

C₆₀的研究进展及其 在含能材料方面的应用前景

王乃兴 李纪生

(中国科学院化学研究所)

摘要 本文简要介绍了C₆₀研究的主要进展及其在含能材料方面的应用前景。作者除了合成出一系列C₆₀氨基酸类衍生物,还成功地把二硝基苯基和三硝基苯基引入到C₆₀球面上。

关键词 C₆₀ 富勒烯 含能材料

1 引言

C₆₀是具有笼式结构的碳团簇,目前已成为物理、化学、材料科学等领域非常感兴趣的一种特殊的笼形新物种。1985年,Kroto等人^[1]用镭射激光轰击石墨靶,作碳的汽化实验时发现了一种由60个碳原子组成的稳定的分子簇,质谱分析证明它具有720个原子质量单位,即由60个碳原子组成,简称为C₆₀。Scrivens等人^[2]报道,用¹³CNMR(分辨率125MHz,苯作溶剂)分析C₆₀结构,在化学位移 δ 143.29ppm处只出现一个单峰,说明C₆₀分子结构是极为对称的。Kroto等联想起英国建筑师Fuller R B曾设计的一个由五边形和六边形组件拼接而成的短程圆顶建筑,于是把C₆₀命名为Buckminster Fuller,简称富勒烯(Fullerene)。1990年,Krättschmer等人^[3]报道,在氦气下用电弧气化高纯石墨,然后将此灰状物质溶于苯或甲苯中,通过柱色谱分离,可以制备C₆₀及其家族中其它成员如C₇₀等,从此,C₆₀的研究得到迅速进展。

2 C₆₀的结构、性能和反应

C₆₀是一种由60个碳原子组成的具有美学对称的足球状分子,在这种球面结构中,60个碳原子采用 $sp^{2.28}$ 杂化方式^[4],即介于平面三角形的 sp^2 和四面体的 sp^3 杂化之间的一种轨道杂化方式,60个碳原子的未杂化 p 轨道则形成一个非平面的共轭离域大 π 体系,只不过这种 π 轨道中含有10%的 s 成份^[5],因而其化学稳定性较一般芳香族化合物差,与苯相比具有半芳香性。C₆₀的球面体内有60个顶点,共32个面,其中12个面为五边形,20个面为六边形,C₆₀具有多种同分异构体,最稳定的C₆₀具有二十面体群(Ih)的对称性,C—C—C平均键角116°,密度1.678g/cm³,六边形的键长为139.1pm,五边形的键长为145.5pm^[4]。

C₆₀与其同素异构体金刚石和石墨结构不同,性能相差甚远。贝尔实验室发现,在C₆₀中掺钾,会使其变为超导体,K₃C₆₀具有18K的超导转变温度。最近发现,在C₆₀中掺入氯化碘后,在60K即产生超导现象^[4],这种超导现象源于有关材料中导电空穴的增加。有人^[7]将C₆₀和C₇₀分别溶于甲苯,然后让其在硅片上成膜并用溴化钾压片,发现其光致发光光谱是温度的函数,C₆₀不论是形成在硅片上的膜还是用KBr压成的片,均得到一致的发光光谱,说明C₆₀的1h高度对称性使其发光光谱不受基质的影响,而C₇₀在硅片上的膜和用KBr压成的片则显示出不同的发光光谱图,说明对称性较低的C₇₀随基质堆积次序的差异,往往使其球体发生形变,低温下,C₇₀的膜和片的发光光谱又趋于一致。还有人详细观测了C₆₀和C₇₀溶液的荧光发射光谱,并测定了C₆₀和C₇₀在激发态时的寿命,发现C₆₀与C₇₀激发态的寿命分别为 $1.17 \pm 0.02 \text{ ns}$ 和 $0.66 \pm 0.02 \text{ ns}$,并发现激发态寿命与样品浓度、激光强度有关,这种荧光吸收仅为一个相对较窄的吸收带,被认为是 $s_0 \rightarrow s_1$ 吸收。吸收光谱进一步研究了C₆₀和C₇₀在 s_1 (第一激发单线态)和 t_1 (最低三线态)之间的衰变,这种衰变过程在3.1ns内即可完成,单线态在675nm时的摩尔吸光系数为 $3800 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,三线态在965nm时的摩尔吸光系数为 $2000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, $s_1 \rightarrow t_1$ 之间的裂分能约为 3000 cm^{-1} ,这是由于C₆₀和C₇₀分子具有较大的直径,导致电子与电子之间较小的排斥能,C₇₀较C₆₀分子直径稍大,对称性较差,因而对 $s_1 \rightarrow t_1$ 的衰变将提供一个更有效的通道。C₆₀的其它光学性能,如会使入射光发生一定程度的折射,并随入射光的强度改变而变化,将来有可能成为新型光学材料。据报道,C₆₀材料在低温下还具有一定的磁性能,将来可利用这种在一定条件下的磁性制得一些有机磁性材料。C₆₀在惰性气氛中十分稳定,在空气中于370℃被氧化分解。

近几年来,C₆₀的化学反应研究十分活跃^[9],如氧化-还原反应、各种加成反应、掺杂反应、聚合反应等,尤其在加成反应方面发表的论文最多,如卤素加成、Nitrenes^[10]和 Carbenes 加成、Diels-Alder 环加成、硅烯加成、自由基加成等,许许多多C₆₀的衍生物已先后被合成出来,一些C₆₀衍生物表现出三阶非线性光学特性,一些还展示了生物医学效应的前景^[11]。

3 C₆₀的应用研究进展^[12,13]

K₃C₆₀是最早发现的一个低温超导材料,日本三菱电气公司用离子束法在C₆₀分子中掺入硼或磷,制成了半导体薄膜材料。据认为C₆₀半导体材料有较好的抗辐射性、耐热性和透明度。

C₆₀在某些条件下表现出一定的磁性,当光线通过C₆₀时,光的折射方向随光的强度而改变。科学家设想用C₆₀代替可逆充电电池镍-镉电极中的镉,日本有些公司目前已开展了用C₆₀作为镍-C₆₀可逆电池正极的研究。人们发现,C₆₀对氢的吸收,在一定条件下可达2%质量百分比,在一定温度和压力下,通过电化学过程可望达到5%,这就有可能使C₆₀成为新型氢贮存材料,以利人们寻求新的能源。人们发现,C₆₀的复合物Pd₆C₆₀具有很强的催化活性,可以在常温常压下催化二苯乙炔的化学反应,C₆₀H₃₆也具有很好的催化还原反应的作用。如果炼油厂在烃的脱氢、裂解和异构化等过程中,给铂、钨、铈催化剂中加入一些C₆₀作为催化剂添加剂,在化学工业上将很有意义。C₆₀分子中碳原子均采用 $sp^{2.25}$ 杂化态,较

石墨 sp^2 杂化态更接近金刚石的 sp^3 杂化方式,如果通过等离子体技术,则可在低压下合成金刚石膜,这种膜吸附在金属轴承上,可使其寿命大大延长。

一些水溶性 C_{60} 衍生物具有抗人体免疫缺乏病毒(HIV)的作用,这些衍生物能够同 HIV 病毒蛋白的活性部位发生作用,通过整齐地排列在非极性的 HIV 蛋白表面,使其约为 $298\text{\AA}^2$ 的部位溶剂层被破坏,进而与 HIV 活性部位键合,这就阻断了 HIV 酶的活性中心,从而获得较好的疗效。目前,由于生命科学的蓬勃兴起, C_{60} 在生物活性方面的研究方兴未艾。王乃兴、李纪生等人^[14] 目前已将一个二肽衍生物成功地键合到 C_{60} 分子上。

4 N_{60} 的提出^[15]

日本工业技术院物质工学工业技术研究所与日产汽车公司的科研人员合作,用巨型计算机进行模拟后确定,由 60 个氮原子可以结合成稳定的足球状分子 N_{60} ,结构类似于 Fullerene C_{60} 碳笼。研究认为, N_{60} 在室温下是固体,并可以稳定存在;研究还表明,与碳的情况类似,也存在由 70 个氮原子组成的 N_{70} ,计算机模拟计算 N_{60} 在理论上是存在的,如果方法得当,一定能够合成出来。

如果破坏 N_{60} 中的原子键,则其立即会变成氮气,同时将释放出巨大的热量,如将 N_{60} 制成炸药,其将是目前世界上威力最强的爆炸物之一。 N_{60} 无疑是下一代理想的火箭燃料,也有可能成为其它领域中大有前途的新材料。

5 C_{60} 在含能材料方面的应用前景

火药是中国人发明的。民用的一些火药至今仍沿用一硝二磺三炭粉的配方,而 C_{60} 是由 60 个碳原子通过大 π 体系构成的对称足球状分子,不同于石墨、无定形碳和金刚石,而是一种结构独特的碳同素异构体。因此, C_{60} 本身可以作为固体火箭推进剂的添加剂。报道认为^[16], C_{60} 微粒的抗压性是很强的。这样, C_{60} 作为推进剂添加剂,就不易使药柱发生变形,能使比冲强度提高。另外,在火箭燃料中, C_{60} 碳笼被破坏时,还会释放出额外的张力能和结合能,国外在这方面正在进行深入的研究工作。

如果能在分子水平上给 C_{60} 分子中引入一些含能基团,其应用前景将是非常广阔的。但是 C_{60} 不同于苯分子,苯分子含有氢原子,可以发生取代反应,可以用硝硫混酸进行硝化反应,而 C_{60} 是碳单质的同素异构体,不是一个化合物,其分子不能直接发生取代反应,因而也不能硝化,我们在研究 C_{60} 的有机衍生物的同时,考虑用一些新技术往 C_{60} 分子中引入若干含能基团,这将是一个非常有价值的开创性工作。目前,我们已经成功地把二硝基苯基^[17] 和三硝基苯基接到 C_{60} 球面上。同时由于 C_{60} 结构稳定、坚固,孔穴多,可设想在高压下将含能材料压入孔空中,以提高密度,使其在燃烧或爆炸过程中,释放出更大的能量。

参 考 文 献

- 1 Kroto H W, et al. *Nature*, 1985, 318: 162
- 2 Scrivens W A, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114: 7917
- 3 Krätschmer W, et al. *Chem. Phys. Lett.*, 1990, 170: 169
- 4 周公度. *大学化学*. 1992, 7(4): 29~36
- 5 周公度. *结构化学基础*. 北京: 北京大学出版社, 1989. 208~210
- 6 徐 勇. *中国科学报*, 1993. 09. 20(1).
- 7 Kim D, Lee M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114: 4429~4430
- 8 Lee M, Song O K, Seo J C, Kim D. *Chem. Phys. Lett.*, 1992, 196: 325~329
- 9 Taylor R, Walton D R M. *Nature*, 1993, 363: 685~693
- 10 王乃兴, 李纪生, 朱道本. *科学通报*, 1994, 39(20): 1873
- 11 王乃兴, 李纪生. *应用化学*, 1994, 11(4): 8
- 12 Baum R M. *Chemistry and Engineering New*, 1992, June 1, 25
- 13 Baum R. *Chemistry and Engineering New*, 1993, August 2, 3.
- 14 Wang Naixing, Li Jisheng, Zhu Daoben, et al. *Tetrahedron Letters*, 1994. (to be Published).
- 15 吴康迪. *中国科学报*. 1993. 10. 20(1).
- 16 史一京. *中国科学报*. 1993. 12. 17(4).
- 17 王乃兴, 李纪生, 朱道本. 1994 年中国青年学者有机固体学术会议论文集. 北京清华大学. 158.

APPLICATION PROSPECT OF C_{60} IN ENERGETIC MATERIALS

Wang Naixing Li Jisheng

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT C_{60} is one of new discoveries in science and a great interest in it now is arising in the fields of physics and chemistry as well as new materials. Much brilliant research has been done and a great deal of achievements in this work have been obtained. This paper elaborates on the applied prospects of C_{60} , especially, in the field of energetic materials.

KEY WORDS C_{60} , Fullerene, energetic material.