

球壳烯的性质及其化学修饰

秦 伟 孙诗明 李福绵

(北京大学化学系)

[摘要] 球壳烯是以碳-60及碳-70为代表的空心笼形结构多面体原子簇,是继金刚石及石墨之后发现的第三个有规碳同素异构晶体,特别是碳-60高度对称的球形三维共轭体系表现出有别于平面稠环化合物的芳香性。特殊的分子结构使其兼备给、受电子体的性质,因而可以通过一些化学反应进行化学修饰,并可以与电子受、给体形成复合物,表现出诸如超导性、强磁性等可贵性质。

金刚石和石墨是稳定存在于自然界中的两种有规碳同素异构体。1985年, Kroto 等人^[1]利用飞行质谱证实了第三种有规碳同素异构体——空心球形碳簇分子的存在。随后用较简便的方法制备和分离出碳-60及碳-70原子簇^[2]。球壳烯的发现轰动了物理、化学和材料科学等领域,仅1991年发表的有关论文数目就达350余篇。美国《科学》杂志为了标志其世界性的研究盛况和在科技上的巨大潜力,评选碳-60为“91年年度分子”。本文拟就球壳烯的物理性质及化学修饰作一简要介绍与评述。

一、结构与命名

球壳烯是由不同数目的碳原子组成的、具有封闭中空的稠环芳香碳素体。它是碳原子数

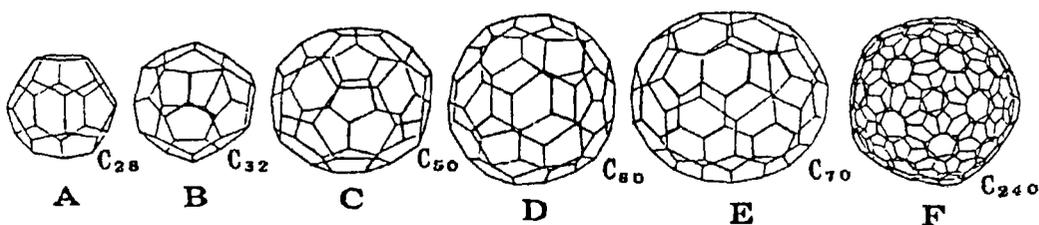


图1 球壳烯碳素多面体原子簇结构

目为24至84甚至可以高达600^[3](图1)的有规碳素多面体原子簇家族。此家族被称为富勒烯、球烯或球壳烯。我们认为将它叫作球壳烯比较合理,可以形象地说明此碳簇分子是双键分布在球壳表面上而中空的结构。如果用IUPAC标准进行命名其名称将十分繁琐^[4]。简单地用“碳”后面加上某一数字来表示具体碳簇体,如碳-60、碳-70分别代表分子中含有60及70个碳原子的有规碳簇体。

本文于1992年12月4日收到

二、碳-60的物理性质

人们动用了最先进、最精密的仪器和手段对碳-60及碳-70进行了较全面的表征^[5],对其物理性质有了比较全面的了解。表1列出了碳-60的基本物理常数。

表1 碳-60的物理常数

密度 g/cm ³	电导率 (室温) s/cm	熔点 C	转化热 kJ/mol	升华热 kJ/mol
1.729 (5K 计算)	<10 ⁻⁵	>700	4.83 (249K)	9.58±0.31

已经确定碳-60是由12个五边形及20个六边形构成的全对称平截20面体,分子的直径约为7.1Å,相邻两分子球间的距离约为10.0Å。它的晶体以249K为分界点具有两种基本晶型(表2)。

表2 碳-60的晶体结构

晶型	空间群; Z	晶格常数 a
单纯立方晶系 (<249K)	Pa3; Z=4	a=1.4041nm (5K)
面心立方晶系 (>249K)	Fm3; Z=4	a=1.417±0.01nm (300K)

碳-60的超芳香性决定了它兼备给、受电子的双重性质(表3),因此碳-60分子尽管没有边缘价键及其它原子,还是具有与其它化合物相互作用、相互反应的可能性。另外,人们对碳-60的波谱性质做了较全面的研究(表4)。

表3 碳-60的电化学性质

离子化能 (eV)	电子亲和能 (eV)	氧化电位 (E _{0.5} Vs NHE) 玻璃状碳电极, CH ₂ Cl ₂ (n-Bu ₄ N) BF ₄ (V)	还原电位 (E _{0.5} Vs SCE) 铂电极, CH ₂ Cl ₂ (n-Bu ₄ N) BF ₄ (V)
7.61±0.02	2.65±0.02	>1.5	-0.44, -0.82, -1.25

表4 碳-60的波谱性质

¹³ C-NMR (C ₆ D ₆ 溶液)	δ=143.27ppm
IR (KBr 压片)cm ⁻¹	527.4; 576.4; 1182.4; 1428.6
IR (气相,850°C)cm ⁻¹	527.1; 570.3; 1169.1; 1406.9
喇曼光谱(薄膜)cm ⁻¹	273(S); 437(M); 496(S); 710(M); 774(M); 1099(W); 1250(W); 1428(M); 1470(VS); 1575(M)
UV-Vis nm	211(5.17); 227(sh,4.91); 256(5.24); 328(4.71); (己烷溶液,括弧内为 logε)
	390(3.52); 403(3.48); 492(sh,2.72); 540(2.85); 568(2.78); 590(2.86); 598(2.87); 620(2.60)
荧光光谱(甲苯溶液,室温)nm	未观测到
(薄膜,20K)	706.7(主); 787.4; 877(肩峰)

三、球壳烯的化学修饰

1. 碳-60 的加氢反应

碳-60 在液氨及第三醇中能同金属锂进行 Birch 加氢还原反应^[6]，分子中的 18 个双键被还原而转变成灰白色的 C₆₀H₃₆，由于只能还原共轭双键，加上 36 个氢之后碳-60 中每个五元环上余下一个双键彼此不能共轭，不能再进一步加氢还原（图 2）。

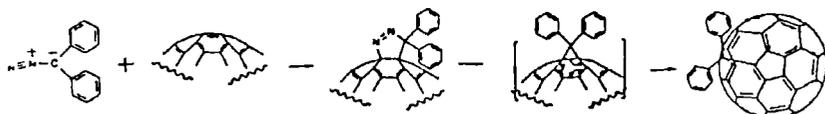
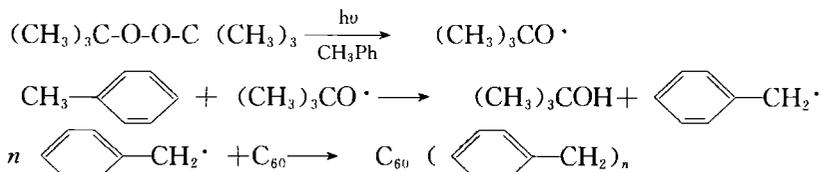


图 2

2. 碳-60 的自由基加成反应

紫外光照射碳-60 与过氧化叔丁基的甲苯溶液^[7]，可以得到苄基与碳-60 加成的化合物 C₆₀R_n (R=C₆H₅CH₂-; n=1-15)。反应是按下述历程时行的：



顺磁共振对加成物自由基的研究表明，由于烯丙基自由基及五元环自由基形成稳定的共轭体系，因此 R₃C₆₀ 及 R₅C₆₀ 自由基可以在 50 C 以上稳定存在。

3. 骨架增殖反应^[8]

碳-60 与二苯基重氮甲烷的甲苯溶液经过图 3 所示意的过程，在室温下反应一小时，可得到一个碳原子插入到碳-60 的球壳表面结构中的化合物，即碳-61。如果改变二苯基重氮甲烷与碳-60 的比例，同样可以得到碳-62、碳-63、碳-64、碳-65、碳-66。由于反应使球壳表面碳原子数增加，因此称之为“膨胀反应”。

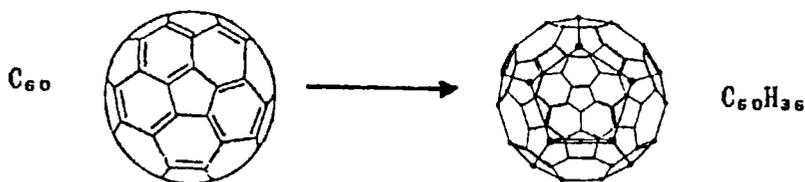
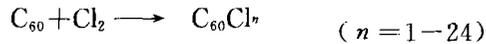


图 3 碳-60 的膨胀反应过程

4. 卤化反应

Olah 等^[9]用氯气与球壳烯在较高温度 (>250 C) 下反应, 平均有 24 个氯原子加到碳-60 分子上



碳-60 直接与溴反应, 得到分子中含有 6, 8 或 24 个溴的碳-60 溴化物^[10]



在比较苛刻的条件下, 碳-60 可以与氟气进行加成反应形成球形的 $\text{C}_{60}\text{F}_{60}$ ^[11]。

5. 碳-60 的羟基化及氨基化反应

通过球壳烯的羟基化及氨基化, 使碳-60 引入到高分子主链或侧链上^[5]成为可能。伯胺与仲胺作为亲核试剂与碳-60 中的双键按单电子转移过程进行反应 (图 4)^[12], 通过氨基化反应可以得到碳-60 的水溶性衍生物。

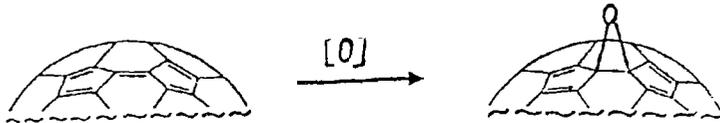
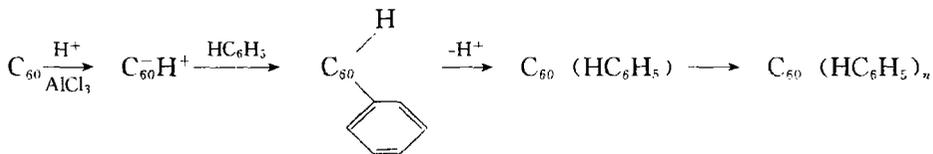


图 4 单电子转移加成反应过程

6. 付氏反应

Olah 等^[9]用较强的典型付氏反应催化剂 AlCl_3 催化球壳烯或其氯化物, 在苯或甲苯中反应得到多苯代或多甲苯代球壳烯。反应历程如下:



在 AlCl_3 的催化下, 碳-60/碳-70 可以与溶解在 CS_2 中的线性聚苯乙烯进行付氏反应, 形成以碳-60、碳-70 为交联剂的网状聚苯乙烯。

7. 烷基化及烷氧基化反应

碳-60 在超酸如氟硫酸、五氟化锑的作用下, 可以不破坏骨架而被氧化成自由基阳离子, 进而可以与亲核试剂如甲醇、正丁醇以及苯进行加成反应, 得到对称的二、四、六个基团的加成物。

碳-60 与叔丁氧基钾在四氢呋喃中 130 C 条件下反应 24 小时, 得到水溶性褐色碳-60 衍生物, 在相同条件下用叔丁醇及金属钾与碳-60 反应, 则产物在水中的溶解性很小。其它醇与碳-60 的反应得到类似结果。

Olah^[13]、Wood^[14]等将碳-60/碳-70 与金属锂置于四氢呋喃中得到了球壳烯负离子, 然后

与碘甲烷反应得到了多达 24 个甲基取代的球壳烯衍生物。

8. 球壳烯的氧化反应

利用电化学氧化^[15]和紫外光照射^[16]分别得到了 $C_{60}O_n$ ($n=1-4$)。若在体系中加入二苯基乙二酮，在提高 $C_{60}O$ 收率的同时加快 C_{60} 的氧化速度。结果表明， C_{60} 氧化后得到的产物为一个氧原子与 C_{60} 分子表面上的两个碳相连的环氧化物 (图 5)。

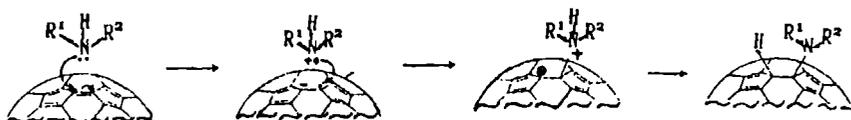


图 5 球壳烯的氧化反应

9. 球壳烯同金属化合物及有机金属配体的络合

具有选择性氧化双键的四氧化锇在 4-叔丁基吡啶存在下可以与 C_{60}/C_{70} 反应形成 2 : 1 加合物^[17]。四氧化锇的加成制约了 C_{60} 球体的旋转，从而使 C_{60} 的晶体结构测定成为可能。Fagan 等^[18]将 $[(C_6H_5)_3P]_2Pt(\eta^2-C_2H_4)$ 与 C_{60} 溶解于甲苯中，先形成鲜绿色溶液进而得到黑色沉淀。空间位阻及 C_{60} 分子的电子结构决定了这种加合物中 $[(C_6H_5)_3P]_2Pt$ 基团最多为六个，说明 C_{60} 的某些反应具有典型的定位效应。

10. 球壳内包含有金属的球壳烯

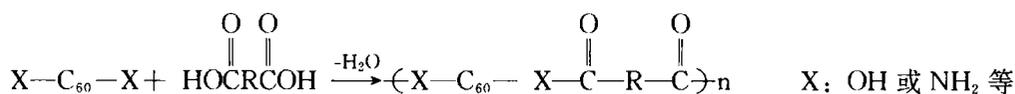
犹如杯芳烃中可以装入其它分子或原子一样^[19]，球壳烯类分子内部也可以放入其它分子或原子。Smalley 等^[20]使用氧化镧与碳混合制成碳棒以电弧法所得烟炱，经甲苯抽提，得到包含有金属镧离子的球壳烯。一般用符号 @ 表示包纳于球壳内之意，即用 $La@C_{60}$ 、 $La@C_{32}$ 等来表示。另外，已制得了 C_{60} 球壳内包纳有钾、钙、锶及钡等金属原子的化合物^[4]，这一类化合物统称为掺杂球 (Dopy ball)。

四、球壳烯的高分子化及材料化

球壳烯及其衍生物的超导性、软磁性及光学三阶非线性，都是作为新材料所渴望得到的性能。如果将球壳烯引入到高分子或高分子共混，可以得到新型功能高分子材料。探索球壳烯高分子化的规律是迈向材料化的重要一步。

1. 高分子主链中引入球壳烯

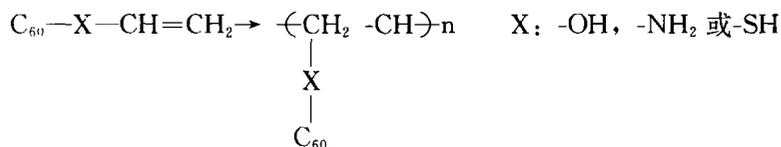
在球壳烯表面引入一定数目的诸如： $-OH$ 、 $-NH_2$ 或 $-COOH$ 等可供进一步反应的功能团，可以通过聚合得到主链上含有球壳烯的高分子。



Loy 等^[21]由 1, 1, 4, 4, -二乙撑二苯热裂解产生的对位二甲苯基与 C_{60} 进行共聚反应，也得到了主链上含有 C_{60} 的高聚物。

2. 高分子侧链上引入球壳烯

如果用具有端双键的小分子对球壳烯进行化学修饰,可以得到含有能聚合双键的球壳烯衍生物。进一步聚合反应则可以得到侧链上含有球壳烯的高分子。



3. 球壳烯与高分子共混

共混可以分为球壳烯及其衍生物与一般高分子共混、含球壳烯高分子与一般高分子共混两大类。对前者来说,球壳烯或其衍生物在一般高分子基质中溶解的好坏是关键所在;对后者而言,关键在于含球壳烯功能基团高分子与一般高分子是否混溶。

球壳烯的材料化工作刚刚起步,这一工作也是高分子研究有待开发的新领域。

五、结束语

作为基础理论研究,我国从1991年下半年就开始了球壳烯的研究工作。关于碳-60、碳-70分子结构及其物理性质已经研究得淋漓尽致。研究球壳烯的化学修饰及其衍生物的分离、表征已势在必行,以便为球壳烯在催化化学、药物化学及材料学等方面的应用做充分的准备。由于球壳烯的表面反应点很多,其反应产物十分复杂,如何控制及分离纯化反应产物,将成为球壳烯化学修饰研究的难点。

参考文献

- [1] Kroto, H. W. et al., C_{60} : Buckminsterfullerene, *Nature* (London), **318** (1985), 162.
- [2] Kraetschmer, W. et al., Solid C_{60} : a New Form of Carbon, *Nature* (London), **347** (1990), 354.
- [3] S6, H. Y. et al., First Observation of Carbon Aggregate Ions $>\text{C}_{600}$ by Laser Desorption Fourier Transform Mass Spectrometry, *J. phys. Chem.*, **93** (1989), 1184.
- [4] Kroto, H. W. et al., C_{60} : Buckminsterfullerene, *Chem. Rev.*, **91** (1991), 1213.
- [5] 李福绵, 球壳烯的化学修饰, *高分子通报*, 2 (1992), 73
- [6] Kaiser, E. M., A Comparison of Methods Using Lithium/Amine and Birch Reduction Systems, *Synthesis*, Aug. (1972), 391
- [7] Krusic, P. J. et al., Radical Reactions of C_{60} , *Science*, **254** (1991), 1183
- [8] Suzuki, T. et al., Synthesis of Diphenyl Fullerenoids C_{61} to C_{66} , *Science*, **254** (1991), 1186.
- [9] Olah, G. A. et al., Chlorination and Bromination of Fullerenes, *J. Am. Chem. Soc.*, **113** (1991), 9385.
- [10] Birkett, P. R. et al., Preparation and Characterization of C_{60}Br_6 and C_{60}Br_8 , *Nature*, **357** (1992), 11.
- [11] Holloway, J. H. et al., Fluorination of Buckminsterfullerene, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1991), 966.
- [12] Ciufolini, M. A., バックミンスターフラーレンとその同族体の有機化学, *現代化学, Chemistry Today*, **4**, **253** (1992), 12.
- [13] Bausch, J. W. et al., Diamagnetic Polyanions of the C_{60} and C_{70} Fullerenes, *J. Am. Chem. Soc.*, **113** (1991), 3205.
- [14] Wood, J. M. et al., Oxygen and Methylene Adducts of C_{60} and C_{70} , *J. Am. Chem. Soc.*, **113** (1991), 5907.

- [15] Kalsbeck, W. A. et al., Polyoxygen Adducts and Fragmentation of the C_{60} Framework, *J. Electronal Chem. & Interfacial Electronal Chem.* **314** (1991), 365.
- [16] Creegan, K. M. et al., Synthesis and Characterization of $C_{60}O$, the First Fullerene Epoxide, *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992), 1103.
- [17] Hawkins, J. M. et al., Organic Chemistry of C_{60} : Chromatography and Osmylation, *J. Org. Chem.*, **55** (1990), 6250.
- [18] Fegan, P. J. et al., The Chemical Nature of Buckminsterfullerene and the Characterization of a Platinum Derivative, *Science*, **252** (1991), 1160.
- [19] 张丕明, 郭芳, 黄志镛, 杯芳烃的研究, *化学学报*, **47** (1989), 731.
- [20] Chai, Y. et al., Fullerene with Metals Inside, *J. Phys. Chem.*, **95** (1991), 7564.
- [21] Loy, D. A., Synthesis of C_{60} -p-Xylylene Copolymer, *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992), 3977.

THE PROPERTY AND CHEMICAL MODIFICATION OF FULLERENES

Qin Wei Sun Shiming Li Fumian

(Department of Chemistry, Peking University)

Abstract

Fullerenes is the third form of carbon allotrope represented by C_{60} and C_{70} . The molecule of C_{60} is in a shape of a highly symmetrical sphere which is different from the plane aromatic compound. Special structure of C_{60} makes it have both properties of acceptor and donor, so it can be modified by chemical reaction and can form charge transfer complexes with other organic compounds. The physical property and chemical modification of fullerenes are reviewed in this paper with 23 references.

《1994 年度国家自然科学基金项目指南》征订工作已经开始

1994 年度的《项目指南》贯彻“控制规模、提高强度、拉开档次、支持创新”的原则,以学科发展战略研究为依据,介绍了1994 年度数理科学、化学科学、生命科学、地球科学、材料与工程科学、信息科学和管理科学等学部(组)重新修订过的自由申请项目的资助范围、鼓励研究领域,以及所辖学科拟资助的项目项数。列出了各学部(组)1994 年度将受理申请的34 项重点项目,公布了高技术新概念、新构思探索课题(一)及国家自然科学基金国际合作交流办法、历年实施情况与1994 年度将实施项目的总体安排。

《1994 年度国家自然科学基金项目指南》定价10.00 元。由北京大学出版社出版,基金委员会机关服务中心发行,预计于今年12 月中旬与读者见面。12 月25 日后在委内开始零售。

联系人:关志民,电话:2016655-2094(机关大楼107 房间),地址:北京市海淀区花园北路35 号东门(邮政编码100083),开户行:工商银行北京北太平庄分理处,帐号:144502-60。需要邮寄者,另加15%包装邮运快件费。

(政策处 供稿)