

【研究简报】

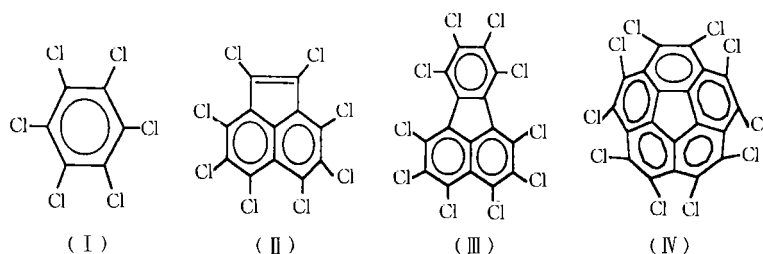
氯仿至全氯代稠环芳烃的液相电弧合成

黄伟杰 黄荣彬* 王育煌 刘海锋 林静 郑兰荪

(厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005. * 联系人)

关键词 电弧 氯仿 全氯代 稠环芳烃 二氯卡宾

以石墨电极在惰性气氛中放电, 已成功地合成了 C_{60} 等碳原子簇^[1]. Grosser 等人^[2] 将此反应在氟气与氯气中进行, 获得了一系列“棒状分子”与全氯代芳烃. 我们又将这样的放电反应进一步扩展至溶液体系, 将产生原子团簇的物理方法与传统的化学合成方法结合起来. 最近, 我们分析和研究了在液态的氯仿中放电的产物, 在其中先后分离出六氯代苯(I)、全氯代萘烯(II)、全氯代苯并萘烯(III)及全氯代碗烯(IV)等一系列全氯代芳烃, 如下式:



1 实验

实验装置如图 1 所示. 所用的高频电源产生的交流电的频率在 20 kHz 左右, 幅度超过

限值就基本上不随摩擦次数增加, 而保持在极低的磨损状态, 达到最佳的减磨效果.

3 结论

氮化钛超微细粉聚四氟乙烯基复合材料是一种优良的减摩、抗磨材料. 在 15% 的最佳含量下, 复合材料兼备较高的承载能力和最小的塑性差异, 得到最好的减摩、抗磨效果, 耐磨性提高 712.5 倍, 摩擦系数 0.10. 氮化钛超微粒子除起弥散强化, 增加承载能力, 降低塑性流变作用外, 还可能起到减薄转移膜、填平偶面、机械锚定, 从而增加转移膜与偶面结合力的作用.

参 考 文 献

- 1 宫德利, 薛群基, 王弘立. PTFE 基复合材料磨损机理的研究. 固体润滑, 1989, 9(2): 88
- 2 李同生, 孙宁镁, 胡廷水, 等. PTFE 磨损机理的探讨. 摩擦学学报, 1992, 12(3): 222
- 3 路新春, 李诗卓. $Al_2O_3 + PTFE (+ PPS)$ 复合材料滑动摩擦磨损的研究. 摩擦学学报, 1993, 13(2): 97
- 4 Jisheng E, Gawne D T. Tribological performance of bronze-filled PTFE facings for machine tool slideways. Wear, 1994, 176: 195

(1996-10-29 收稿, 1997-01-28 收修改稿)

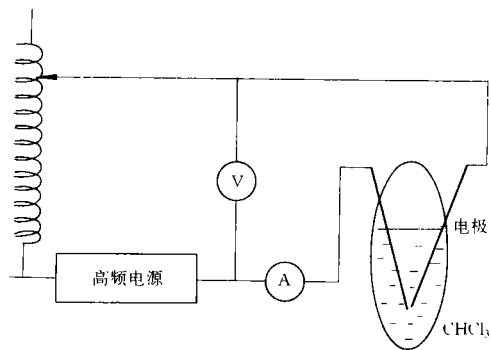


图 1 反应装置示意图

率约 4%)。

2 结果与讨论

白色针状晶体 I 经 X 粉末衍射、质谱、红外光谱等的表征,确认为六氯苯(C_6Cl_6)。桔红色产物 II 的 X 粉末衍射数据,在数据库中未检索到。其 1H NMR 没有出现谱峰,说明不含氢元素。样品的电子轰击质谱(图 2)中出现很强的分子离子峰,显示了样品分子的稳定性。从其各同位素峰的分布可以确定样品分子含有 8 个氯原子,再从其对应的分子量算出碳原子数为 12,由此确定了它的分子式 $C_{12}Cl_8$,推测它是全氯代萘烯。并进一步将产物 II 的 IR 和 UV-VIS 谱图与已知的全氯代萘烯的相应数据^[3]比较(表 1)得到确认。产物 III 的 1H NMR 不出峰,质谱(图 2)中也出现很强的分子离子峰,并同样由它的质量与同位素分布确定其分子式是 $C_{16}Cl_{10}$,根据已知 MS^[4]和 IR 数据^[5]对照(表 1),应为全氯代苯并萘烯。对该产物也作了其他谱学的表征。图 3 则是棕色粉末(IV)的 EI-MS 图,由此可以确定它的分子式是 $C_{20}Cl_{10}$,参考在氯气氛中电弧放电的结果^[2],我们推测它是全氯代碗烯,其结构如图 3 左上角所示。由于全氯代碗烯过去尚未合成过,因此它的结构还有待 X 射线单晶衍射或 ^{13}C NMR 才能得到验证。

表 1 UV-VIS 和 IR 数据

	熔点/℃	UV-VIS/nm	IR/cm ⁻¹
产物 II	380~383	$\lambda_{max} = 365$	1 555(m), 1 495(m), 1 414(m), 1 365(s), 1 290(m), 1 230(m), 1 160(s), 1 120(s), 700(m)
全氯代萘烯 已知光谱	380~385	$\lambda_{max} = 371$	1 540(m), 1 490(m), 1 410(m), 1 360(m), 1 290(m), 1 227(m), 1 155(s), 1 120(s), 690(m)
产物 III	263~265	$\lambda_{max} = 220$	1 525(w), 1 370(s), 1 350(m), 1 330(m), 1 300(s), 1 265(m), 1 150(s), 1 030(m), 915(m), 895(m), 805(m), 690(m)
全氯代苯并萘烯 已知光谱	263~265	$\lambda_{max} = 216$	1 525(w), 1 366(s), 1 350(m), 1 332(m), 1 298(s), 1 265(m), 1 150(s), 1 030(m), 915(m), 890(m), 802(m), 690(m)

根据上述已鉴定的产物,可以看出氯仿的液相电弧反应有以下特点:

(1) 有很强的聚合效应。可以从 sp^3 杂化的单个碳原子聚合成六元芳环,以致由多至 6 个环组成的稠环芳烃(尚有更大分子量的产物在分析与鉴定中)。产物 II、III 均含有五元环,而五元环的形成是使芳香性从平面向立体发展,最终形成 C_{60} 的重要途径。

(2) 反应产物具有一定的选择性。所检测的产物都是全氯代芳烃,并从反应母液色质联

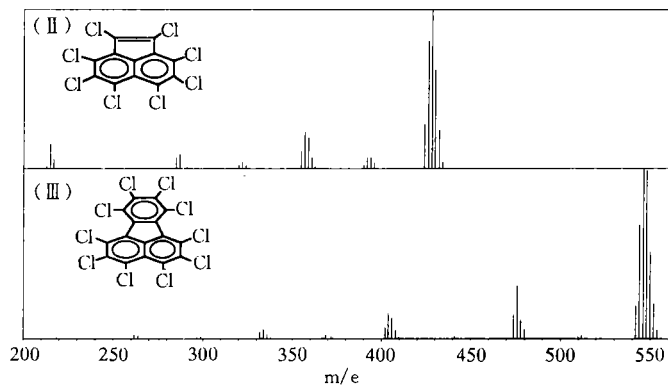


图 2 全氯代萘烯与全氯代苯并萘烯的电子轰击质谱

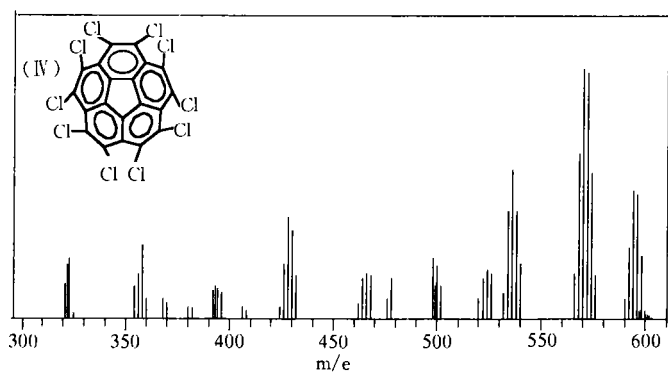
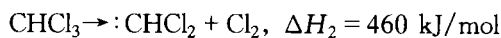
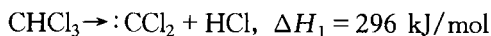


图 3 全氯代碗烯的电子轰击质谱(高质量部分)

用谱图中发现有四氯乙烯,而无六氯乙烷的谱峰出现,说明氯仿在电弧反应开始阶段,首先失去 HCl 形成二氯卡宾($:\text{CCl}_2$),然后再进行聚合反应. 由键能数据^[6]:



$\Delta H_1 < \Delta H_2$, 也说明应以二氯卡宾为反应中间体.

(3) 反应产物都具有稳定的结构. 所制备的 C_nCl_m 的 n 与 m 都是偶数. 如果稠环碳氢(氯)化合物具有芳香性的话,应当满足: $(n - m + 2)/2 = \text{环数}$. 由此可以肯定实验所制备的产物都是芳香性的. 从产物的结构还可以看出产物中的芳环倾向于堆积在一起,全氯代碗烯中的碳原子已不在一个平面上. 这样的聚合方式正是我们所期望的.

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号: 29501002)资助项目.

参 考 文 献

- 1 Kratschmer W, Lamb L D, Fostiropoulos K, et al. Solid C_{60} : a new form of carbon. *Nature*, 1990, 347: 354
- 2 Grosser T, Hirsch A. Dicyanopolynes: formation of new rod-shaped molecules in a carbon plasma. *Angew Chem (Int Ed Engl)*, 1993, 32(9): 1 340
- 3 Mack W. Darstellung von perchloracenaphthen und perchloracenaphthylen. *Tetrahedron Letter*, 1966, 25: 2 875
- 4 Chava L, Tikva P, Israel A. Properties of carbon cluster ions, C_n^+ , formed by dissociative ionization. *Int J Mass Spect &*

【研究简报】

稀土与3,5,3'-三碘甲腺原氨酸的作用

高峰^① 牛春吉^{②*} 杨魁跃^② 倪嘉缙^②金天柱^③ 王瑞瑶^③ 王祥云^③

(①山东泰安师专化学系,泰安 271000;②中国科学院长春应用化学研究所稀土化学与物理开放实验室,长春 130022;

③北京大学稀土材料化学与应用国家重点实验室,北京 100871. *联系人)

关键词 稀土 3,5,3'-三碘甲腺原氨酸 配合物

随着科学技术的发展,稀土已广泛进入生态环境研究领域,尤其是由于稀土微肥的使用,使稀土还可通过食物链等渠道进入人体,因此,稀土的生物效应及其作用机理的研究已经成为急待解决的重大问题.

Haley^[1]首次报道了稀土元素对内分泌系统的影响,而后长时间内无进一步研究.近年来我国学者^{[2]~[4]}用细胞培养、动物实验以及电生理等多种手段研究了稀土对内分泌系统的影响,而其作用机制尚待探讨.甲状腺是人体重要分泌腺体,3,5,3'-三碘甲腺原氨酸(T_3)是甲状腺分泌的两种重要激素之一,在新陈代谢中起重要调解作用.此外, T_3 也是丘脑-垂体-甲状腺组成的调解-反馈系统中重要反馈递质.为探索稀土如何作用于这一调解-反馈系统,我们从分子水平上用pH电位法、 ^1H NMR和荧光光谱等方法研究了稀土与 T_3 的作用.

1 实验

所用试剂3,5,3'-三碘甲腺原氨酸[$\text{HOOC}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_2(\text{I})_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{I})_2-\text{OH}$]为美国

Sigma产品,经真空干燥后,准确称取配制新鲜溶液使用.用HCl溶解稀土氧化物(99.9%)制成氯化稀土溶液,标准氢氧化钠先配成浓溶液,经标定后准确稀释使用.其他试剂均为分析纯,水为新煮沸过的2次去离子水.

采用日本TOA-HM-20E型pH离子计(精度 ± 0.01 pH单位),美国Bruck ARX-400型核磁共振波谱仪,日立-850型荧光光谱仪.

测定方法为:在二甲基亚砷(DMSO):水=1:1(v/v)混合溶剂中,保持配体 T_3 浓度近于 $0.001 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$,用 $0.15 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaCl维持离子强度,水浴恒温 37°C ,电磁搅拌,高纯氮气保护,以微量可调取液器为滴定管,用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaOH(50% DMSO水溶液, $0.15 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaCl)滴定,测定 T_3 质子化常数.在上述条件下,保持稀土离子: T_3 =1:2(摩尔比),测

1) Ion Proc, 1989, 93: 154

2) Ballester M, Castaner J, et al. Synthesis, reaction and spectra of some fused polycyclic aromatic chlorocarbons, and related compounds. Anales de Quimica, 1980, 76: 168

3) 穆光照. 有机活性中间体. 福州:福建科学技术出版社,1988

(1996-09-05 收稿,1997-03-18 收修改稿)

1) 祝世功. 氯化镧的神经和内分泌效应及机理研究. 博士学位论文,白求恩医科大学,1996