤。将滤饼干燥后即得巯基化的碳原子线。

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应时间的影响

图 1 是碳原子线在巯基化反应前和不同反应时间后的红外光谱图。其巯基化反应条件为二氯甲烷 10 mL,三乙胺 1 mL,反应温度 60 °C。谱线 a 上的 1 724  $\text{cm}^{-1}$  峰为羧基中的 C=O 伸缩振动吸收峰<sup>[16,17]</sup>。在反应过程中,羧基与 2-巯基乙胺发生选择性缩合反应。谱线 b、c、d 分别为 12 h、22 h 和 24 h 巯基化反应后的碳原子线红外光谱图。在谱线 b、c 上,1 610  $\text{cm}^{-1}$  附近出现了酰胺 I 带(C=O)伸缩振动吸收峰<sup>[18]</sup>,而 1 700 ~ 1 710  $\text{cm}^{-1}$  附近的羧基特征吸收峰明显减少,但没有完全消失。在谱线 d 上,羧基中的 C=O 伸缩振动吸收峰完全消失,表明随着反应的进行,2-巯基乙胺与碳原子线已经通过酰胺键连接起来,即在碳原子线上引入了巯基。在该实验条件下,碳原子线中的羧基与 2-巯基乙胺需反应长达 24 h 以上才作用完毕。此外,比较这 4 条谱线还可以看出,与碳原子线中(-C-C-)碳链结构相关的、在 1 990 ~ 2 010  $\text{cm}^{-1}$  附近的吸收峰没有可觉察的变化,它表明在巯基化过程中 CAW 的特征碳链结构并未改变。

### 2.2 三乙胺用量的影响

碳原子线上的羧基与 2-巯基乙胺中的巯基和氨基均能反应,羧基与巯基反应时生成硫醇酯键(-CO-S-),羧基与氨基反应时生成酰胺键(-CO-NH-)。若要在碳链上引入巯基,CAW 上的羧基应与 2-巯基乙胺中的胺基反应,因此提高反应的选择性是关键。图 2 是三乙胺不同用量条件下碳原子线巯基化反应产物的红外光谱图。谱线 a、b、c、d 为在含有 10 mg 碳原子线、10 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  的反应体系中分别加入 10、5、1 和 0.5 mL  $\text{N}(\text{Et})_3$ ,于 60 °C 反应 24 h 后的红外光谱。所有谱线均在相同的测试条件下测得。我们可以看出,反应 24 h 以后,羧基的 C=O 振动吸收峰消失,1 600 ~ 1 610  $\text{cm}^{-1}$  附近出现酰胺 I 带(C=O)伸缩振动吸收峰,在 2 540 ~ 2 560  $\text{cm}^{-1}$  附近出现巯基(-SH)伸缩振动吸收峰。但比较 4 条谱线可以看出,在前 3 条谱线 a、b、c 上,巯基(-SH)的伸缩振动吸收峰没有明显变化,酰胺 I 带(C=O)伸缩振动吸收峰依次稍

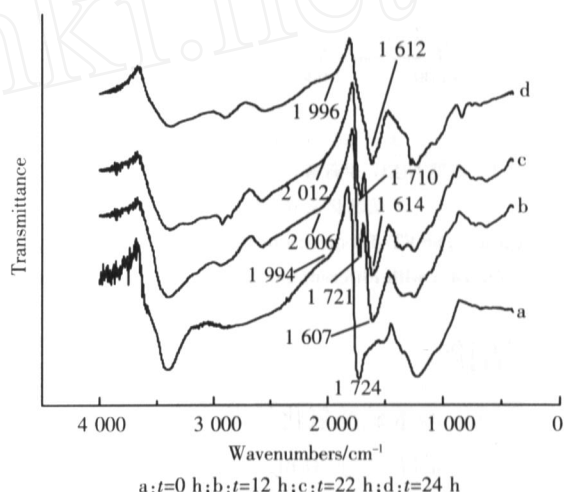


图 1 巯基化反应前和不同反应时间的碳原子线巯基化反应产物的红外光谱图

Fig.1 The FT-IR spectra of CAWs measured before and during different reaction time in producing thiol-CAWs

有所减弱;当  $N(Et)_3$  的用量为 0.5 mL 时,  $1\,614\text{ cm}^{-1}$  附近的酰胺 I 带 ( $C=O$ ) 伸缩振动吸收峰和  $2\,562\text{ cm}^{-1}$  附近的巯基 ( $-SH$ ) 伸缩振动吸收峰比以上 3 条谱线要弱得多. 可见, 减少  $N(Et)_3$  用量, 不利于碳原子线中的羧基与氨基的反应, 而有利于羧基与巯基的反应. 但是, 加入过多的  $N(Et)_3$  会增加后续清洗过程的难度. 因此, 我们选取含有 10 mL  $CH_2Cl_2$ , 1 mL  $N(Et)_3$  的液相体系作为反应体系.

2.3 反应温度的影响

图 3 是不同反应温度下碳原子线巯基化反应产物的红外光谱图. 谱线 a、b、c 分别为 40、50、60 条件下 10 mg 碳原子线在含有 10 mL  $CH_2Cl_2$ 、1 mL  $N(Et)_3$  的液相体系中反应 24 h 后的红外谱线. 在谱线 a、b 上, 羧基的  $C=O$  振动吸收峰依然存在, 表明反应尚未完全. 但在谱线 c 上已看不到该吸收峰, 表明该巯基化反应在 60 温度下的动力学过程会更快些. 因此我们选取反应温度为 60.

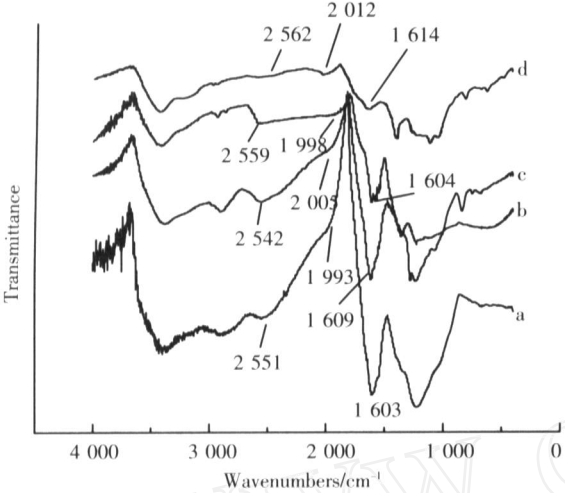


图 2 不同  $N(Et)_3$  用量条件下于 60℃ 反应 24 h 后的碳原子线巯基化反应产物的红外光谱图

Fig.2 The FT-IR spectra of thiol-CAWs produced at 60°C for 24 h with different amount of triethyl amine applied

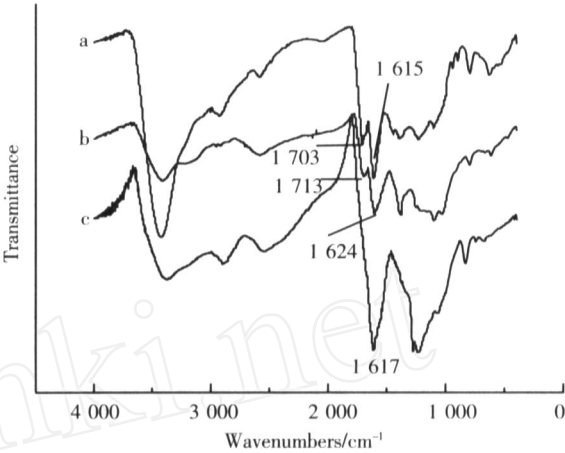


图 3 不同反应温度下碳原子线巯基化反应产物的红外光谱图

Fig.3 The FT-IR spectra of thiol-CAWs produced at different reaction temperatures

3 结论

10 mg 经浓硝酸氧化处理过的碳原子线在含有 10 mL  $CH_2Cl_2$ 、1 mL  $N(Et)_3$ 、0.2 g DCC 的液相反应体系中, 60 温度下与 20 mg 巯基乙胺 (过量) 反应 24 h 可以成功制得巯基化碳原子线. 巯基团的引入, 为实现碳原子线的功能化, 例如自组装有序排列提供了基础. 因此, 该文实验结果对于碳原子线的更深入研究具有十分重要的意义.

[参考文献]

[1] Ravagnan L, Siviero F, Casari C S, et al Photo-induced production of  $sp$ -hybridized carbon species from Ag-coated polytetrafluoroethylene (PTFE) [J]. Carbon, 2005, 43 (6): 1 337-1 339.

[2] Kavan L. Electrochemical carbon[J]. Chem Rev, 1997, 97 (8): 3 061-3 082

[3] Heimann R B, Evsyukov S E, Kavan L. Carbyne and Carbynoid Structures[M]. Dordrecht: Kluwer Academic Press, 1999.

[4] King R B. Chemical applications of topology and group theory. 29. low density polymeric carbon allotropes based on negative curvature structures [J]. J Phys Chem, 1996, 100 (37): 15 096-15 104.

[5] Cataldo F. The simplest approach to prepare solutions of polyynes in hydrocarbons[J]. Tetrahedron Lett, 2005, 46 (21): 3 665-3 667.

[6] Tsuji M, Kuboyama S, Matsuzaki T, et al Formation of hydrogen-capped polyynes by laser ablation of  $C_{60}$  particles suspended in solution[J]. Carbon, 2003, 41 (11): 2 141-2 148

[7] Cataldo F. Polyynes: a new class of carbon allotropes. About the formation of dicyanopolyynes from an electric arc between graphite electrodes in liquid nitrogen[J]. Polyhedron, 2004, 23 (11): 1 889-1 896

- [ 8 ] Lebedev B V, Bykova T A, Vointseva I I Thermodynamic properties of carbynoid structures in the 0 ~ 340 K range [ J ]. Russian Chemical Bulletin, 2001, 50 (9) : 1 533-1 538
- [ 9 ] Xue K H, Tao F F, Shen W, et al Linear carbon allotrope carbon atom wires prepared by pyrolysis of starch [ J ]. Chem Phys Lett, 2004, 385 (6) : 477-480
- [ 10 ] Xue K H, Tao F F, Xu W, et al Selective determination of dopamine in the presence of ascorbic acid at the carbon atom wire modified electrode [ J ]. J Electroanal Chem, 2005, 578 (2) : 323-329
- [ 11 ] Xue K H, Tao F F, Yin Sh Y, et al Investigation of the electrochemical behaviors of dopamine on the carbon atom wire modified electrode [ J ]. Chem Phys Lett, 2004, 391 (4) : 243-247
- [ 12 ] 陶菲菲,薛宽宏,沈伟,等. 碳原子线修饰电极的循环伏安行为及其对 NADH 的电催化作用 [ J ]. 南京师大学报: 自然科学版, 2005, 28 (1) : 62-65
- [ 13 ] 徐雯,薛宽宏,尹寿银,等. 碳原子线修饰电极对于对苯二酚电化学反应的催化作用 [ J ]. 南京师大学报: 自然科学版, 2004, 27 (1) : 68-70
- [ 14 ] 刘佳梅,薛宽宏,魏日兵,等. 碳原子线修饰电极对尿酸的电催化作用 [ J ]. 南京师大学报: 自然科学版, 2006, 29 (2) : 59-62
- [ 15 ] Xue K H, Liu J M, Wei R B, et al Electrochemical behavior of adrenaline at the carbon atom wire modified electrode [ J ]. Chem Phys, 2006, 327 (2/3) : 319-326
- [ 16 ] Chen J, Mark A Hamon, Hu H, et al Solution properties of single-walled carbon nanotubes [ J ]. Science, 1998, 282: 95-98
- [ 17 ] Wu B, Zhang J, Wei Z, Cai S M, et al Chemical alignment of oxidatively shortened single-walled carbon nanotubes on silver surface [ J ]. J Phys Chem B, 2001, 105 (22) : 5 075-5 078
- [ 18 ] 张浩力,张锦,赵江,等. 含酰胺结构的巯基自组装膜的设计与结构表征 [ J ]. 物理化学学报, 1997, 13 (6) : 515-524

[责任编辑:丁 蓉]

## “江苏省生物功能材料重点实验室 建设计划论证会 在我校召开

2007年 8月 24日,“江苏省生物功能材料重点实验室 建设计划专家论证会在我校召开.与会专家有北京大学黄春辉院士、南京大学陈洪渊院士、南京医科大学王心如教授、东南大学陆祖宏教授、南京航空航天大学陶杰教授、南京大学董林教授和中国药科大学张灿教授.省教育厅殷翔文副厅长、科技处王晓天处长和施星国副处长以及校党委书记沈健教授、副校长陈凌孚教授、科技处处长陈国祥教授、化科院院长安学勤教授等出席了论证会.

论证会由王晓天处长主持,实验室主任沈健教授就实验室未来 3年的建设计划做了全面的汇报.与会专家在认真听取汇报和实地考察了实验室以后,认为该实验室建设特色鲜明、目标明确,研究内容符合国家和地方发展需求,经费预算合理,建设方案切实可行.专家组一致通过了该重点实验室建设方案.

(化科院)