

## 球状碳: $C_{60}$ 及 $C_{70}$

李思殿

(山西运城高等专科学校化学系)

杨频\*

(山西大学分子科学研究所, 太原030006)

**摘要** 本文简要介绍第三种形式的碳—— $C_{60}$ 及 $C_{70}$ 的发现过程、实验室制备、结构与光谱特征及形成球状 $C_n$ 分子的一般原则;在最后部分,扼要提出了 $C_{60}$ 的应用和研究前景。

**关键词**  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ , 富烯, 制备, 结构, 应用, 综述

网状的金刚石及层状的石墨是熟知的单质碳的稳定存在形式;但第三种形式的碳——球状碳的存在,则是化学家和物理学家们最新的发现,这些碳原子簇大分子 $C_n$  ( $n=24\sim 190$ )看上去极像足球( $C_{60}$ )或橄榄球( $C_{70}$ ),碳原子对称地分布在球面多边形的顶点上,形成封闭的笼状结构(图1)。据悉,碳球分子广泛存在于星际空间,也可能存在于地球,因为碳球与火源伴生。

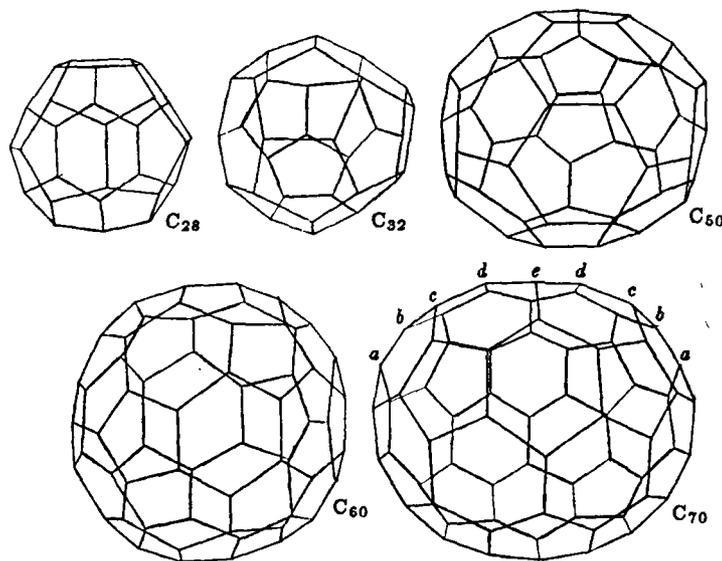


图1 大碳球 $C_n$ 的分子结构( $n=28,32,50,60,70$ )

虚线标明 $C_{70}$ 的5类等价碳原子,其原子个数比为 $n_a$ :

$n_b:n_c:n_d:n_e=10:10:20:20:10$ ,以上结构中,

$C_{60}$ 及 $C_{70}$ 已得到证实

### 碳球的发现

早在60年代,人们已经在碳弧中检测到 $C_{33}$ 原子簇<sup>[1]</sup>;70年代初日本和苏联的学者

曾预计到可能存在  $C_{60}$  大分子<sup>[2,3]</sup>，1984年美国的 Rohlring 等首次在激光气化的石墨蒸气中检测到  $C_{24} \sim C_{100}$  的质谱<sup>[4]</sup>，他们发现只有偶数碳原子的  $C_n$  分子存在，其中  $C_{60}$  峰最强；1985年英国的 Kroto，美国的 Smalley 等采用类似装置通过改变合成条件，得到的质谱中  $C_{60}$  峰占绝对优势(为相邻峰的40倍之多)， $C_{70}$  次之<sup>[5]</sup>；为了解释  $C_{60}$  分子的高度稳定性，Kroto 等提出  $C_{60}$  具有空心笼状结构的大胆假设，并以多边形球面拱顶结构的建筑师 Buckminster Fuller 的各字来命名，标之为 Buckminsterfullerene 或大碳球 (Carbon-ball)，从此，碳的立体化学从链状、环状、层状及网状扩展到球状，文献中也有以富烯 (fullerene) 统称球状碳  $C_n$ ，从理论上探讨了  $C_{60}$  分子的热稳定性<sup>[6,7]</sup>、电子能级<sup>[8,9]</sup>、光谱<sup>[9]</sup>、振动模式<sup>[10]</sup> 及电磁性质<sup>[11,12]</sup>，但具体用实验证实碳球的假设却是一个艰巨的工作。1990年德国的 Krätschmer 和美国的 Huffman 等才首次在石墨电极放电过程中形成的碳黑粉末中观察到  $C_{60}$  的特征红外及紫外光谱<sup>[13]</sup>；他们由苯萃取液得到主要含  $C_{60}$  的暗棕色(或黑色)粉末晶体(含少量  $C_{70}$ )，进而测定了 X-射线及电子衍射光谱<sup>[14]</sup>；几乎与此同时，Kroto 领导的英国萨赛克斯大学研究小组通过氧化铝/环己烷柱色谱首次将  $C_{60}$  与  $C_{70}$  分离提纯，测定了它们的质谱、核磁、紫外及红外光谱<sup>[15~17]</sup>；在 Wilson 等得到的电镜扫描图上，可以清楚地看到分布在金(111)晶面上的  $C_{60}$  球状分子及比  $C_{60}$  高出约 2 Å 的  $C_{70}$  椭球状分子<sup>[18]</sup>，从此，碳球假设得到实验证实。

## C<sub>60</sub> 及 C<sub>70</sub> 的实验室制备与光谱

碳球的实验室制备并不很复杂，起初人们用激光气化石墨观察到  $C_n$  原子簇的存在<sup>[4,5]</sup>，但宏观量的  $C_{60}$  及  $C_{70}$  样品是采用 Krätschmer-Huffman 等发明的装置，从石墨电极放电过程形成的碳黑粉末中提取的<sup>[14~17]</sup>。文献<sup>[18]</sup> 提供实验装置及过程细节。石墨电极 13332.2 Pa 的氦气流中放电，将石墨气化，气化产物沉积在反应器内壁；利用索氏提取法通过氯仿提取其中的  $C_{60}$  与  $C_{70}$ ；真空蒸发，得到的固体粉末中  $C_{60}$  与  $C_{70}$  之比约为 5:1；选择氧化铝/环己烷柱色谱，可以将二者进一步分离，得到黑色的  $C_{60}$  及红棕色的  $C_{70}$  固体纯样。

表 1 汇总了  $C_{60}$  及  $C_{70}$  的结构和光谱数据，这些数据是碳球假设的有力证据。

表 1 C<sub>60</sub> 及 C<sub>70</sub> 的分子结构与光谱

	C <sub>60</sub>	C <sub>70</sub>
分子形状 <sup>[18]</sup>	足球状	橄榄球状
X-射线晶体结构 <sup>[14]</sup>	略带畸变的六方密堆积 $a = 10.02 \text{ \AA}$ $c = 16.36 \text{ \AA}$	
质谱峰 <sup>[15]</sup> ( $m/z$ )	720	840
核磁谱 <sup>[15]</sup> (ppm)	142.68	150.07 147.52 146.82 144.77 130.28

续表 1

	C <sub>60</sub>		C <sub>70</sub>	
紫外可见 吸收光谱 <sup>[16]</sup> (nm)	213 (强)		214 (强)	
	214 (肩)		236 (强)	
	257 (强)		331 (中强)	
	329 (强)		360 (中强)	
	404 (弱, 尖)		378 (中强)	
	500	(弱, 宽)	468 (中强, 宽)	
	540		550	(弱, 宽)
570	600			
600	620			
625	645			
		655		
红外光谱 <sup>[17]</sup> (cm <sup>-1</sup> )	计算值	实测值	计算值	实测值
	578	528 (强)	492	458.2 (中)
	718	577 (中)	627	535.5 (中弱)
	1352	1183 (中)	650	566.7 (中)
	1628	1428 (中)	740	578.0 (强)
			701	642.4 (中强)
			929	674.2 (中强)
			1051	755.1 (强)
			1248	1087.0 (弱)
			1314	1133.2 (中弱)
		1555	1414	
		1592	1430.7 (强)	
		1637	1461 (中)	

### 碳球序列及其形成原则

在极端条件下形成的石墨分子片断, 其周缘具有未饱和键。C<sub>n</sub> 分子具有怎样的空间结构才能使每一个碳原子的 sp<sup>2</sup> 杂化轨道均得到满足, 且产生足够的稳定化能? 显然, 金刚石结构不行, 因为由有限碳原子形成的网状分子表面具有未饱和键; 而由有限原子构成层状结构, 其周缘原子的剩余价态仍然无法得到满足; 基于一定原则形成空心笼状碳球结构是唯一可能的选择, 这些原则包括: <sup>[6,7,18]</sup>

(1) 球面多边形只含五元与六元碳环; (2) 与球面曲率相关的张力对称分布; (3) 具有球面封闭的 π 电子结构; (4) 具有芳香性; (5) 五元环尽可能不相邻, 以消除其张力引起的不稳定; (6) 碳球中多元环的数目满足欧拉网闭合条件:

$$12 = 3n_3 + 2n_4 + 1n_5 + 0n_6 - 1n_7 - 2n_8 - \dots$$

其中 n<sub>k</sub> 是 k 元环的数目, 对碳来说, 只有 k = 5 或 6 有可能 (n<sub>3</sub> = n<sub>4</sub> = n<sub>7</sub> = n<sub>8</sub> = ... = 0)。这样, 虽然碳球中六元环的数目可以改变, 12 个五元环是形成碳球的必要条件。

以上原则预示了 C<sub>60</sub> 特有的稳定性。C<sub>60</sub> 状似足球: 其实, 只要在足球球面上相间分布的 12 个黑色五边形的顶点上各放置一个碳原子, 即可形成 C<sub>60</sub> 分子。所以, C<sub>60</sub> 是由 20 个六边形和 12 个五边形的曲线围成。该分子是所有碳球分子中结构最完美, 对称性最高, 且所

有碳原子均等价的体系；它也是可以使所有五元环不相邻分布的最小 $C_n$ 分子（见图1）。这一封闭结构无边无缘，不仅所有 $sp^2$ 轨道得到满足，垂直于球面的 $p_z$ 轨道也相互重叠，形成覆盖球面内外两侧的大 $\pi$ 键。正是这一超共轭效应（球面共轭）提供了 $C_{60}$ 分子最大的稳定化能。各种实验结果完全支持这一结构， $C_{60}$ 的磁光谱只有1个强峰（见表1），表明所有碳原子在化学上完全等价；实测晶体中相邻碳球球心间距约为10.02 Å，这与理论估计值接近（ $C_{60}$ 分子直径计算值为7.1 Å，球面间距约3~4~3.5 Å）；理论预测 $C_{60}$ 只有4个红外活性振动模式，实测红外光谱中也确实只有4个吸收带；另外，电镜扫描也确实观察到了分布金(111)晶面上的 $C_{60}$ 球状分子。

$C_{70}$ 是碳球系中第二个可以避免五元环相邻的分子，它是在一个方向上略为拉长的球体，颇似橄榄球。结构分析表明， $C_{70}$ 有5类碳，其原子个数比为 $n_a:n_b:n_c:n_d:n_e=10:10:20:20:10$ （图1）；实测 $^{13}C$ 核磁谱中也确实只有5个峰，且其强度比与以上比例完全相符<sup>[15]</sup>；电镜扫描图表明， $C_{70}$ 分子在金(111)晶面上比 $C_{60}$ 球状分子高出约2 Å<sup>[18]</sup>。

进一步分析表明， $C_{20}$ 最不稳定， $C_{22}$ 不存在， $C_{24}$ 是第一个稳定碳球分子， $C_{28}$ 是第一个可以避免4个五元环相邻的 $C_n$ 分子， $C_{60}$ 则是第一个可以避免3个五元环相邻的分子。整个碳球分子构成一个幻数序列：20, 24, 28, 32, 36, 50, 60, 70, ……。Cox等测得的质谱图清楚地表明了这一点<sup>[20]</sup>。

然而，迄今为至，人们未能从实验上测定这些球状分子的键长、键角等结构参数，主要是因为 $C_n$ 分子间依靠微弱的范德华力相结合，难以形成远程有序，可用于X-射线衍射的晶体<sup>[14]</sup>。孤立 $C_{60}$ 分子的单原子结合能约为7.4 eV，而面心立方晶体中每个 $C_{60}$ 分子的平均结合能仅为1.6 eV。这也说明 $C_{60}$ 单晶的培养难度很大<sup>[21,22]</sup>。此外，核磁波谱测定表明， $C_{60}$ 分子具有两类C—C键长（约1.46和1.40 Å），分别相应于 $C_{60}$ 球面上五边形与六边形的相邻边及六边形之间的相邻边（参见图1）<sup>[22]</sup>。大碳球的形成机理，是一个相当复杂，且尚存在诸多争议的问题<sup>[19,21,22]</sup>，此处讨论从略。有关 $C_{60}$ 分子结构的测定工作，正在Whetten, Diederich, Huffman及Krätschmer的合作努力及其它一些研究小组中进行<sup>[23]</sup>。

## 碳球分子的化学意义及可能应用

1825年Kekulé苯环结构的提出，带来了整个芳香族化学乃至有机化学的发展；1990年 $C_{60}$ 及 $C_{70}$ 的发现，则将碳的立体化学发展到了球状。碳球及其衍生物必将在有机合成、无机合成、电化学、材料化学及天体化学诸方面扮演重要角色，因而这一发现也将是整个化学领域的一个重大突破。

$C_{60}$ 可以通过Birch还原氢化为灰白色的 $C_{60}H_{36}$ 与 $C_{60}H_{18}$ 的混合物，后者经DDQ氧化又可转化为 $C_{60}$ ；循环伏安法研究表明， $C_{60}$ 在二氯甲烷中可以电化学还原为 $C_{60}^-$ 及 $C_{60}^{2-}$ 。此反应高度可逆，因而可望为新一代可充电电池材料提供新的来源<sup>[23]</sup>。

石墨经某些金属浸渍之后（如K, Ca, Na, La等），再行激光或放电气化，可以形成单核络离子 $C_{60}M^{n+}$ ，其中，金属离子 $M^{n+}$ 位于碳球的空腔之中。藏身于碳球之中的金属离子反过来又可以影响碳球分子的光学、电学及磁学性质，因而 $C_n$ 及 $C_nX$ 既可以形成新的、性能特殊的材料，又可以作为微观分子器件参与化学反应<sup>[19,22]</sup>。如面心立方 $C_{60}$ 的能隙宽度约为1.5 eV，可望成为一种半导体材料<sup>[22]</sup>；掺杂K的 $C_{60}$ 在19.3K即呈超导性<sup>[23]</sup>。

英国萨赛克斯大学分子科学院的研究小组正在研究  $C_{60}$  作为一种高温润滑剂的可能性, 对  $C_{60}La^{3+}$  的超导性能研究也正在该大学进行。

碳球的发现本身是从模拟星际空间的碳化学反应开始的<sup>[19]</sup>。尽管  $C_{60}$  及  $C_{70}$  的光谱并非与星际物质的特征吸收完全吻合, 因而未能解开困惑天文学家多年的问题<sup>[14]</sup>。但它们的发现无疑对解开这个谜具有指导意义。

碳球还可能作为有机和无机合成的原料, 发生加成、取代、还原等多种反应, 产生具有全新结构、性能特异的分子, 因而开辟立体化学的一个全新领域——球状化学。碳球的化学修饰还刚刚开始, 其前景是广阔的<sup>[24]</sup>。

$C_{60}$  的制备技术已受到专利保护<sup>[24]</sup>, 小批量的样品在一些实验室亦已开始出售, 可以预见,  $C_{60}$  作为商品试剂很快就会进入化学实验室中, 为碳球化学的理论和应用研究提供更多机会。

**致谢** 本文在写作过程中得益于 H. W. Kroto 教授和 J. P. Hare 博士的鼓励与帮助, 他们向作者提供了碳球研究的最新资料。

### 参 考 文 献

- 1 Hintenberger H, Franzen, J Schuy K D. *Z Naturforsch*, 1963,18(11):1236
- 2 Osawa E. 化学(日), 1070,25:854
- 3 Bochvar D A, Gal'pern, *Dokl Akad Nauk SSSR*, 1973,209:610(English translation, 1973, 209:239)
- 4 Rohlifing E A, Cox D M, Kaldor A. *J Chem Phys*, 1984,81:3322
- 5 Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, et al. *Nature(London)*,1985,318:162
- 6 Schmalz T G, Seitz W A, Klein D J, et al. *J Am Chem Soc*, 1988,110:1113
- 7 Luthi H P, Almlöf J. *Chem Phys Lett*, 1987,135(4~5):357
- 8 Haddon R C, Brus L E, Raghavachari K. *Chem Phys Lett*, 1986,125:459
- 9 Larsson S, Volosov A, Rosen A. *Chem Phys Lett*, 1987,137:501
- 10 Slanina Z, et al. *J Molec Struct*, 1987,202:169
- 11 Fowler P W, Lazzeretti, Zanasi R. *Chem Phys Lett*, 1990,165:79
- 12 Haddon R C, Elser V. *Chem Phys Lett*, 1990,169:362
- 13 Kratschmer W, Fostiropoulos K, Huffman D R. *Chem Phys Lett*, 1990,170:167
- 14 Kratschmer W, Lamb L D, Fostiropoulos K, et al. *Nature(London)*,1990,347:354
- 15 Taylor R, Hare J P, Ala'a K, Abdul-Sada, et al. *J Chem Soc Chem Commun*, 1990, (20):1432
- 16 Hare J P, Kroto H W, Taylor R. *Chem Phys Lett*, 1991,177:394
- 17 Hare J P, Dennis J J, Kroto H W, et al. *J Chem Soc Chem Commun*, 1991,(6):412
- 18 Wilson R J, Meijer G, Bethune D S, et al. *Nature(London)*.1990,348:621
- 19 Kroto H. *Science*, 1988,242(4882):1139
- 20 Cox D M, Reichmann K C, Kalder A. *J Am Chem Soc*, 1988,110:1588
- 21 Schulman G M, Dish R L. *J Chem Soc Chem Commun*,1991(6):411
- 22 Saito S, Oshiyama A. *Phys Rev Lett*, 1991,66(20):2637
- 23 Baggatt J. *New Scientists*, 1991,(1776):34
- 24 Baum R M. *Chem Eng News*, October 29,1990, 22; Pall P. *Nature(London)*, 1990, 348 (6302):583

(收稿:1991年12月10日, 修改稿:1992年1月24日)

# CARBONBALLS : C<sub>60</sub> AND C<sub>70</sub>

Li Sidian

*(Yuncheng Community College, Yuncheng)*

Yang Pin\*

*(Institute of Molecular Science, Shanxi University, Taiyuan 030006)*

A brief introduction has been presented to the discovery, laboratory preparation, and structure and spectral characteristics of C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub>. The general rule of formation of the closed cage-like fullerenes and their possible applications are also described.

**Keywords:** carbonball, fullerene, preparation, structure, application, review