

中国富勒烯的研究进展

Researches on Fullerene in China

肖 瑜

Xiao Yu

(桂林工学院资源与环境工程系 桂林市建干路 12号 541004)

(Dept. of Resource and Environmental Engineering, Guilin Institute of Technology, 12 Jianganlu, Guilin, Guangxi, 541004, China)

摘要 阐述富勒烯的制备和分离、理论计算、化学修饰以及富勒烯在电、磁、光材料和生物中的应用等方面的研究现状,并展望富勒烯及富勒烯衍生物的应用前景。

关键词 富勒烯 化学修饰 材料性能

中图分类号 TQ127.11

Abstract The preparation and separation, theoretical calculation, chemical modification of fullerene are described. The researches of fullerene on the electron, magnetism, light and biology are outlined. The application of fullerene and its ramifications are expected.

Key words fullerene, chemical modification, material function

1985年 C_{60} 的发现是人类对碳认识的新阶段。富勒烯是由碳原子形成的一系列笼形单质分子的总称,它是碳单质的第三种稳定的存在形式,而 C_{60} 是富勒烯系列全碳分子的代表, C_{60} 的发现使我们了解到一个全新的碳世界。在 C_{60} 被发现的短短 10多年来,富勒烯已广泛地影响到机械学、电子学、光学、磁学、化学、医学、材料科学和生物工程学等各个领域,极大地丰富和提高了科学理论,同时也在催化工程、磁性材料、医学和生物工程、精细化工、微型半导体器件及传感器方面显示出巨大的应用前景^[1]。

在过去的 10多年来,特别是 1990年 Kratschmer^[2]用电弧法宏观合成富勒烯及 1991年 Iijima^[3]发现纳米碳管以来,富勒烯的研究迅速发展并取得重要成果。中国是富勒烯研究起步较早的国家之一,但在这 10多年中也取得了丰富的成果。

1 富勒烯的合成和分离

自从 1990年 Kratschmer^[2]等人发明用电弧法大量合成 C_{60} 获得成功以来,人们发现许多生产富勒烯及碳纳米管的新方法^[4~12]。归纳起来主要有电弧法、催化法、微孔模板法、等离子体法、激光法、电解合成法、碳氢化合物燃烧法以及高温高压法提取金

属富勒烯。目前仍以电弧法为最有效、成本最低的方法。此外,催化法生产的碳纳米管可达 $50\mu\text{m}$ ^[5,7,13,14]。据报道,中国的纳米碳管长达 1.3mm ^[15]。在中国主要有中国科学院化学研究所、北京大学、中国科学院物理研究所、浙江大学、复旦大学、南京大学等开展了 C_{60} 团簇的合成和相关的研究,并获得一些实质性的进展,例如在 C_{60} 单晶的培养, C_{60} 、 C_{70} 的光学性质和磁学性质,碳纳米管的合成及生长机理等^[16]。吉林大学开展富勒烯的理论研究以及利用 X光衍射,高分辨电子显微镜和 STM研究了 C_{60} 的结构等^[17],在国际上产生重要的影响。

北京大学首先建立重结晶法分离 C_{60} 和 C_{70} ,分离得到 C_{60} 纯度高达 99.9%, C_{70} 可达 98%以上,获得 2项发明专利^[18]。南京大学报道利用 C_{60} 、 C_{70} 及高碳富勒烯与 AlCl_3 的较大复合差异,快速分离出高纯 C_{60} 的方法^[19]。武汉大学在研究大量合成和分离 C_{60} 方面很有特色,最近几年生产了大量的 C_{60}/C_{70} 的混合物^[20]。

在富勒烯色谱分离纯化上,张宝等^[21]提出一种新方法,将活性炭用 CS_2 浸泡一段时间去活,并采用比甲苯溶解力更强的 CS_2 作淋洗剂,可增加分离量,得到克量级的 C_{60} 。李志良等^[22]提出以甲基苯环己烷作流动相, C_{60} 和 C_{70} 在二硝基苯氨基丙基 (DNAP) 固定相上的分离因子 α 可达 2.72, ZHA

等^[23]利用 1-甲基萘改性 PSDVB 树脂,获得柱容量较高的分离富勒烯的固定相。清华大学的查五一等^[24]利用 α -甲基萘对 [60]富勒烯溶解性非常好的特点对 [60]富勒烯-叔丁基杯 [8]芳烃包合物分离纯化 [60]富勒烯的方法进行改进, [60]富勒烯的纯度提高到 99.95%。

2 富勒烯的理论计算研究

自从 1985 年发现 C_{60} 以来,首先是理论化学家对 C_{60} 结构和稳定性进行了大量的研究工作。我国以唐敖庆教授为首的吉林大学理论化学研究所对碳笼型团簇进行一系列的理论研究^[25]。南开大学化学系对硅杂富勒烯进行系统的理论研究^[26],最早提出多面体碳笼团簇和多面体硼笼团簇几何上的共轭关系,对高碳原子簇所属点群进行了分析,特别是对高对称性的 Ih Oh Ta 群分子,利用其所属群的所有群元素,引入代表区和不可约表示矩阵投影算符方法,将体系的 H_uchel 近似下的 Hamilt on 算符进行彻底的约化,建立统一的简化计算方法,得到各类对称性碳笼烯的代表区原子分布结构的一般表达式,从而方便地计算出碳笼团簇的 π 电子结构。赵学庄等^[18]计算硅杂富勒烯的稳定结构、生成热、前沿轨道能级差、电离势、电子亲和能等。研究表明硅杂富勒烯能稳定存在(比已合成出的 $C_{58}X_2$ (X= B, N) 更稳定)。硅杂富勒烯容易被氧化,但难于被还原。

3 富勒烯的化学修饰

对富勒烯的化学修饰及其性质的研究是目前富勒烯化学研究最为活跃的领域之一。科学家们正致力于探索富勒烯各类衍生物结构和性质的依存关系,以期合成出具有特殊性能的富勒烯衍生物,如具有二阶非线性光学性的富勒烯^[27]、高温超导材料^[28]等,为富勒烯的实际开发应用奠定了基础。

富勒烯的化学修饰主要通过亲电和亲核加成反应而形成。在亲电加成反应^[29](图 1)中, C_{60} 在路易斯酸催化条件下,先生成质子化的 $C_{60}-H$, 然后对甲苯进行亲电取代反应,生成甲苯对 C_{60} 的加成物。

在亲核取代反应中,富勒烯可看作缺电子的路易斯酸,易与富电子的路易斯碱发生亲核取代反应。亲核试剂是进攻 C_{60} 分子的 6-6 环共用边双键,有时也会发生重排而得到插入 5-6 环共用边键的衍生物。可通过不同反应,用各种试剂对 C_{60} 进行化学修饰,得到各种类型的 C_{60} 的有机基团衍生物。最简单的加成产物就有开式结构及形成三元环、四元环、五元环、六元环等不同衍生物^[30]。主要涉及的反应为氢化反

应、氧化反应、光敏反应^[31]、卤化反应、自由基反应、环加成反应

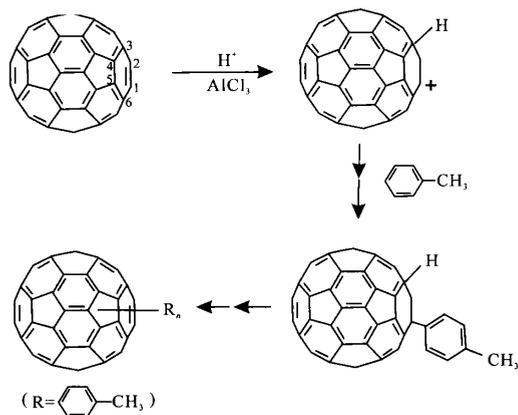


图 1 C_{60} 的亲电加成反应机理

Fig. 1 Electrophilic addition mechanism of C_{60}

北京大学化学系研究在光照条件下, C_{60} 与一些氨基酸反应生成单加成物和 C_{60} 与甘氨酸直接生成 C_{60} 氨基酸酯类衍生物,并研究其反应机理,包括键的开裂和形成等^[32]。南京大学对 C_{60} 、 C_{70} 的还原反应进行系统的研究,发现在酸性条件下,用化学还原生成富勒烯氢化物,但在碱性条件下,则生成富勒烯负离子,且发现 C_{60}^- 和 C_{70}^- 在无氧存在时,对水并不敏感^[33]。更有意义的是,在国际上首次发现无需控制还原剂的化学用量,只需改变溶剂,就能定量生成 C_{60} 离子的水溶液^[34]。1995 年复旦大学报道 C_{60}^{2-} 盐的反应,高选择性地合成了单加成的 C_{60} 苯基化合物^[35]。表明 C_{60} 负离子为 C_{60} 的化学修饰开辟了新的途径。通过金属有机反应合成 C_{60} 金属衍生物是合成 [60] 富勒烯有机衍生物和金属 [60] 富勒烯的有效方法,合成并测定了一系列过渡金属衍生物的结构。Chen 等^[36]在国际上较早采用液相反应法合成 C_{60} 碱金属盐,并将其与亲电试剂反应,高选择性地合成了 C_{60} 的有机衍生物。功能高分子材料的研究也有新的进展,LU 等^[37]将富勒烯与其它有机试剂反应,合成了富勒烯高分子材料,并对其进行改性,得到高度交联的高分子衍生物,这种衍生物具有良好的抗张强度、伸缩性、热稳定性和机械稳定性。Chen Y 等^[38]将有机金属试剂与高分子材料作用,得到富勒烯高分子材料。通过 10 多年来的科学研究,化学家们合成了一系列具有特殊用途的富勒烯化学修饰物。

4 富勒烯及其衍生物功能材料的性能及其在生物中的应用研究

富勒烯的对称性决定 C_{60} 本身有非线性光学性

质,作为一种新的化合物,研究其在电、磁、光等方面的应用是非常重要的。由于存在对称中心, C_{60} 本身没有二阶光学非线性,但可以对它进行化学修饰,打破其对称中心,二阶光学非线性即会诱导产生,如 $C_{60}(C\equiv CH)_2$ ^[27],再合成高聚物,则是很有希望的非线性光学材料。 C_{60} 的三阶非线性光学极化率在红外和可见光线区内为 $\times 10^{-13} \sim \times 10^{-12}$ esu,林阳辉等^[39]合成了铂、钨的 [60]富勒烯盐,测得它们的三阶非线性系数 $\chi^{(3)}$ 值都比 C_{60} 大,有的可提高一个数量级。表明通过合成 [60]富勒烯盐,有可能获得三阶非线性系数 $\chi^{(3)}$ 值比较大的光学材料,而 C_{60} 掺杂碱金属在一定条件下具有超导性。

1991年北京大学化学系和物理系在国内首次获得 K_3C_{60} 和 RbC_{60} 超导体,超导转变温度为 18K 和 28K,其超导相达 73%^[40],达到当时的国际先进水平。1993年他们成功的制备 K_3C_{60} 的外延超导膜,其 $T_c = 21K$, $J_c = 5 \times 10^4$ A/cm²^[41]。1994年后有关 C_{60} 超导的研究,国内外都处于更深入的艰难阶段。1999年 An-Yi-Zhong 等^[19]合成双炔的 $C_{60}C(C\equiv CR)_2$ [R=H, SiMe₃, Si(i-Pr)₃],这类化合物具有二阶非线性光学性质。1998年吉林大学任爱民等^[27]设计出 $C_{60}(C\equiv CH)_2$ 分子,通过理论计算发现 $C_{60}(C\equiv CH)_2$ 的二阶非线性光学系数 ($\beta^{(2)}(-2\omega, \omega, \omega)$ ($\omega = 1.064\mu m$)) = -2.14×10^{-29} esu) 比实验室已合成的 $C_{60}C(C\equiv CH)_2$ 的二阶非线性光学系数 ($\beta^{(2)}(-2\omega, \omega, \omega)$ ($\omega = 1.064\mu m$)) = -0.115×10^{-29} esu) 大约一个数量级。如能合成出来,并且制成聚合物,将是很有希望的非线性光学材料。而 C_{60} 的磁学性质实际上是从超导性开始的。中国科学院化学研究所用 C_{60} 的溴化物与四硫富勒烯组成的电荷转移复合物 $C_{60}TTE_xBy$ ($x = 1, 2; y = 2, 4, 6$) 及 C_{60} 与四烷基取代的四氮富勒烯化合物形成电荷转移复合物,均表现较高的铁磁转变温度,达到国际先进水平。Tutt 等^[42]最早研究 C_{60} 的光限幅性质,发现 C_{60} 在 532 nm 波长处具有良好的光限幅性能,并开展了光限幅器件的研究。林阳辉等^[43]合成一系列 C_{60} 的 Diels-Alder 加成物,发现其中的 [60]富勒烯 1,1'-联茚加合物的光限幅性能比 C_{60} 本身稍大,可以认为,通过化学修饰,提高富勒烯衍生物的光限幅是可行的。

富勒烯在生物中的应用主要是因为它的衍生物具有良好的生物活性^[44-50];具有细胞毒性^[46],能促使 DNA 的选择性分裂^[47];同时还具有抗病毒活性^[49]和药理学特性^[50]。直接将富勒烯和生物活性物质相连,研究其在生物学上的应用前景也十分诱人。但由于富勒烯是疏水性的,无法与人体内“靶分子”

作用,使得它们在生物化学领域中的研究和应用受到很大的限制。近年来,研究合成水溶性富勒烯衍生物方面的突破和成功^[51],大大加速和拓宽了 C_{60} 衍生物在生物方面的应用。

另外, C_{60} 和碳纳米管在充电电池和锂电池的电极材料上有望获得应用。富勒烯有望在镍金属氢电池中作为电极材料。由于 C_{60} 有 30 个双键,在一定条件下可以可逆地氢化脱氢,在有催化剂存在时,有望作为新的储氢材料。此外, C_{60} 可以发展成低大气压下的氧气存储剂,用于医学和军事。

5 展望

富勒烯及富勒烯衍生物与碳纳米管由于其独特的结构和化学、物理性质,对化学、物理、材料科学、生物、药物活性都产生深远的影响。如果在生物环境即水溶液环境中的溶解度得到根本解决,富勒烯衍生物在生物、药物领域的应用将更为广阔。富勒烯衍生物在应用方面已显示出诱人的前景,它必将进入我们生活中的许多领域。随着研究的不断深入,人类将进入一个新的时代——碳原子时代。

参考文献

- 1 陈卫祥,徐铸德,徐建敏等.富勒烯-酞菁化学修饰聚环氧丙基咪唑的合成及其光电性能.功能材料,2002,33(2): 212.
- 2 Kratschmer W, Lamb L D, Fostiropoulos et al. Solid C_{60} : a new form of carbon. Nature, 1990, 344: 347.
- 3 Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. Nature, 1991, 354: 56.
- 4 Peigney A, Caurent E, Dobigeon F et al. Carbon nanotube grown in situ by a novel catalytic method. Mater J Res, 1997, 12(37): 613.
- 5 Hernaiz K, Konessca A, Nagy J B et al. Catalytic synthesis and purification of carbon nanotube solid. State Communications, 1996, 88: 31.
- 6 Wither S J C, Coutfy R D, Lowe T P. Fullerene commercial vision. Fullerene Sci Technol, 1997, 5(1): 1.
- 7 Ivanor, Nagy I B, Lambin P et al. The study of carbon nanotubes produced by catalytic method. Chem Phys Lett, 1994, 223: 329.
- 8 李文治,解思深,钱露西等.纳米碳管催化热解方法的制备及其微观结构的研究.电子显微学报,1998,17(3): 243.
- 9 常保和,张昊,周维亚等.对电弧放电制备的离散纳米碳管进行高温氧化的研究.物理学报,1998,17(3): 340.
- 10 贾志杰,马仁志,梁吉等.裂解温度、裂解时间原料气量对 VCD 法生产纳米碳管的影响.新型碳材料,1998,13(2): 16.
- 11 李峰,成会明,魏永良等.硫促进剂对单壁纳米碳管生成的影响.材料研究学报,1999,13(4): 401.
- 12 孙淑清,刘志强,邢俊鹏等.高温高压法提取金属富勒烯.高等学校化学学报,2002,23(2): 300.

- 13 Tosé-Yacamán, Miki-Yoshidam, Redon L. Catalytic growth of carbon microtubes with fullerene. *Appl Phys Lett*, 1993, 62(6): 657.
- 14 Li W Z, Xie S S, Qian L X et al. Large-scale synthesis of aligned carbon nanotubes. *Science*, 1996, 274: 1701.
- 15 李玉良, 徐菊华, 朱道本. 我国 C₆₀和碳纳米管的研究进展. *化学通报*, 1999, 10: 10.
- 16 吕德义, 陈万喜, 徐铸德. 纳米碳管的制备. *化学通报*, 2000, 10: 15.
- 17 Tang A C, Huang F Q. Electronic structures of icosahedral fullerenes. *Inter J of Quan Chem*, 1997, 63: 367.
- 18 Gu Z N, Qian J X, Zhou X H et al. Buckminsterfullerene C₆₀ synthesis spectroscopic characterization and structure. *Analysis J Phys Chem*, 1991, 95: 9615.
- 19 韩万书. 中国固体无机化学十年新进展. 北京: 高等教育出版社, 1999, 169.
- 20 Zhu L, Xu Z S, Sheng K S et al. Preparation, separation and characterization of fullerene C₆₀ and C₇₀. *Fullerene Science & Technology*, 1993, 1(1): 45.
- 21 张宝, 李新海, 王志兴等. 色谱法分离富勒烯的研究. *分析测试学报*, 1998, 17(1): 70.
- 22 李志良, 曾鸽鸣, 吴筱屏等. 碳笼化合物的高效液相色谱研究. *分析科学学报*, 1996, 12: 220.
- 23 胡玉玲, 冯钰琦, 达世禄. 色谱法分离纯化富勒烯的研究进展. *化学通报*, 2001, 3: 141.
- 24 Zha W Y, Chen D P, Li Y et al. The separation and purification of fullerenes using alpha-methyl-naphthalene. *Chem Bull*, 1999, 5: 990 (in Chinese).
- 25 Tang A C, Liu C W. Symmetrical clusters of carbon and boron. *Chem Phys Lett*, 1993, 201.
- 26 陈中方, 马克勤, 尚贞锋等. 异质富勒烯 C₅₉Si和 C₆₀Si的理论研究. *化学学报*, 1999, 57(7): 712~ 717.
- 27 任爱民, 封继康, 孙云秀等. 两种 C₆₀双炔衍生物的结构、光谱和二阶非线性光学性质的理论研究. *化学学报*, 1999, 57: 730.
- 28 Zhao W B, Zhang X D, Ye Z Y et al. Synthesis of K₃C₆₀ single crystal thin films with high critical currents. *Solid State Communications*, 1993, 85: 945.
- 29 沈悦, 张建成, 顾峰等. C₆₀甲苯衍生物的制备及光谱特性研究. *化学学报*, 1999, 57: 1034.
- 30 张丹维, 吴世晖. 富勒烯的化学修饰. *合成化学*, 2001, 9(1): 12.
- 31 Tokuyama H, Yamago S, Nakamura E. Photoinduced biochemical activity of fullerene carboxylic acid. *J Am Chem Soc*, 1993, 115: 7918~ 7919.
- 32 Gan L B, Zhou D J, Luo C P. Synthesis of fullerene amino acid derivatives by direct interaction of amino acid ester with C₆₀. *J Org Chem*, 1996, 61: 1954.
- 33 Wu M F, Wei X W, Qi L. A new method for facile and selective generation of C₆₀ and C₇₀ in aqueous caustic/THF (or DMSO). *Tetrahedron Lett*, 1996, 37: 7409.
- 34 Wei X W, Wu M F, Qi L. Selective solution-phase generation and oxidation reaction of C₆₀⁻ (n = 1, 2) and formation of an aqueous colloidal solution of C₆₀. *J Chem Soc, Perkin Trans*, 1997, (2): 1398.
- 35 Huang Z F, Chen Y, Cai R F. Photoconductivity and structure characterization of fullereneated PVKBr polymer. *J Phys Chem Solid*, 1997, 58: 107.
- 36 Chen Y, Cai R F, Huang Z E et al. *J Chem Soc Chem Commun*, 1995, 1553.
- 37 Lu C Y, Yao S D, Zhang D D. Supramolecular chemistry of Fullerene C₆₀-C₇₀. *Huaxue Tongbao*, 1998, (1): 1~ 6 (Chinese).
- 38 Chen Y, Huang Z E, Cai R F. Supramolecular chemistry of fullerene C₆₀-C₇₀. *J Eur Polym*, 1998, 34(2): 137.
- 39 林阳辉. 博士学位论文. 上海: 复旦大学, 2000.
- 40 Feng S Q, Zhu X, Wu E. Superconductivity and structure of alkali-doped fullerenes K₃C₆₀ and Rb₃C₆₀. *Solid State Communications*, 1991, 80: 639.
- 41 Zhao W B, Zhang X D, Ye Z Y. Synthesis of K₃C₆₀ single crystal thin films with high critical currents. *Solid State Communications*, 1993, 85: 945.
- 42 Tutt L W, Kost A. *Nature*, 1992, 365: 225.
- 43 Lin Y H, Zhang L X, Cai R F et al. Synthesis and characterization of the monoadduct C₆₀(C₉H-C₉H) formed in Diels-Alder cycloaddition of C₆₀ with 1,1'-Biindene. *Acta Chem*, 2001, 59(12): 2197.
- 44 An Y Z, Chen C H B, Anderson J L et al. Sequence-specific modification of guanosine in DNA by a C₆₀-linked deoxyoligonucleotide: evidence for a non-singlet oxygen mechanism. *Tetrahedron*, 1996, 52(14): 5179~ 5189.
- 45 Chang L Y, Lu F J, Lin J T. Free radical scavenging activity of water-soluble fullerenes. *J Chem Soc Chem Commun*, 1995, (12): 1283~ 1284.
- 46 K amat J P, Devasagayam T P A, Mohan H et al. Effect of C₆₀(OH)₁₈ on membranes of rat liver microsomes during photosensitization. *Full Sci and Tech*, 1998, 6(4): 663.
- 47 Li W Z, Qian K X, Huang W D et al. Water soluble C₆₀-liposome and the biological effect of C₆₀ to human cervix cancer cells. *Chin Phys Lett*, 1994, 11(4): 207~ 210 (Chinese).
- 48 Boutorine A S, Tokuyama H, Tokasugi M et al. Fullerene-oligonucleotide conjugates photoinduce sequence-specific DNA cleavage. *Angew Chem Int ed Engl*, 1994, 33: 2462.
- 49 Friendman S H, De Camp D L, Sijkesma R P et al. Inhibition of the HIV-1 protease by fullerene derivatives: model building studies and experimental verification. *J Am Chem Soc*, 1993, 115: 6506.
- 50 Sijkesma R, Srdanov G, Wudl F et al. Synthesis of a fullerene derivative for the inhibition of HIV enzymes. *J Am Chem Soc*, 1993, 115: 6510.
- 51 官文超, 申春迎. 富勒烯-衣康酸共聚物的合成及其润滑性能. *材料保护*, 2002, 35(2): 15.

(责任编辑: 邓大玉)