

全碳分子 C₆₀ 及其研究进展

朱光美 胡汉杰

(国家自然科学基金会化学科学部)

[摘要] 本文综述了近几年 C₆₀ 研究在制备、结构和化学修饰等方面的主要进展。对国内开展 C₆₀ 研究提出了四条意见。

C₆₀ 分子是碳的一种新的同素异形体，是继金刚石、石墨之后新近发现的碳的第三种存在形式。由于 Smalley 在推想 C₆₀ 分子的结构时，受美国建筑师 Buckminster Fuller 设计的由五边形和六边形组成的圆拱顶的启示，就将 C₆₀ 命名为 Buckminsterfullerene，简称 Fullerene (图 1)，俗称巴基球。由于 C₆₀ 中有 30 个双键，外形酷似英式足球，故又称之为足球烯。

自 1985 年 Kroto 和 Smalley⁽¹⁾ 等制得 C₆₀ 并预言其结构以来，科学家对其产生了浓厚的研究兴趣。1990 年 Kratschmer⁽²⁾ 等发明了制备克量级的 C₆₀ 方法之后，随即在全世界范围内掀起了研究 C₆₀ 的热潮。1987 年开始我国已有小组在开展 C₆₀ 的制备和理论研究。1991 年以来，有越来越多的研究组相继开展了 C₆₀ 常量制备，各种衍生物的合成、物理化学性质和理论计算等方面的研究。1991 年国家自然科学基金会化学科学部资助了北京大学碳-60 研究组开展掺杂 C₆₀ 超导性等方面的研究，一年来取得了显著进展。1992 年将会有更多的研究组得到科学基金的资助。

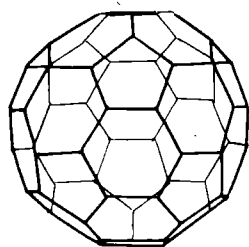


表 1 C₆₀ 的化学修饰及其化合物

化学反应	生成的化合物
氧化反应	C ₆₀ H ₃₆ C ₆₀ H ₁₈
羟基化反应	C ₆₀ -(OH) ₁₄
付氏反应	C ₆₀ -(H-C ₆ H ₅) _n
烷基化反应	C ₆₀ -(CH ₃) ₂₄
脱氢反应	$C_{60}H_{36} \xrightarrow{\text{脱 H}_2} C_{60}$
卤化反应	C ₆₀ F ₆₀ , C ₆₀ Cl ₂₄ , C ₆₀ Br ₂ C ₆₀ Br ₄
芳基化反应	(C ₆ H ₅ CH ₂) _n C ₆₀
烷基化反应	C ₆₀ -(C ₆ H ₁₃) ₂
胺化反应	$C_{60} \begin{matrix} \text{---NR} \\ \text{---H} \end{matrix}$
络合反应	{ [(C ₆ H ₅) ₃ P] ₂ · Pt } ₆ C ₆₀
掺杂法	A _n C ₆₀ A=K n=3, Cs Rb I 等, S _n x C ₆₀ n=3
注入法	C ₆₀ (x) x=金属元素, 放射性元素

表 2 C₆₀ 及其衍生物的应用前景

应用性能	化合物
超导性	Λ ₃ C ₆₀
半导体材料	某些元素取代 C ₆₀ 中碳原子
非线性光学材料	C ₆₀ 嵌入合适的材料
磁性材料	C ₆₀ 在低温下显示磁性, C ₆₀ (TDAE) _{0.68}
锂电池	C ₆₀ (Li)
分子器件	C ₆₀ (x) x=金属元素
抗癌药物	C ₆₀ (x) x=放射性元素
催化剂	金属元素取代 C ₆₀ 中 C 原子等
功能高分子	功能化的 C ₆₀ 引入高分子链
金钢石膜	硅片上镀 C ₇₀ 薄膜再金钢石化
高温润滑剂	C ₆₀ F ₆₀

一、C₆₀的制备方法

1984年E. A. Rohlfing用激光蒸发石墨,获得了 $n < 200$ 的C_n原子簇,但C₆₀的含量极微。1985年Kroto等用同样方法,靠控制实验条件,得到了C₆₀为主的C_n原子簇质谱图。1990年Kratschmer等用电阻加热石墨棒或用直流电弧法使石墨棒蒸发,成功地制得了克量级的比较纯的C₆₀和C₇₀的混合物,产率可达10—20%。后来,parker对直流电弧法作了改进,使以C₆₀为主的C₆₀和C₇₀的混合物的产率可达44%。1991年Howard⁽³⁾用苯火焰燃烧纯碳和含氩气的氧的混合物,从1000克纯碳中制得了3克C₆₀和C₇₀的混合物。通过改变实验条件,可制得不同比例的C₆₀和C₇₀的混合物。

目前,国内多数单位采用直流电弧法生成C₆₀,即用二根光谱纯的石墨棒为电极,在氮气中放电产生碳烟。有的对实验装置有所创新,正在申请专利。用萃取法或升华法从碳烟中提取C₆₀和C₇₀混合物,再用液相色谱或高压液相色谱将其分开。

为获得更高的产率,有些实验室开展了C₆₀的生成机理,优化电弧电极材料、电极电压、电流强度、等离子体气氛以及介质氮气压力和流速等实验条件。

二、C₆₀分子的结构研究

Smalley设想C₆₀是由60个碳原子组成的笼状球形结构。C₆₀是由12个五边形和20个六边形组成的球形32面体,每个五边形只与六边形相邻。每个碳原子以SP²杂化轨道与相邻的三个碳原子结合成三个等同的σ键,剩余的一个P轨道在球面形成共轭π键。

理论计算⁽⁴⁾证明,C₆₀中含有60个碳原子,12个五边形,20个六边形。通过对C₆₀分子异构体的几何构型优化和组态相互作用计算,证明只有I_h对称性的球形结构中没有二个五边形相邻,12个五边形都相互远离,总能量最低,因此最稳定。这与Smalley的设想是一致的。

封继康⁽⁴⁾等用INDO/2方法对C₆₀进行几何模型优化,输入一个等键长,优化结果得到两种键长,即R_{5.6}=1.4507 Å(五元环和六元环之间的键长);R_{6.6}=1.3979 Å(六元环之间的键长)。相应的两种键序为R_{5.6}=1.1356, R_{6.6}=1.4385。这说明C₆₀分子中存在长短键,R_{6.6}更接近双键。C₆₀中共有30个R_{6.6}键,60个R_{5.6}键。根据唐敦庆等给出的碳原子簇的结构规则,计算得出C₆₀中具有120个成键轨道,120个反键轨道。240个价电子正好填满120个成键轨道,从而构成了稳定的闭壳层组态。

红外光谱⁽²⁾和拉曼光谱⁽⁵⁾证明C₆₀为空心球结构。¹³C NMR谱⁽⁶⁾只有一条化学位移为142.5PPM的谱线,证明C₆₀中每一个原子都是等价的,对称性为I_h。

1991年Hawkins⁽⁷⁾等发表了C₆₀的晶体结构的X射线衍射照片,证实了C₆₀的球形结构。X射线衍射研究⁽⁸⁾证明在高温时C₆₀分子为面心立方结构(fcc),空间群为Fm₃,点阵常数a₀=14.17±0.01 Å(300°K)。低温时为简单立方结构(SC),空间群为Pa₃,点阵常数a₀=14.04±0.01 Å(5°K)。相变温度为249±1°K。NMR⁽¹¹⁾实验证明,C₆₀分子高温时以10⁹/秒的速度作无规转动。随着温度降低转速相应减小,当温度降到249°K以下时,C₆₀分子的转速从无序变为有序,从而导致结构相变。

STM⁽¹²⁾和AFM研究表明C₆₀分子具有密排结构,并观察到C₆₀分子球面上的环状结构。

三、C₆₀的化学修饰及其应用前景

近二年的研究表明,人们可以利用C₆₀的独特结构和性质,对其进行化学修饰,从而合成千万种化合物(表1),并发现C₆₀及其一些化合物具有诱人的应用前景(表2)。

1. C₆₀的外修饰

所谓外修饰是指利用C₆₀分子易接受电子,又易给出电子的性质,通过化学反应合成各种化合物。

掺杂C₆₀研究:1991年Hebard⁽⁹⁾等首先发现掺杂K₃C₆₀具有超导性,超导起始转变温度T_c=18°K。不久又合成出Rb₃C₆₀,T_c=29°K。日本于同年7月报导Cs₂RbC₆₀,T_c=33°K。这些研究结果打破了有机超导体的T_c长期停留在12.8°k的记录,从而使有机超导体的研究进入高温超导的行列。目前最新的成就是RbTi₂C₆₀的合成,T_c=48°k。有人从理论计算提出掺杂C₅₄₀,有可能成为室温超导体。理论研究表明,A_xC₆₀(A=K,Rb,0<x≤6)中有三个稳定相:A₃C₆₀(fee)、A₄C₆₀(bct)和A₆C₆₀(bcc)。在A₃C₆₀中导带是半满填充,故具有超导性。在A₆C₆₀中导带是全满填充,故呈绝缘性。

北京大学1991年7月合成出K₃C₆₀和Rb₃C₆₀,超导起始转变温度T_c分别为18°K或30°K。他们还开展了非碱金属掺杂C₆₀超导体的研究,并取得了可喜进展。同时也在开展有关C₆₀超导电性的微观理论和实验研究。吉林大学、苏州大学有人在做量子化学计算研究。

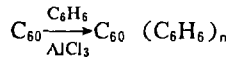
各种化学反应:^(10,11)

化学家们研究发现,C₆₀可以参与许多类型的化学反应,从而合成出各式各样的化合物。

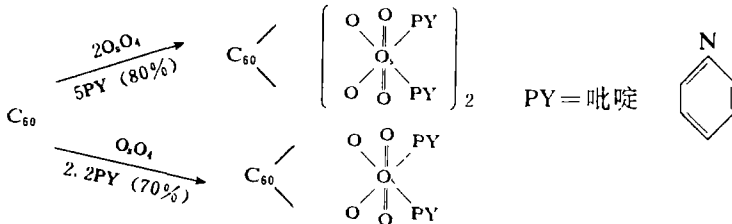
• 氧化还原反应: C₆₀在Li、液氨和正丁醇的溶液中进行Birch反应,生成C₆₀H₃₆。经核磁、红外和质谱分析证明还原了C₆₀中的18个双键,碳的骨架没有改变。C₆₀H₃₆在甲苯中与DDQ进行回流脱氢变成C₆₀。

• 氟化反应: C₆₀在高温下被分步氟化生成C₆₀F₆、C₆₀F₁₂和C₆₀F₆₀。C₆₀F₆₀为白色粉末,保持球形。可做为高温润滑剂。有人称C₆₀F₆₀可做为“分子滚球”将在高技术领域得到广泛应用。在高温下,C₆₀也可以进行氯化反应和溴化反应,分别生成C₆₀Cl₂₄、C₆₀Br₂或C₆₀Br₄。这些生成物可以进一步与别的元素或化合物进行反应,从而可以有目的地合成出有应用前景的物质。

• 付氏反应: C₆₀在AlCl₃存在的苯溶液里反应生成多苯C₆₀,即



• 络合反应: C₆₀ⁿ⁻或C₆₀ⁿ⁺可与无机或有机配体络合生成C₆₀的络合物。如:



二种生物在真空中加热可分解成C₆₀和O₂O₄。

C₆₀+Pt [P (C₆H₅)₂]₂ = { [(C₆H₅)₃P]₂Pt }₆ · C₆₀, 其中6个Pt直接与C₆₀连接。

在上述三个生成物中C₆₀的骨架保持不变。

·“膨胀”反应:在上面介绍的反应中,C₆₀在生成物中保持笼形结构不变。当C₆₀在甲苯里与二苯基重氮甲烷反应时,由于中间产物环丙烷环的不稳定性,在生成的加合物中C₆₀上增加一个碳原子,成为C₆₁。如增加二苯基重氮甲烷的比例,可得到C₆₂、C₆₃、…、C₆₆。

2. C₆₀分子的内修饰

控制C₆₀的生成条件或用离子注入技术,可将单个金属离子置入直径为7.1 Å的C₆₀的笼内。据报导目前已成功地将K, Na, Cs, La, Ca, Ba, Sr, U等置入C₆₀的笼内。由于笼内的金属离子不同,所形成的包合物的电化学性质、氧化还原性质等也不相同。有报导称,如将Li注入C₆₀笼中,则可用C₆₀〈Li〉做成能抗大气腐蚀的高效锂电池。如能将放射性元素置入C₆₀中,可制成治疗癌症的新型药物。也有人设想用这种方法研制分子器件。

3. 其他功能化修饰

用其他元素取代C₆₀中的碳原子,可制成半导体化合物。用金属元素取代C₆₀中的碳原子或将原子团加到C₆₀上,从而制成新一代催化剂。也有人试图将C₆₀功能化后引入高分子主链或侧链,制成新型功能高分子材料。

四、对国内开展C₆₀研究的几点意见

1. C₆₀是一个具有广泛发展前景的全新的化学研究领域。它刚刚被人们所探识,一切都还处于萌芽状态。因此,所有涉足这一陌生领域的人们,都应树立长期作战的思想,切不可急于求成。前景是美妙的,难关也是会有的。如C₆₀是个不易溶解的固体,只能微溶于为数不多的有机溶剂,这些溶剂又都参与化学反应,这不仅给合成工作带来困难,而且反应生成物的分离提纯也是一个难题。

2. 吸取以往的教训,克服二种倾向。一是不能一哄而起,遇到困难又都纷纷而下。二是不要什么都想搞,凡是文献报导的热点都占上,结果只能是跟踪,难以形成自己的特色。各研究组要根据自己的基础,从理论、制备、修饰、物化性质和应用等方面,选择能发挥自己特长的课题,深入研究,形成特色。要敢于创新,只有创新才能占领科学的高峰。国家自然科学基金会要利用经济杠杆进行有效的引导和支持,要特别注意支持和保护创新性强的研究工作。一些多学科的综合院所,要对本单位的研究工作进行组织协调。

3. 不要局限于C₆₀, C₇₀也很值得研究。最近,浙江大学C₆₀科研组在制备和分离出C₆₀、C₇₀的基础上,在镀上C₇₀膜的硅片衬底上成功地生长出金刚石膜。同时,还应注意硼硅等高幻数分子的研究工作。金属碳原子簇Ti₈C₁₂有独特结构和性质应引起国内科学家的关注。

4. 要有人开展高碳数原子簇的合成和化学修饰等工作。C₅₄₀掺杂后将具有室温超导电性,这一巨大的应用前景必将驱使各国科学家为此献身。我国的化学家和物理学家也应及早动手。

另外, C₁₂₀、C₁₈₀、…,凡是碳原子数是60的倍数时,都具有I_h对称性和稳定的电子构型,都很有研究的必要。郑兰荪等1990年报导在自制的激光离子源飞行时间质谱计上,观察到了和C₆₀信号同样强的C₁₈₀。在C₁₈₀中,12个五边形被80个六边形分离得更远,“球面”的曲率更小,所以比C₆₀更稳定。

参 考 文 献

[1] H. W. Kroto, R. E. Smalley, Nature 318 (1985) 162.

- [2] W. Kratschmer et al., Nature 347 (1990) 354.
 [3] J. P. Howard et al., Nature 352 (1991) 139.
 [4] 封继康等 化学研究与应用 3-3 (1991) 32.
 [5] D. S. Bethune et al., Chem. Phys. Lett., 174 (1990) 219.
 [6] H. W. Kroto et al., Chem Rev., 91 (1991) 1213.
 [7] J. M. Hawkins et al., Science 252 (1991) 312.
 [8] P. A. Heiney et al., Phys. Rev. Lett., 66 (1991) 2911.
 [9] A. F. Hebard et al., Nature 350 (1991) 600.
 [10] 顾镇南《大学化学》第七卷第二期 (1992).
 [11] 浙江大学《科技信息》1992 第 8 期.
 [12] 李文莹等 化学学报 48 (1990) 1216.

A NEW KIND MOLECULAR FULLERENE C₆₀ AND THE RESEARCH PROGRESS ABOUT IT

Zhu Guangmei Hu Hanjie

(Department of Chemical Science, National Natural Science Foundation of China)

Abstract

The main research progresses during recently several years in preparation, structure and chemical-modification about fullerene C₆₀ have been reviewed, also some research suggestions about fullerene C₆₀ in China have been put forward.

1992 年度国家自然科学基金批准资助的前 20 所高等院校 (按经费)

金额单位: 万元

单 位 名 称	资 助		获 准 率	
	项 数	金 额	项 数 (%)	金 额 (%)
北京大学	89	523.84	46.60	43.29
清华大学	92	473.80	34.59	32.00
南京大学	71	355.50	39.89	38.30
浙江大学	56	301.30	30.11	29.74
复旦大学	59	289.20	38.06	34.82
华中理工大学	54	271.20	26.73	24.54
中国科技大学	53	258.45	31.55	30.11
北京医科大学	50	250.45	34.25	34.48
吉林大学	47	222.40	31.54	27.43
天津大学	46	221.40	31.51	28.73
武汉大学	41	199.10	26.28	25.93
南开大学	39	195.35	41.05	40.01
北京农业大学	34	191.20	40.48	42.79
大连理工大学	39	188.20	26.35	22.85
上海第二医科大学	40	182.70	30.08	29.30
中国人民解放军第四军医大学	33	172.70	22.15	20.12
上海医科大学	35	161.40	25.36	26.09
兰州大学	31	160.10	35.63	37.63
北京科技大学	27	153.90	24.55	30.62
西北工业大学	28	149.40	19.86	19.52

(不含重点项目经费)

(综合计划局信息统计处供稿)