

新型碳纳米分子 C_{141} 的合成

陈振玲 赵宇亮* 屈力 高兴发 张 钧 袁 慧 柴之芳* 邢更妹 程 悦

(中国科学院高能物理研究所纳米尺度材料及其生物环境卫生科学实验室, *联系人, E-mail: zhaoyuliang@ihep.ac.cn, chaizf@mail.ihep.ac.cn)

摘要 利用核反应堆产生的中子照射富勒烯 C_{70} 合成了新型碳纳米分子 C_{141} . 高效液相色谱法分离纯化结果表明, 这种奇数富勒烯二聚体分子可以在空气中稳定存在. 基质辅助激光解析飞行时间质谱分析表明在激光作用下, C_{141} 解离生成的主要碎片为 C_{71} 和 C_{70} . 与 C_{70} 比较, C_{141} 在可见光区的吸收明显减弱. 实验结果表明这种新的核反应合成富勒烯二聚体的方法对生成 C_{70} -X- C_{70} 这一类型的碳纳米分子具有高度的选择性.

关键词 C_{141} 富勒烯 奇数富勒烯二聚体 中子辐照

两个富勒烯碳笼被一个“桥”连接起来可以形成一类 C_{2n} -X- C_{2m} ($n = m$ 或 $n \neq m$) 型的新物质. 由于在富勒烯碳笼之间引入“桥”这种独特的空间结构, 这类物质在人工光合成、分子电子器件和超分子化学领域具有广阔的应用前景^[1]. “桥”可以由碳原子组成, 这类物质被称为全碳富勒烯二聚体, 它们不仅作为碳元素新的同素异形体, 而且作为合成其他新型富勒烯物质的起始物备受关注^[1,2].

但是, 全碳富勒烯二聚体的合成十分困难. 例如, 对于两个碳笼直接相连不含桥的富勒烯二聚体 $C_{2n} = C_{2m}$ ($n = m$ 或 $n \neq m$), 目前已经成功合成了 C_{60} 的二聚体 C_{120} ^[3~5], C_{70} 的二聚体 C_{140} ^[6~8], 以及 C_{60} 与 C_{70} 的交联二聚体 C_{130} ^[9,10]. 但是, 迄今为止成功合成分离出的含桥全碳富勒烯二聚体只有 C_{121} , 它是通过 $C_{60}CBr_2$ 与 C_{60} 高温热裂解反应合成的, 由一个 sp^3 杂化碳原子作为碳桥将两个 C_{60} 的碳笼连接而成^[11~13]. 由于碳桥的插入, C_{121} 分子的对称性比 C_{60} 大大降低, 表现出一些特殊的光物理和光化学特性^[14]. C_{70} 是 D_{5h} 对称性分子, 比 C_{60} 有更丰富的光学特性. C_{70} 分子通过碳桥构成的 C_{141} 分子, 预计将会有更加独特的光学性质. 然而 C_{70} 分子芳香性比 C_{60} 强^[15], 很难用类似于合成 C_{121} 的化学方法合成 C_{141} . 到目前为止, 没有文献报道合成了 C_{141} 分子.

1 实验

首先利用直流电弧放电方法合成 C_{70} ^[16], 高温高压法提取^[17,18], 利用高效液相色谱在 20×250 mm 5PB 色谱柱上进行分离和纯化, 得到纯度大于 95% 的 C_{70} . 然后参考文献方法^[19], 利用臭氧对 C_{70} 进行氧化处理. 将氧化处理后的 C_{70} 粉末用铝箔包裹, 在中

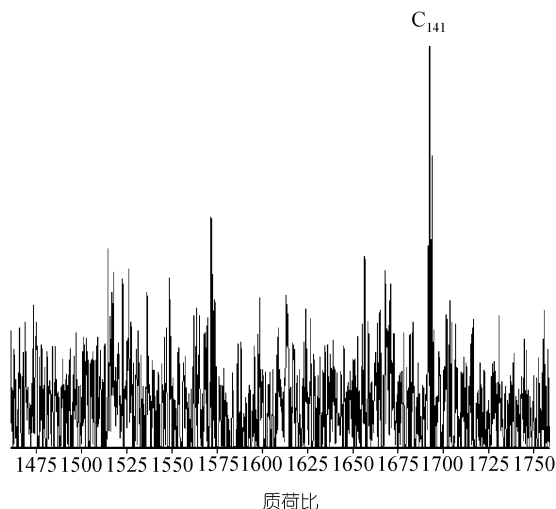
国原子能研究院重水反应堆照射 2 h, 总中子剂量为 $3.8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. 照射后的样品溶解于甲苯溶液, 经 $0.2 \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤后, 用高纯锗 γ 谱仪测量, 检测放射性. 取少量样品用基质辅助飞行时间质谱进行测量. 其余样品用高效液相色谱法进行分离和纯化, 并且按照色谱峰收集各个馏分进行质谱测定.

甲苯为分析纯试剂(上海化学试剂厂). 高效液相色谱系统包括: Waters 600E 系统及其工作站, UV486 型检测器(美国, Waters 公司), 配备分离富勒烯专用色谱柱 5PB($\varnothing 10 \times 250$ mm)及预柱($\varnothing 10 \times 50$ mm)和 Buckyprep($\varnothing 10 \times 250$ mm)及预柱($\varnothing 10 \times 50$ mm)(日本, Nacalai Tesque 株式会社). 质谱仪是 Autoflex 基质辅助飞行时间质谱仪(AutoFlex, 德国, Bruker 公司). 紫外可见分光光度计是 DU 640 型(Beckman Coulter Ltd. USA).

2 结果和讨论

照射后的样品溶解于甲苯溶液, 经 $0.2 \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤后, 用高纯锗探头 γ 谱仪进行多道能谱测量, 除了本底以外, 没有发现其他放射性核素存在. 图 1 是在中子照射后的 C_{70} 粉末中用正离子模式检测到 C_{141} ($m/z = 1694.2$) 的分子离子峰, 而采用负离子模式却未检出. 由于是没有进行分离的混合物, 所以信噪比较小.

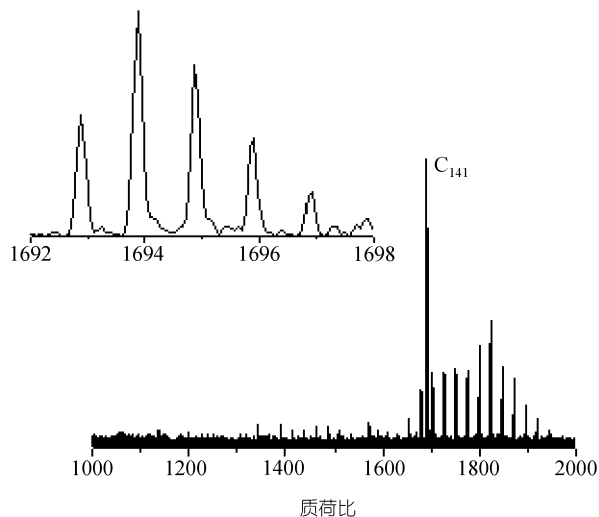
为了确定 C_{141} 分子是照射 C_{70} 后形成的产物, 而不是质谱测量时在飞行管中形成的不稳定化合物, 我们利用两步高效液相色谱法对产物进行分析^[20,21]. 以甲苯作为流动相, 流速 3.2 mL/min , 检测波长: 335 nm . 结果显示, 在 $\varnothing 10 \times 250$ mm 的 5PB HPLC 色谱柱上, C_{141} 的保留时间为 201.7 min (C_{70} 的峰出现在

图1 中子照射 C_{70} 产物质谱图

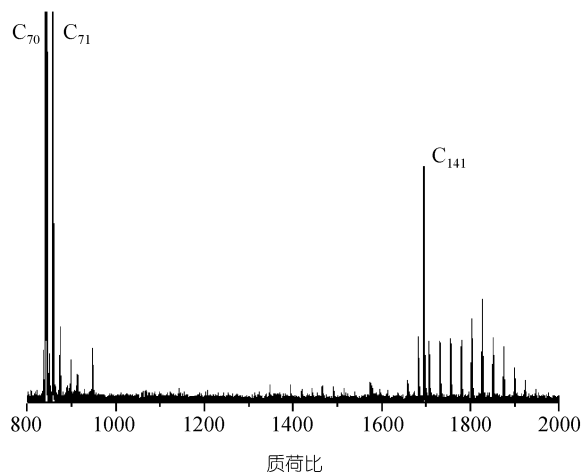
图中可以观察到 C_{141} 质谱峰. 测量条件: 正离子, 反射模式

30.2 min). 而在 $\varnothing 10 \times 250$ mm 的 Buckyprep HPLC 色谱柱上(流速 1.6 mL/min), C_{141} 的保留时间为 106.2 min. C_{141} 的色谱行为显示, 产物中只有一个同分异构体. 非常有意义的是, 产物中没有观察到 C_{140} 的形成, 该结果说明这个新发现的合成方法具有很高的选择性.

对分离纯化后的 C_{141} 产物进行激光电离飞行时间质谱分析的结果列于图 2. 质谱分析以 9-硝基蒽为基质, 在负离子反射模式下进行. 由图 2 可见, C_{141} 分子离子峰为 $m/z = 1693.3$, 与理论值(1693.5)一致, 测得的 C_{141} 分子离子峰的同位素峰的分布如插图所示, 它与 C_{141} 分子的理论预测结果是相一致. 图 3 是激光轰击 C_{141} 分子所产生的碎片峰. 在激光作用下, C_{141} 解离生成的主要碎片为 C_{71} 和 C_{70} , 此外, 它也失去一个碳原子形成 C_{140} , 以及失去两个碳原子形成 C_{139} . 实验还观测到一系列大于 C_{141} 的质谱峰. 由于这些峰的强度随激光能量的改变而改变, 因此, 它们是 C_{141} 离子以及飞行管道中形成的 C_{140} 离子与碎片离子的重新组合形成的一系列偶数碳原子的碎片峰. 实验结果表明, 经两步 HPLC 方法分离纯化后的 C_{141} 样品在负离子模式下较容易观测到 C_{141} 分子离子峰. 而在正离子模式下, C_{141} 分子破碎严重, 观测到大量的碎片峰, 如 C_{70} , C_{71} 等, 分子离子峰很弱, 说明 C_{141} 分子在激光作用下容易分解. 在没有分离的混合样品中可以在正离子模式下测得 C_{141} 的分子离子峰, 因为样品中其他物质可以缓冲激光对 C_{141} 分子的直接作用, 实际上降低了激光对 C_{141} 分子的作用强度.

图2 经两步法 HPLC 分离纯化后的 C_{141} 质谱图

测量条件: 9-硝基蒽为基质, 负离子, 反射模式. 插图是 C_{141} 分子的同位素分布质谱峰, 它与理论值一致

图3 C_{141} 在激光作用下的分解碎片质谱图

分解碎片主要是 C_{70} 和 C_{71} , 此外, 还有 C_{140} 以及一系列在飞行管道中形成的碎片重组峰. 测量条件: 9-硝基蒽为基质, 负离子, 反射模式

为了提高合成 C_{141} 产率, 我们对作为原料的 C_{70} 进行了氧化处理. 在不进行氧化处理 C_{70} , 通臭氧 2 h 处理 C_{70} , 以及通臭氧 4 h 处理 C_{70} 的条件下, 对 C_{141} 的合成产率进行了研究. 结果表明: 氧化处理 C_{70} 可提高 C_{141} 的产率, 但是当氧化程度过高时(氧化处理 4 h), 在中子照射 C_{70} 的反应产物中检测出副产物 $C_{140}O$ 生成(图 4). 因此, 控制适当程度的氧化 C_{70} 有利于提高 C_{141} 的产率, 但是氧化物的量过多, 却生成副产物 $C_{140}O$.

此外, 只氧化处理 C_{70} 而不进行中子照射, 然后

对样品进行质谱分析, HPLC 分离, 最后又进行了质谱分析. 结果表明: 在只用臭氧处理的 C_{70} 中, 不仅 HPLC 分析结果未检出 C_{141} , 而且在正负离子两种模式下的基质辅助飞行时间质谱分析都没有观测到 C_{141} 分子.

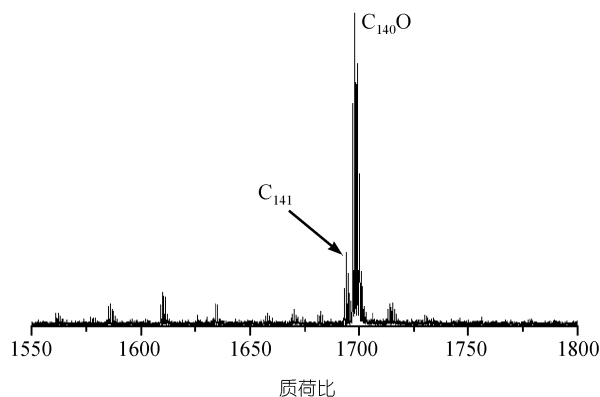


图 4 4 h 氧化处理 C_{70} 的样品进行中子照射所生成产物的质谱图

与 C_{141} 相比, $C_{140}O$ 成为主峰. 测量条件: 9-硝基蒽为基质, 负离子, 反射模式

实验发现, 经过 HPLC 分离后的 C_{141} 甲苯溶液在室温保存过程中, 溶液颜色由棕黄色逐渐转变为棕红色(低温保存时其转变速度很慢). 我们对转变后的样品再次进行 HPLC 分离, 结果发现在 C_{70} 的保留时间处有色谱峰出现. 基质辅助飞行时间质谱分析结果表明 C_{141} 样品分解生成了 C_{70} . 该结果直接说明 C_{141} 分子中含有完整的 C_{70} 结构单元. 不仅如此, 对纯化后的 C_{141} 进行质谱分析时, 在低分子量区域几乎只观测到 C_{70} 和 C_{71} 的碎片峰(图 3), 该结果也表明 C_{141} 的分子中含有 C_{70} 和 C_{71} 单元.

在中子照射过度氧化 C_{70} 产物中发现有 $C_{140}O$ 生成, 并且难以用 HPLC 方法将其与 C_{141} 进行彻底分离, 说明 C_{141} 与 $C_{140}O$ 结构非常相似. 文献报道 $C_{140}O$ 是以氧原子为桥将两个 C_{70} 碳笼连接而成的 $C_{70}-O-C_{70}$ 结构^[22], 同时, 结合 C_{141} 的 TOF-MS 的碎片峰是 C_{70} 和 C_{71} 的实验结果, 并且参考 C_{121} 的分子结构, 我们认为 C_{141} 分子具有 $C_{70}=C=C_{70}$ (该表示方式不代表分子具有的直线性, 只表示 141 个碳原子不是一个单一的碳笼, 而是由两个 C_{70} 结构单元和一个 C 原子组成的)碳桥型结构.

C_{141} 的紫外可见吸收光谱也表明 C_{141} 分子含有 C_{70} 单元以及具有二聚体结构. 图 5 是经过两步 HPLC

分离纯化后的 C_{141} 甲苯溶液的紫外可见吸收光谱图. 在 322 nm 处观测到了 C_{70} 结构单元的特征吸收峰, 尽管有轻微的蓝移. 该结果表明在 C_{141} 分子中有 C_{70} 结构单元存在; 而与 C_{70} 相比, C_{141} 在可见区域的吸收明显减弱, 这说明由于碳桥的引入以及二聚体结构的形成使碳笼的振动受到了限制. 因此, 该结果与上述实验结果一致.

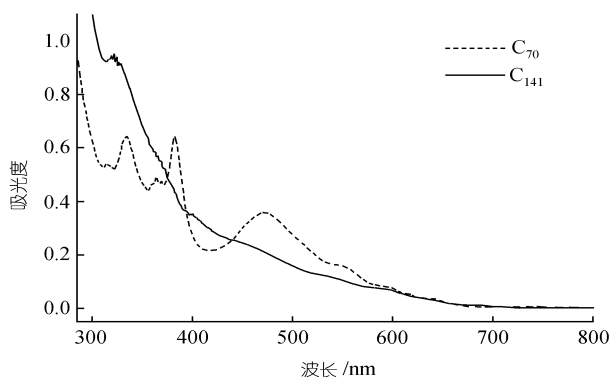


图 5 C_{141} 和 C_{70} 的紫外可见吸收光谱
甲苯溶剂

由于 C_{141} 是在中子与 C_{70} 的相互作用过程中生成的, 所以, 可能的形成机理是: 在中子照射过程中, 中子将能量转移给碳原子并使其发生次级电离. C_{70} 碳笼的原子被激发, 碳笼发生破碎生成较小的碳链碎片. 由于激发态的碎片具有较大的反应活性, 它们将与未破碎的碳笼结合, 整个体系在退激过程中形成稳定的 C_{141} . 适当氧化处理 C_{70} 可以提高 C_{141} 的产率, 氧在生成 C_{141} 过程中所起的作用也许与生成 C_{119} 时作用相似^[23], 要完全阐明氧的作用过程以及 C_{141} 的形成机理, 还需进一步的实验和理论研究.

3 结论

利用中子照射富勒烯 C_{70} 合成了新型碳纳米分子 C_{141} . 高效液相色谱法对 C_{141} 的分离和纯化结果表明, 这种奇数碳纳米分子在空气中可以稳定存在. 在激光作用下, C_{141} 解离生成的主要碎片为 C_{71} 和 C_{70} , 除此以外, 它也失去一个碳原子形成 C_{140} , 以及失去两个碳原子形成 C_{139} . C_{141} 的紫外可见吸收光谱研究结果表明, 在 C_{141} 分子中有 C_{70} 结构单元存在. 而与 C_{70} 相比, C_{141} 在可见区域的吸收明显减弱, 该结果说明由于碳桥的引入以及二聚体结构的形成使碳笼的振动受到了限制. 对 C_{70} 进行适当的氧化处理可提高

C₁₄₁ 的产率, 但是当氧化程度过高时, 会生成副产物 C₁₄₀O. 由于 C₁₄₁ 和 C₁₄₀O 分别具有 C₇₀=C=C₇₀ 和 C₇₀-O-C₇₀ 结构, 因此, 本研究所发现的新的合成方法对生成 C₇₀-X-C₇₀ 这一类桥型的碳纳米分子具有高度的选择性.

致谢 感谢北京大学刘元方、顾镇南、王祥云教授、王海芳、胡向前博士和中国科学院化学研究所王春儒、唐紫超研究员在多方面的支持和讨论. 本工作为中国科学院“百人计划”项目(批准号: U-09), 科技部“重大前期研究专项”(批准号: KS-02)以及国家自然科学基金重大项目.

参 考 文 献

- Segura J L, Martin N. [60]Fullerene dimers. *Chem Soc Rev*, 2000, 29: 13~25
- Reed C A, Bolskar R D. Discrete fulleride anions and fullerenium cations. *Chem Rev*, 2000, 100: 1075~1120
- Wang G -W, Komastu K, Murata Y, et al. Synthesis and X-ray structure of dumb-bell-shaped C₁₂₀. *Nature*, 1997, 387: 583~586
- Komastu K, Wang G -W, Murata Y, et al. Mechanochemical synthesis and characterization of the fullerene dimer C₁₂₀. *J Org Chem*, 1998, 63: 9358~9366
- Fujitsuka M, Luo C, Ito O. Triplet properties and photoinduced electron-transfer reactions of C₁₂₀, the [2 + 2] dimer of fullerene C₆₀. *J Phys Chem A*, 1999, 103: 7155~7160
- Lebedkin S, Hull W E, Soldatov A, et al. Structure and properties of the fullerene dimer C₁₄₀ produced by pressure treatment of C₇₀. *J Phys Chem B*, 2000, 104: 4101~4110
- Heine T, Zerbetto F, Seifert G, et al. Isomers of C₇₀ dimer. *J Phys Chem A*, 2001, 105: 1140~1143
- Forman G S, Tagmatarchis N, Shinohara H. Novel synthesis and characterization of five isomers of (C₇₀)₂ fullerene dimers. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 178~179
- Komatsu K, Fujiwara K, Murata Y. The fullerene cross-dimer C₁₃₀: synthesis and properties. *Chem Commun*, 2000, 1583~1584
- Tagmatarchis N, Forman G S, Taninaka A, et al. Cross-fullerene dimer [(C₆₀)(C₇₀)]: solid-state synthesis, characterization. *Synlett*, 2002, 2: 235~238
- Dragoe N, Tanibayashi S, Nakahara K, et al. Carbon allotropes of dumbbell structure: C₁₂₁ and C₁₂₂. *Chem Commun*, 1999, 85~86
- Dragoe N, Shimotani H, Wang J, et al. First unsymmetrical bis-fullerene, C₁₂₁: evidence for the presence of both homofullerene and methanofullerene cages in one molecule. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 1294~1301
- Shimotani H, Dragoe N, Kitazawa K. Theoretical studied of the structures and stabilities of dumbbell-like fullerene dimer: C₁₂₁. *J Phys Chem A*, 2001, 105: 4980~4987
- Fujitsuka M, Ito O, Dragoe N, et al. Photophysical and photochemical processes of an unsymmetrical fullerene dimer, C₁₂₁. *J Phys Chem B*, 2003, 106: 8562~8568
- Sternfeld T, Thilgen C, Hoffman R E, et al. An insight into the aromaticity of fullerene anions: experimental evidence for diamagnetic ring currents in the five-membered rings of C₆₀⁶⁻ and C₇₀⁶⁻. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 5734~5738
- Kratschmer W, Lamb L D, Fostiropoulos K, et al. Solid C₆₀: a new form of carbon. *Nature*, 1990, 347: 354~358
- Liu B, Liu Z, Xu W, et al. High efficient extraction of M@C_{2n} (M = La, Ce) by a high pressure and high temperature method. *Tetrahedron*, 1998, 54: 11123~11128
- Sun B, Feng L, Shi Z, et al. Improved extraction of metallofullerenes with DMF at high temperature. *Carbon*, 2002, 40: 1591~1595
- McElvany S W, Callahan J H, Ross M M, et al. Large odd-numbered carbon clusters from fullerene-ozone reactions. *Science*, 1993, 260: 1832~1834
- Shinohara H, Yamaguchi H, Hayashi Z, et al. Isolation and spectroscopic properties of Sc₂@C₈₂, and Sc₂@C₈₄. *J Phys Chem*, 1993, 97: 4259~4261
- Kikuchi K, Suzuki S, Nakahara Y, et al. Isolation and characterization of the metallofullerene La@C₈₂. *Chem Phys Lett*, 1993, 216: 67~71
- Kudo T, Akimoto Y, Shinodo K, et al. Characterization and structures of dimeric C₇₀ oxides, C₁₄₀O, synthesized with hydrothermal treatment. *J Phys Chem B*, 2002, 106: 4383~4389
- Rainer D B, Gotz B, Carsten S, et al. Formation of C₁₁₉ by thermal decomposition of C₆₀O. *J Chem Phys*, 1995, 102: 540~543

(2003-09-17 收稿, 2003-10-31 收第 1 次修改稿
2004-01-02 收第 2 次修改稿)