

Fullerene 研究最新进展中的几个问题

詹克明 沈能一

(中国科学院上海原子核研究所 上海 201800)

摘要 本文论述了 Fullerene 研究最新进展中的几个问题. 它们是, Fullerene 的质量分布, Fullerene 的异构与手征性异构体, Fullerene 石墨微碳管, Fullerene 生成形态学与动力学, …… 在 Fullerene 研究中, 这些都是令人感兴趣的问题.

关键词 Fullerene, 质量分布, 异构, 手征性, 微碳管, 生成形态学, 动力学.

1 Fullerene 原子团的质量分布

Fullerene 原子团按照质量大小大体上可以划分为三个区间. 每个区间都有各不相同的质量分布特点, 而这些特点则反映出不同区间碳原子团的结构特征.

1.1 小质量碳原子团的质量分布

碳原子数由 2~37 为小质量数原子团区域. 图 1 示出了在石墨激光气化实验中得到的碳原子团质量分布^[1]. 飞行时间质谱谱图在碳原子数为 3、11、15、19、23、……等处达到最高分布. 与其它两个区域不同, 这个区域碳原子团质量分布最显著的特点在于: 所有几率分布最大的碳原子团都具有奇数碳原子数, 它们都明显地高于相邻的偶数碳原子团. 其中以 C₁₁ 达到最高峰.

另一明显的特点是, 峰值碳原子数之间都相差 4 个碳原子数. 这些峰值可用下式表示

$$N_{\text{小质量数}} = 4m + 3, \quad m = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6.$$

令人不解的是, 当 $m=1$ 时, C₇ 原子量的几率远低于邻近峰值 m 为 0 与 2 时 C₃ 与 C₁₁ 的几率.

小质量数碳原子团的上述分布特点表明它们具有特殊的集团结构. 这种结构与我们熟知的 C₆₀、C₇₀ 等 Fullerenes 结构有本质的不同. 对中等质量和大质量数碳原子团其最稳定结构可以说无一例外地都是偶数碳原子. 关于它们的结构, 无论是从理论计算还是从实验测定方面

来看都已经研究得相当清楚了. 然而小质量数碳原子团的结构问题目前还很少有人注意, 这还是一个未知的领域. 寻求小质量数碳原子团的结构是一个十分吸引人的专题. 这一结构必须要能满足其在碳原子数等于 11 时达到一种十分稳定的结构. 此后, 还必须每增加 4 个碳原子会使结构重新达到稳定. 这种结构还必须具有饱和性, 其最大稳定碳原子数为 $m=6$ 的 C₂₇. 一超过 30 个碳原子, 原则上这种结构就难以维持下去了. 必须改变结构类型成为一种新的以偶数结构为稳定的结构形态才行. 建立小质量碳原子团结构还必须能够解释 C₇ 原子的相对不稳定性. 虽然, 碳原子数为 7 符合上述公式 ($m=1$), 但它并没有达到更高的峰值, 这一现象也与这类结构有关.

小质量数区域虽然以奇数碳原子为最高分布, 但它同时也允许偶数碳原子团结构存在. 而在其它两个质量数区间则都是清一色的偶数碳原子. 它们的结构不再允许奇数碳原子团的稳定存在.

已经有一些作者讨论过小质量数碳原子团的结构问题^[2]. 他们一般都把十几个碳原子组成的原子团构造成环烯或者共轭环块形式. 例如, Watts^[2] 给出的三种 C₁₀ 原子团异构体模型都以成环方式使 SP² 杂化碳原子化学键达到饱和. 但此种单环式原子团结构具有相当大的缺欠. 首先它不能解释何以每增加 4 个碳原子出

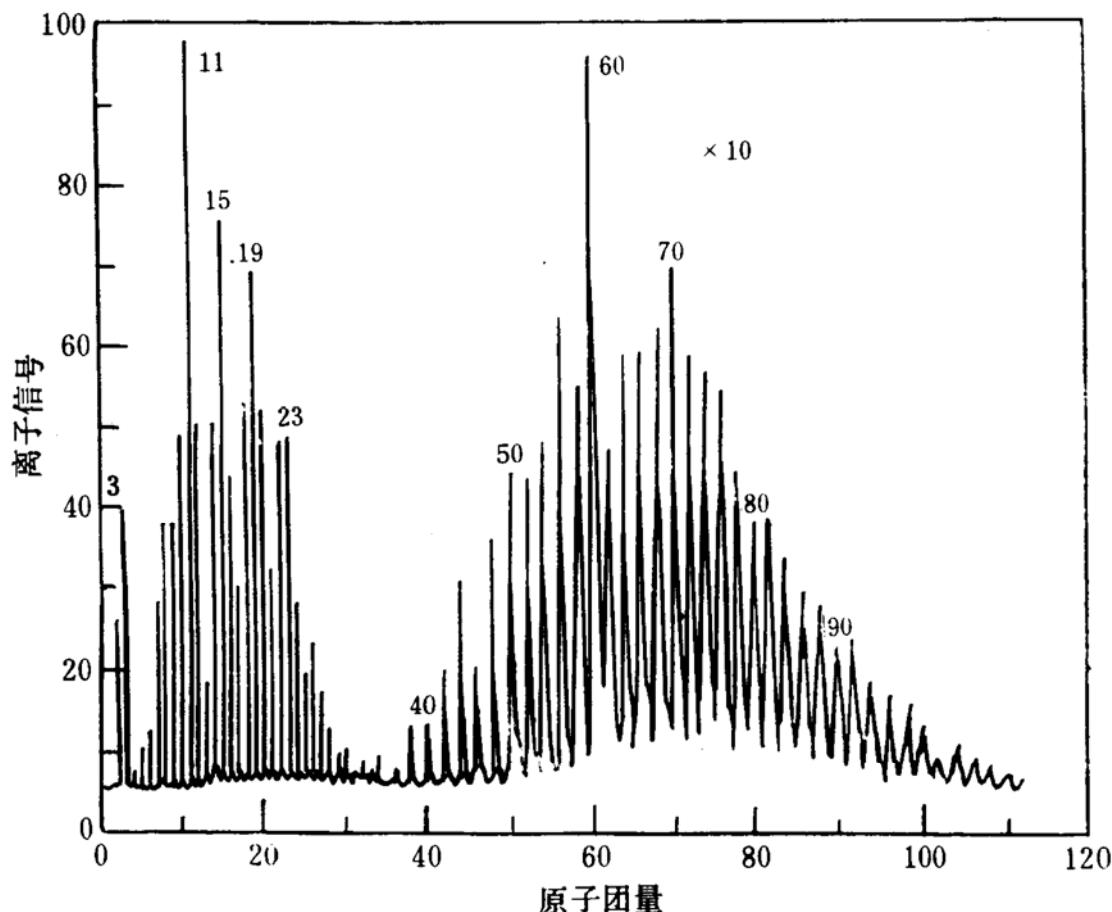


图 1 碳原子团的飞行时间质谱谱图

现一次特殊的稳定结构. 其次它不能解释为什么奇数原子团最稳定, 而且按照 Watts 共轭环块模型, 只有偶数碳原子才能实现这种结构. 由此可见, 建立小质量数碳原子团合理的模型还有相当的距离.

1.2 中等质量数碳原子团质量分布

此区间碳原子数由 38~110. 从飞行时间质谱图上可以看到这个系列的碳原子数都是按偶碳原子递增的^[1]. 所有的 Fullerene 化合物形成闭合网状结构, 并受到 Euler 多面体网络封闭条件制约, 即

$12 = 3n_3 + 2n_4 + 1n_5 + 0n_6 - 1n_7 - 2n_8 - \dots$
 式中 n_i 为 i 边形数目. 这类化合物的碳原子数为 C_{2p+20} , 它含有 12 个五元环和 P 个六元环^[3].

处于中等质量数的 Fullerene 化合物是最为

丰富多彩的, 关于它们的结构、制备、衍生物也研究的最为充分. 目前仍旧在不断地发现和分离新的 Fullerene 品种. 而且对此区间碳原子团的幻数、异构以及光学活性等新开辟的领域都作了深入的研究. 幻数原本是原子核物理中的概念, 在 Fullerene 化合物中也存在一些产出丰度特别高、结构特别稳定的化合物. J. A. Zimmerman 等人^[1]提出 C_{50} 、 C_{60} 和 C_{70} 是幻数原子团, 并归纳为它们是含有 12 个正五边形和 $(\frac{n}{2} - 10)$ 个正六边形的电子满壳层球体. K. Kikuchi 等人从在惰性气氛中电弧加热石墨产生的烟灰中提取和分离出一些质量更高的 Fullerene 化合物, 并进一步用高压液相色谱分离和鉴定出 C_{76} 、 C_{78} 、 C_{82} 、 C_{84} 、 C_{90} 和 C_{96} 等 Fullerene 家族^[5]. 图 2 示出了 HPLC 分离样品的负离子飞行时间质谱的系列谱图.

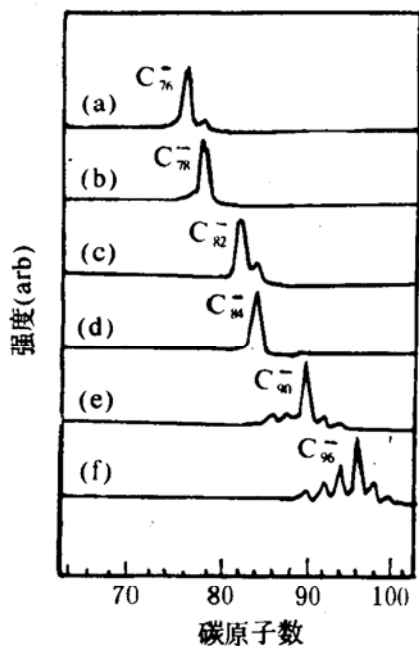


图 2 经过 HPLC 分离后的 Fullerene 飞行时间质谱谱图

1.3 高质量数碳原子团的质量分布

从热力学上来说,如果两个 C_{60} 分子结合成了一个 C_{120} 分子,每个碳原子的结合能将提高 0.16eV . 因此原则上聚合成 C_{120} 将比单体分子 C_{60} 更加稳定^[1]. 不仅 C_{60} 如此,只要两个较小的 Fullerene 分子(如 C_{70}) 合成一个较大的 Fullerene 分子,从热力学驱动力来看是可行的. 剩下的只是个动力学的问题,这种复合应在什么温度、什么蒸气密度以及什么速度完成结合.

C. Yeretian 等人用纯 C_{60} 作靶材料,以高强度激光束照射,产生的浓密热蒸气用高速惰性气流载带,并进行质谱测量^[3]. 图 3 示出了所得到的谱图. 原子团的质量分布呈平滑包络线,其最强的峰值均为 C_{60} 的整倍数: C_{120} 、 C_{180} 、 C_{240} 和 C_{300} . 严格说来,一般均比这些整倍数减少 2 个碳原子^[3]. 减少的碳原子似乎起到联接作用. 也可能它们是以 C_{60} 作为单元复合而成的较大分子——复合碳原子团分子. 但决不会是 n 个 C_{60} 分子的简单粘合,否则应只有 C_{60n} ($n=1\sim 4$) 四根谱线. 事实上图谱是一个偶碳原子的连续分布,只不过这四根谱线附近分布得几率大些.

原子团复合现象对其它 Fullerene 原子团也同样存在^[3]. 例如,以 C_{70} 为被照射样品,复合产物的峰值为 C_{138} ,比 2 倍的 C_{70} 少 2 个碳原子.

当在极端高的温度下产生较大 Fullerene 分子时,人们可以采用电弧法、燃烧法或电阻加热法. 但对产生的烟灰进行质量测定时,必须注意其中加合物的集团效应. 特别是对高质量数碳原子团更是如此. 有人对产生的 Krätschmer-Huffman 烟灰进行甲苯提取,然后进行质谱测定,发现如下较强分布: C_{118} 、 C_{128} 、 C_{178} 和 C_{190} ^[3]. 它们分别是 $2C_{60}$ 、 $C_{60} + C_{70}$ 、 $3C_{60}$ 以及 $2C_{60} + C_{70}$ 等复合原子团形成的加合物. 因此,对高质量数碳原子团的分布来说,集团复合效应将是起决定性作用的重要因素.

2 Fullerene 分子的异构与手征性

2.1 Fullerene 分子的异构现象

C_{60} 和 C_{70} 只具有单一的空间结构. 理论计算表明,质量数高于 C_{76} 的 Fullerene 化合物至少存在两种异构体. 碳原子越大,异构体的种类越多. 例如, C_{84} ^[7] 有 24 种异构体,而对 C_{96} 的计算表明它可以有 196 种异构体. 当然,这仅仅是理论的预言,实际上并不是所有种类异构体都真实地存在.

鉴定某一碳原子团究竟有哪些种异构体以及每种异构体各以什么比率存在,目前最主要的手段是 ^{13}C NMR 方法^[6]. 用 ^{13}C NMR 判断 Fullerene 化合物结构的合理程序是:首先根据结构化学原理给出此化合物符合 Euler 公式的所有可能结构,并根据对称性给出每种异构体的空间群. 目前这项工作可借助于计算机来完成. 其次,分析每种结构应具有多少种磁不等价碳原子(即是有多少种不同的对称位置),以及每一种等价碳原子各含有多少个碳原子. 第三,根据实验测定的碳原子团 ^{13}C NMR 谱图确定原子团属于哪些种对称结构、空间群,以及各种异构体丰度之比. 由于 ^{13}C 核素在其天然同位素丰度上仅占百分之一,故在一个 Fullerene 分子里 ^{13}C 核彼此分离不足以发生核磁矩的偶合相互作用. 因此,每一种磁不等价碳原子依据它的化学位移各产生一条分立的谱线,而且谱线强度与此种碳原子所含原子数成正比. 根据这一原理,可以根据某种异构体所具有的不等价碳原子种

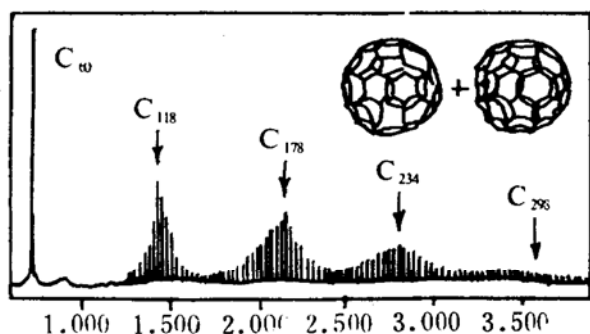


图 3 以 C_{60} 作靶材的质量分布图谱

类数确定其 ^{13}C NMR 谱线条数, 根据它每种碳原子所含的原子数确定各谱线的高度. 几组谱线总强度之比即为异构体含量之比.

从 C_{78} 的 ^{13}C NMR 谱线可以看到 56 条谱线中有 21 条属于 C_{2v} - C_{78} 异构体, 其余为具有 C_{2v} 和 D_3 对称性的 C_{78} . C_{2v} -、 C_{2v} -和 D_3 - C_{78} 三种异构体之比为 5 : 2 : 2. 从 C_{84} 的 31 条 ^{13}C NMR 谱线中发现了具有 D_2 和 D_{2d} 对称性的两种主要异构体. 它们之间的强度比为 2 : 1. 其实, 24 种可能的 C_{84} 异构体中只有这两种异构体明显存在^[6].

对于原子数较大、异构体品种较多的碳原子团必须用高分辨的大型核磁谱仪进行测定.

2.2 Fullerene 分子的手征性

在 Fullerene 异构体中还有一种特殊的光学异构现象, 这就是手征性异构体. 当 Fullerene 分子的碳原子数大于 76 时就有可能发生这种

手征性结构^[8]. 由于存在不对称碳原子而产生的手征性, 所以这种手征性不同于有机分子. 这是一种缺乏单一手征性中心的光学活性现象.

C_{76} 是首先被发现的手征性 Fullerene 分子.

C_{76} 的 ^{13}C NMR 谱由 19 根等强度谱线组成, 每一根谱线均代表 4 个等价对称碳原子. 这表明 C_{76} 的空间对称性必须是一个含有 4 个等价元素的点群, 而且对称元素上不含有任何碳原子. 能够满足于上述条件的点群有 C_4 、 S_4 、 D_2 、 C_{2v} 及 C_{2h} . 由于 C_{76} 由 12 个五元环与 28 个六元环构成且没有原子在对称元素上, 故与点群 C_4 、 S_4 及 C_{2v} 相违. 而 C_{2h} 则要求在对称镜面周围有 $4m$ 个六元环, 实际上不存在这种结构. 经过结构分析确定 C_{76} 的点群只能是 D_2 - C_{76} . D_2 - C_{76} 分子结构一个极为重要的特征是它具有左手和右手两种形式.

手征性 Fullerene 分子的光学活性起源是一个非常吸引人的问题. 根据 C_{76} 模型可以发现, C_{76} 分子有如一个扁椭球形沿分子长轴方向分子上下两部分互相扭转了约 40° , 从而使分子腰部产生了明显的扭曲. 扭曲部位的六元环与五元环均发生形变, 特别是六元环内凹使分子侧腰部分形成沿五边形与六边形公用边的双螺旋结构. 这种发生在分子两侧的螺旋扭曲, 一个最显著的特点是, 同一个分子只能有一种旋转方向, 要么是左旋, 要么是右旋. 虽然整个分子不存在任何单一的光学活性中心, 但正是这种双螺旋线的旋转方向构成了这类 Fullerene 分子的

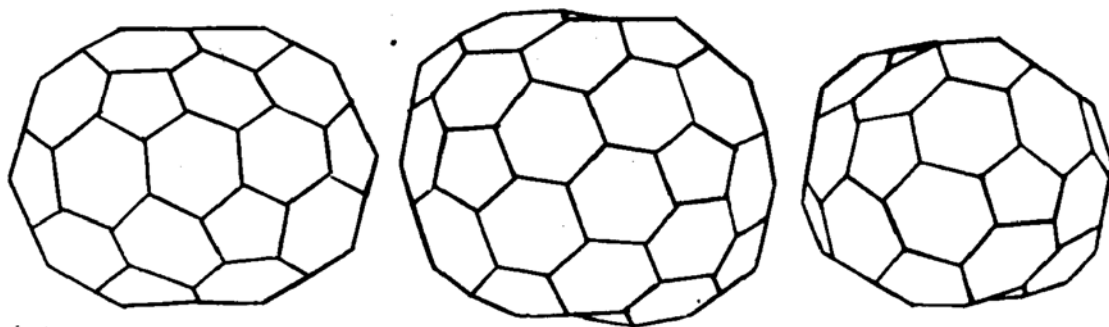


图 4 C_{80} 的分子结构. (从三个互相垂直的二重轴方向俯视图)

手征性. 虽然它们可能有着相同的空间对称性与群表示, 甚至还可能有相同的 ^{13}C NMR 谱图(相同的谱线数目、谱线强度和化学位移), 但还是可以有左手型分子和右手型分子.

目前已报导的手征性分子除 C_{76} 外还有 C_{84} 分子. C_{84} 24 种处于基态的异构体中, 最主要的是 $\text{D}_2\text{-C}_{84}$ 与 $\text{D}_{2d}\text{-C}_{84}$ ^[9](理论计算表明, 还有一种稳定性较差的 $\text{D}_{6h}\text{-C}_{84}$ 异构体). D_{2d} 异构体比 D_2 型 C_{84} 异构体略为稳定(仅差 0.3 kcal/mol). 其中, Manolopoulos D. E. 等人^[9]指出 $\text{D}_2\text{-C}_{84}$ 是手征性异构体. 并认为这些具有螺旋线的化合物可能偏离圆柱形或立方形结构.

在模型实验当中又发现了另一种的手征性 Fullerene 分子—— C_{80} . 它由 12 个五边形与 30 个六边形构成, 与 C_{76} 有着共同的结构单元 I^[8]. C_{80} 分子中存在着比 C_{76} 略大的扭曲, 但其键的额外张力并不大, 而且遵守“五元环不相接”原则, 因此它应该是稳定存在的. 虽然迄今为止在不断发现的 Fullerene 家族中未见报导, 但可以认为它应该是存在的.

C_{80} 分子有 3 个互相垂直的 C_{2v} 对称轴. 图 4 示出了每个二重轴方向分子的俯视图. 正象 C_{76} 分子一样, C_{80} 分子有着同样的手征性异构

体, 并且也不存在手征性中心.

C_{80} 分子的 ^{13}C NMR 谱图应该由 20 根等强度的谱线组成. 它有 20 种各不相同的碳原子位置, 每种各为 4 个等价碳原子所占据.

Fullerene 分子的手征性将是一个非常引人入胜的研究领域. 有人认为^[8], “它是自然界迄今所看到的最迷人的分子结构之一.” 而且 $\text{D}_2\text{-C}_{76}$ 一类化合物的手征性暗示, 将来有可能将左旋与右旋两种异构体分离, 对产生的光学活性物质进行各种新性能的研究, 例如对它们的化学、电子与磁性质、固体性质以及结构细节进行广泛的研究. (待续)

参 考 文 献

- 1 Smalley R E. Acc. Chem. Res., 1992, 25 : 98
- 2 Watts J D, et al. Chem. Phys. Lett., 1992, 190 : 19
- 3 Yeretzi C, et al. Nature, 1992, 359 : 44
- 4 Zimmerman J A, et al. J. Chem. Phys., 1991, 94 : 3556
- 5 Kikuchi K, et al. Chem. Phys. Lett., 1992, 188 : 177
- 6 Kikuchi K, et al. Nature, 1992, 357 : 142
- 7 Negri F, et al. Chem. Phys. Lett., 1992, 189 : 495
- 8 Ettl R, et al. Nature, 1991, 353 : 149
- 9 Manolopoulos D E. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1991, 87 : 2861

Some Problems in Recent Progress of Fullerene Studies

Zhan Keming Shen Nengyi

(Shanghai Institute of Nuclear Research, Academia Sinica, Shanghai 201800)

Abstract Some problems in recent progress of Fullerene studies is discussed in this paper. They are ; the mass distributions of Fullerenes, the isomers and chiral allotropes of Fullerenes, the microtubules of graphitic carbon, the growth morphology and the dynamics of Fullerenes, and so on. These problems are some very interesting in the Fullerenes studies.

Key Words Fullerene, mass distribution, isomer, chiral allotrope, microtubule growth morphology, dynamics.