

## 碳立体化学的新进展：从链状、环状到球状碳

李思殿

(山西运城高等专科学校, 044000)

**摘要** 碳原子簇 $C_n$ 可以分为三个结构区: 链状区( $n=2, 9$ )、环状区( $n=10-28$ )及球状区( $n=40-100$ ); 两区之间为不稳定的结构过渡区。支撑这些稳定结构的 $\sigma$ 键为 $Sp$ 或 $Sp^2$ 杂化轨道, 环状或球面超共轭离域 $\pi$ 键则是其稳定的能量因素。空心球状 $C_{60}$ 和 $C_{70}$ 在化学及材料科学各领域具有令人鼓舞的应用前景。

### 一、导 言

碳链是有机分子及生物大分子的骨架, 设想脱去主链上的氢和其它基团, 高度不饱和的碳链将形成碳原子簇分子 $C_n$ 。这些 $C_n$ 分子能否在一定条件下稳定存在? 它们可能具有什么样的空间结构?  $n$ 为多大时 $C_n$ 分子可以实现由气体向晶体碳的结构过渡? 研究这些问题的一种行之有效的途径是采用放电或激光辐射的方法将石墨或金刚石气化, 检测气相中 $C_n$ 分子片断的性质。当然最好是从这些 $C_n$ 混合气体中分离出其稳定形态。其中一个突出的问题是: 从晶体母体上“切割”下来的片断经过怎样的结构变化才能形成稳定的 $C_n$ 分子?

1984年美国的Rohlfing<sup>[1]</sup>等在激光气化的石墨蒸气中首次获得比较完整的碳原子簇的飞行时间质谱图(Time-of-Flight mass, TOF)(见图1a), 但试图通过有机合成的方法制备 $C_n$ 分子的努力至今尚未奏效。图1a清楚地表明, 在 $C_2-C_{30}$ 范围内,  $C_n$ 分子以 $n$ 为奇数时最为稳定( $n=3, 7, 11, 15, 19, 23$ ), 间隔为4; 而在 $C_{40}~C_{120}$ 范围内, 仅出现核构型为偶数的 $C_n$ 分子, 且其丰度分布近似于以 $C_{60}$ 为最稳定结构的高斯分布。此图发

表不久, 他们的导师、英国的Kroto和美国的Smalley<sup>[2]</sup>等很快通过改变簇化条件得到以 $C_{60}$ 占绝对优势的 $C_n$ 原子簇分布(图1b)。其质谱图中,  $C_{60}$ 峰强是 $C_{70}$ 的10倍, 是相邻其它峰的40倍之多! 为了解释 $C_{60}$ 的高度稳定性, Kroto等大胆地提出了著名的碳球假设, 即 $C_{60}$ 具有由五元和六元碳环相间分布连接而成的空心球状结构(见图3)。在其后的五年里, 大量理论计算表明碳球假设是 $C_{60}$ 结构的最合理描述, 但人们一直未能从实验上制备出宏观量的稳定 $C_{60}$ 样品。直到1990年底, 德国的Krätschmer和美国的Huffman等<sup>[3]</sup>才首次成功地从石墨放电产生的松烟中分离出主要含有 $C_{60}$ (含少量 $C_{70}$ )的固体样品, 并测定了其x-射线和电子衍射光谱; 几乎与此同时, Kroto领导的英国Sussex大学研究小组首次实现了 $C_{60}$ 与 $C_{70}$ 的色谱分离, 并且测定了其纯样品的质谱、核磁、红外、紫外光谱<sup>[4-6]</sup>。至此, 人们制得了除网状的金剛石和层状的石墨之外的第三种形式的碳——球状碳。各种制备条件和电离化技术已经证明, 比较稳定的碳原子簇存在一个幻数序列:  $C_{24}, C_{28}, C_{32}, C_{36}, C_{50}, C_{60}, C_{70}, C_{84} \dots$ 等。其中,  $C_{60}$ 最稳定,  $C_{70}$ 次之,  $C_{50}$ 再次之。这些碳原子簇分子均具有由五元和六元碳环彼此相连构成的空心笼状结构, 统称为富勒

烯(Fullerene)。C<sub>60</sub>的发现开辟了碳化学研究的一个全新领域。科学家们将这一发现与1825年凯库勒的苯环结构的提出相比,可见其意义之重大。

本文从化学成键的角度分析碳原子簇分子的结构特点。C<sub>n</sub>分子的核构型由线状、环状(n<20)向球状以及单质碳由层状、网状向球状分子的密堆积的结构变化,反映了元素由单个原子X,经过原子簇X<sub>n</sub>的结构过渡,核构型逐渐向稳定单质的固体结构X变化的典型图象。

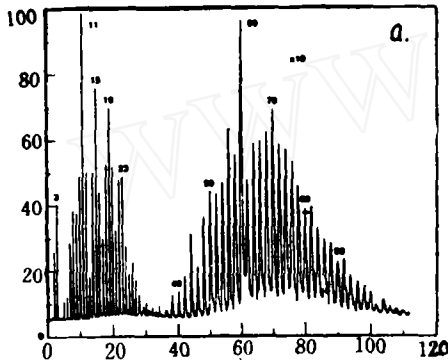
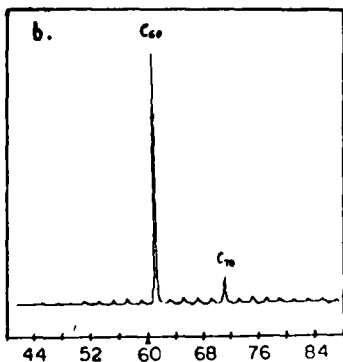


图 1(a) C<sub>n</sub>的质谱(n=2-120)<sup>[1]</sup>



(b) 改变合成条件得到C<sub>60</sub>占绝对优势的质谱<sup>[2]</sup>

## 二、C<sub>2</sub>—C<sub>28</sub>: 线状及平面环状分子

C[2S<sup>2</sup>2p<sup>2</sup>]是周期表中第四主族的第一个元素。与本族其它元素相比,在成键性能方面具有明显特性。由于2S, 2P轨道能量

相近,C原子易于形成Sp, Sp<sup>2</sup>及Sp<sup>3</sup>杂化轨道,其剩余未饱和的P轨道也极易与相邻原子的p轨道形成离域性大π键。典型的例子是金刚石(SP<sup>3</sup>)及石墨晶体(Sp<sup>2</sup>)中的成键。这些特性在C<sub>n</sub>原子簇的几何构型和电子结构中也得到充分体现。

C<sub>2</sub>—C<sub>20</sub>范围内的分子只在极端条件下的蒸气相中观察到。虽然已经得到部分分子的振动光谱,但对其结构研究还基本停留在量子力学计算的水平上。图2是MINDO, MNDO,及各种从头计算(ab initio calculation)方法所公认的小的碳原子簇C<sub>n</sub>(n≤10)分子的最稳定基态构型<sup>[7]</sup>。可以看出:(1)当n为奇数时,C<sub>n</sub>分子的基态是单重态的多烯直线状分子,如C<sub>3</sub>为:C=C=C:, C<sub>5</sub>为:C=C=C=C=C:等。显然,C的Sp杂化轨道和线状大π键的形成是维系其线性结构的根本因素。(2)当n为偶数时,C<sub>n</sub>分子的稳定基态是平面环形结构。这里正n边形已发生畸变,n重轴消失,C<sub>n</sub>分子点群为D<sub>mh</sub>(m=n/2),以形成更有效的大π键。其中,C<sub>4</sub>为一双环结构(其菱形结构的短轴方向存在微弱双键),其余均为单环。从头计算还表明,线状C<sub>8</sub>, C<sub>6</sub>,尤其是C<sub>4</sub>也相当稳定,如线型C<sub>4</sub>(:C=C=C=C:)与环状C<sub>4</sub>几乎是等能量异构体。在这些分子的电子结构中,形成了覆盖于环上下两方的环形离域大π键。(3)当n大于等于10时,C<sub>n</sub>倾向于形成环状结构,预计较稳定的核构型为C<sub>11</sub>, C<sub>15</sub>, C<sub>19</sub>及C<sub>23</sub>等,满足4m-1规则(参见图1a)。值得指出的是,由于光离化过程的影响,图1a的质谱分布可能有所不同,因而人们对是否存在幻数序列颇为争议。另外,在n=30—40范围内,C<sub>n</sub>质谱峰消失。这一区域被称为碳原子簇的“死寂区”(dead region),其结构机制尚不清楚。

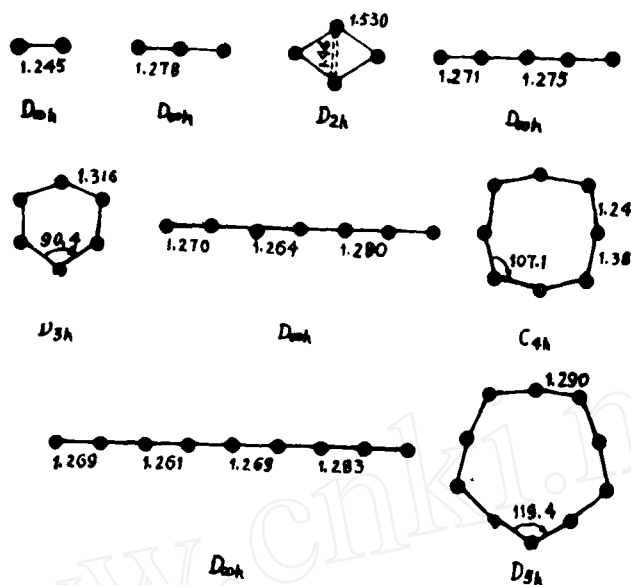


图 2 直线或环状的碳原子簇小分子  $C_n (n=2-10)$ 。

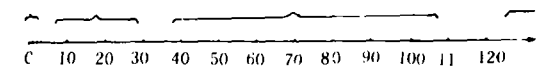
### 三、 $C_{40}-C_{100}$ : 碳球序列

现在讨论大的碳原子簇  $C_n (n > 40)$ ,  $C_{60}$  是其典型代表。根据以上讨论并结合图 1 a, 可以对碳原子簇  $C_n$  进行结构分区:

1.  $C_2-C_3$ : 稳定线性结构区,  $Sp$  杂化;
2.  $C_{10}-C_{28}$ : 稳定单环结构区,  $Sp^2$  杂化; 其间,  $C_4-C_9$  实现两区间的结构过渡。可以想见, 随着  $n$  的增大, 单环的柔性增加, 环上原子偏离对称面, 沿环分布的大兀键遭到破坏, 体系稳定性降低, 因而出现  $C_{30}-C_{40}$  范围内  $C_n$  结构上的“死寂区”。进一步增加碳原子数, 因环波皱折而偏离环平面的碳原子之间, 甚至是环对面的碳原子之间, 可能直接成键, 以至闭合成笼, 这样不仅增加了  $\sigma$  键 ( $Sp^2$  杂化) 的数目, 而且原来沿环分布的大兀键可以进一步贯通, 形成覆盖笼状结构内外两侧的球面 (或畸变的球面) 离域兀键。显然, 这一超共轭键的稳定化作用将随碳球骨架的张力分布而变化。表面曲率均一、张力最小的空心笼状结构将产生最稳定的  $C_n$  分子, 它便是独一无二的  $C_{60}$ ! 据此, 可以划出  $C_n$  结构分布的第三区:

3.  $C_{40}-C_{100}$ : 稳定碳球结构区,  $Sp^2$ 。在此之前的  $C_{30}-C_{40}$  则是单环结构与球状结构的过渡。

可以将以上分区表示如下图。目前实验



上已观察到  $C_2-C_{200}$  范围内的各种碳原子簇, 理论上早已预测了  $C_{240}$ ,  $C_{540}$ , 甚至  $C_{1000}$  的巨球状结构, 但缺乏实验佐证。

$C_{60}$  是在石墨蒸气中经氮气 (100 Torr) 冷聚形成的。由彼此相连的六元环构成的石墨蒸气碎片经过怎样的机理形成  $C_{60}$  和  $C_{70}$ , 至今仍是一个谜。设想  $C_{60}$  是经过双体或多体碰撞形成的。在六元稠环的相互融合并最后形成闭合的球形结构的过程中, 必须引进五元环, 这是由欧拉网闭合条件决定的。

$$12 = 3n_3 + 2n_4 + 1n_5 + 0n_6 -$$

$$1n_7 - 2n_8 \dots \quad (1)$$

其中,  $n_k$  为  $k$  元环的数目。对碳来说, 六元环最稳定, 五元环次之, 四元和七元环则极不稳定。所以 (1) 式中, 六元环的数目不受限制, 而十二个五元环是必需的。

空心笼状结构的稳定存在有赖于沿其表

面分布的离域π键的形式。在球面曲率越大的地方,由于相邻碳原子的  $p_z$  轨道的不平行度增大,π键越弱,甚至出现阻断,导致碳球破裂。

构造碳球系列的一般原则可以总结如下:

- i/ 碳球表面只由五元环和六元环组成;
- ii/ 闭壳层电子结构原则;
- iii/ 芳香性原则;
- iv/ 表面张力对称分布原则;
- v/ 五元环尽可能不相邻原则;
- vi/ 欧拉网闭合条件原则(1), 即最少含有 12 个五元环, 六元环数目不受限制。

$C_{60}$  是唯一能够满足所有这些条件、对称性最高( $I_h$ ),且所有碳原子化学上等价的 $C_n$ 分子, 它也是能够满足成键要求和美学标准的最经济的分子。 $C_{60}$  具有 20 个六元环, 12 个五元环, 只要在足球球面的 12 个黑色五边形的顶点上各放置一个碳原子, 便是  $C_{60}$  的形象。在  $C_{60}$  表面上有两种 C—C 键长: 由相邻六元环共用的键略短  $r_{6-6} = 1.40 \text{ \AA}$ , 而由五元和六元环共用的键略长  $r_{6-5} = 1.46 \text{ \AA}$  [17]。

根据以上原则,可以构造整个碳球系列: $C_{24}$ ,  $C_{28}$ ,  $C_{32}$ ,  $C_{50}$ ,  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{84}$  等(图 3)。其中,  $C_{60}$  最稳定, 是第一个可以避免两个五元环相连的最小分子;  $C_{70}$  在轴向略有拉长, 状似橄榄球, 性质次稳定;  $C_{50}$  再次之, 它是可以避免三个五元环相连的最小分子;  $C_{28}$  是第一个可以避免四个五元环相连的最小分子;  $C_{20}$  为最小可能存在的中空笼状分子。

#### 四、碳球化学及其应用前景

$C_{60}$  及  $C_{70}$  的实验室制备及光谱性质测定(红外, 紫外, 核磁, 质谱, x-射线, 中子射线及电子射线衍射和电镜扫描谱)均在 90 年底 91 年初完成 [1-6]。虽然迄今未能制得长程有序的  $C_{60}$  分子单晶, 因而无法精确测定其键长、键角等分子结构参数, 但碳球假设已确信无疑, 而且电镜扫描亦已直接拍摄了球状  $C_{60}$  和椭球  $C_{70}$  的照片 [8]。  $C_{60}$  和  $C_{70}$  键参数的最终测定只是一个时间问题。从目前的研究进展来看,  $C_{60}$  和  $C_{70}$  在有机、无机合成及材料科学的许多领域, 已经展现出令人鼓舞的前景。

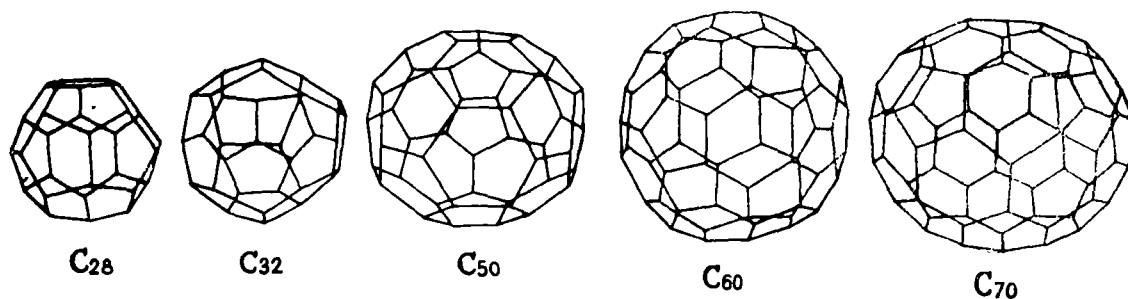


图 3 具有空心笼状类球结构的  $C_n$  分子 ( $n=28, 32, 50, 60, 70$ )

六方密堆积 (hcp,  $a = 10.02 \text{ \AA}$ ,  $C = 16.36 \text{ \AA}$ ) [13]、面心立方 (fcc,  $a = 14.198 \text{ \AA}$ ) [9] 和更普遍存在的多晶 [13]  $C_{60}$  是  $C_{60}$  的稳定存在形式。在前两种密堆积形式中,  $C_{60}$  与最邻近  $C_{60}$  的球心间距约为  $10.02 \text{ \AA}$ 。理论估计  $C_{60}$

球的分子直径约为  $7.1 \text{ \AA}$  [12], 因而在晶体中  $C_{60}$  球面间的距离约为  $3.1 \text{ \AA}$ , 比石墨层间距  $3.35 \text{ \AA}$  略短。理论计算表明, 面心立方  $C_{60}$  晶体的单分子结合能仅为约  $1.6 \text{ eV}$ , 可见  $C_{60}$  分子晶体是依赖微弱的范德华力维系的。文

献<sup>[9]</sup>还表明, fcc  $C_{60}$  是一种能隙为 1.5 eV 的半导体材料。

$C_{60}$  的空腔( $R \approx 7.1 \text{ \AA}$ ) 可以容纳各种金属离子, 形成包合物  $C_{60}M^{n+}$ ; 其表面上高度未饱和的碳原子又可能与各种有机或无机基团连接, 形成结构特殊、功能奇异的分子。因而  $C_{60}$  可以像分子反应器件一样, 充当化学合成的底物。据报道,  $C_{60}K^+$ ,  $C_{60}La^{3+}$  及  $C_{60}Ca^{2+}$  等均已合成出来, 并具有较好的超导性能; 国内北京大学已合成了  $T_c$  值为 37 K 的  $C_{60}S_n$  超导体<sup>[10]</sup>。美国加州大学伯克利分校则已测定了  $C_{60}O_5O_4 \cdot (4-M_eC-C_5H_4N)_2$  加合物的单晶结构<sup>[12]</sup>, 其中,  $O_5O_4$  的两个氧原子加到  $C_{60}$  表面的两个毗邻碳原子  $C_1$ 、 $C_2$  上, 但  $C_1-C_2$  键并未断裂; 碳球上其余 C-C 键的平均键长为  $r_{6-6} = 1.388 \text{ \AA}$ ,  $r_{6-5} = 1.421 \text{ \AA}$ 。另外,  $C_{60}F_{60}$  氟化物可能是一种高温润滑剂<sup>[2]</sup>。

$C_{60}$  的电化学修饰是 Smalley 等率先进行的<sup>[11]</sup>。它可以被氢化为  $C_{60}H_{36}$  及  $C_{60}H_{18}$ , 后者又可以可逆地被氧化为  $C_{60}$ ; 循环伏安法研究还表明,  $C_{60}$  可以高度可逆地转化为  $C_{60}^-$  和  $C_{60}^{2-}$ 。这一反应可能为新一代可逆电池提供原料<sup>[12]</sup>。 $C_{60}$  的骨架也可能发生改变, 如 C 被性质相近的 P 取代等。

$C_{60}$  本身是在模拟星际空间的碳化学反应的过程中发现的。据信,  $C_{60}$  或其衍生物广泛存在于富碳星附近; 另外, 碳球还可能存在于人类生活的各个角落, 因为碳球与火源

伴生。

有关  $C_{60}$  及其衍生物的研究正方兴未艾。正如苯环结构的提出产生了整个芳香化学、因而推动了有机化学的发展一样, 碳球结构的发现已经开辟了化学的一个新领域。

### 参 考 文 献

- [1] E. A. Hohlfiing, D. M. Cox and A. Kaldor, J. Chem. Phys. **81**, 3322 (1984).
- [2] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley, Nature **318**, 162 (1985).
- [3] W. Krätschmer, Lowell D. Lamb, K. Fostiropoulos, and Donald R. Huffman, Nature **347**, 354 (1990).
- [4] J. P. Hare, H. W. Kroto and R. Taylor, Chem. Phys. Lett. **177**, 394 (1991).
- [5] J. P. Hare, T. John Dennis, H. W. Kroto, R. Taylor, A. W. Allaf, S. Balm and D. R. M. Walton, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **22**, 412 (1991).
- [6] R. Taylor, J. P. Hare, A. K. Abdulsala, and H. W. Kroto, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **20**, 1423 (1990).
- [7] Jr, W. William and J. V. Z. Richard, Chem. Rev. **89**, 1713 (1989).
- [8] R. J. Wilson et al, Nature, **348**, 621; (1990) J. L. Wragg et al, Nature **348**, 623 (1990).
- [9] Susumu Saito and Atsushi Oshiyama Phys. Rev. Lett. **66**, 2637 (1991).
- [10] 江钱峰, 人民日报, 1992年2月11日, 第一版。
- [11] Science/Technology, 22 October 29, (1990).
- [12] 张永康, 化学通报, (1), 26 (1992).

## 新型精滤用无机陶瓷膜的特性及应用

苏德成 (上海材料研究所)

无机陶瓷膜为近年发展的新型功能膜材料, 与有机功能膜相比, 具有机械强度大、耐药性优良及运转所需装置少等优点。在有机功能膜无法进行分离、精制、离心分离及助剂

过滤等应用领域中, 预期近期内可获得迅速的发展。

本文简介新型精滤用无机陶瓷膜(以下简称陶瓷膜)的特性及其应用研究。