

学校编码: 10384 分类号_密级_

学号: 20520130153809 UDC_

厦 门 大 学

博士学位论文

新型氯化富勒烯的结构与形成研究

Structure and Formation of Novel Chlorinated Fullerenes

高聪丽

指导教师姓名: 谢素原 教授

黄荣彬 教授

专 业 名 称: 无机化学

论文提交日期: 2016 年 5 月

论文答辩时间: 2016 年 5 月

学位授予日期:

答辩委员会主席: _

评阅人: _

2016 年 5 月

厦门大学博硕士学位论文摘要库



Structure and Formation of Novel Chlorinated Fullerenes

A Dissertation Submitted to the Graduate School in Partial Fulfillment of
the Requirements for the Degree of Doctor Philosophy

By

Cong-Li Gao

Supervised by

Prof. Su-Yuan Xie

Prof. Rong-Bin Huang

Department of Chemistry

Xiamen University

May, 2010

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文，是本人在导师指导下进行研究工作所取得的成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。除已特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含任何他人已经发表或撰写或的研究成果。与我一同工作的同志对本研究所做的贡献均已在论文中作了明确的说明。

另外，该学位论文为（谢素原教授）课题（组）的研究成果，获得（谢素原教授）课题（组）经费或实验室的资助，在（谢素原教授）实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。）

声明人（签名）：高聪丽

2016年 5月 24日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：高聪丽

2016年5月24日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

目录

摘要	i
Abstract.....	iii
第一章 绪论.....	1
1.1 富勒烯的结构	1
1.1.1 独立五元环规则 (IPR)	2
1.1.2 非 IPR 富勒烯.....	3
1.1.2.1 非 IPR 内嵌富勒烯	3
1.1.2.2 外接非 IPR 富勒烯	3
1.2 富勒烯的合成	3
1.2.1 经典富勒烯的合成	3
1.2.1.1 激光蒸发法	3
1.2.1.2 电弧放电法	4
1.2.1.3 燃烧法.....	4
1.2.1.4 化学法.....	5
1.2.2 内嵌富勒烯的合成	6
1.2.2.1 激光消融法	6
1.2.2.2 直流电弧放电法	6
1.2.2.3 射频炉法.....	7
1.2.2.4 其他合成方法	8
1.2.3 外部衍生化富勒烯的合成.....	10
1.2.3.1 富勒烯的还原反应	10
1.2.3.2 富勒烯的亲核加成	10
1.2.3.3 富勒烯的环加成反应.....	12
1.2.4 外部衍生化的非 IPR 富勒烯的合成	12
1.2.4.1 电弧放电法	12
1.2.4.2 燃烧合成法	14
1.2.4.3 高频炉法.....	14
1.2.4.4 化学法.....	14
1.3 富勒烯的提取和分离.....	15
1.3.1 富勒烯的提取.....	15
1.3.2 高效液相色谱法富勒烯的分离.....	15
1.3.3 非高效液相色谱法富勒烯的分离	16
1.3.3.1 重结晶法	16
1.3.3.2 化学法.....	17
1.3.3.2.1 化学法在空笼富勒烯分离中的应用	17
1.3.3.2.2 化学法在内嵌金属富勒烯分离中的应用	17
1.3.3.2.3 主客体分子法在富勒烯分离中的应用	18
1.4 富勒烯的表征	20
1.4.1 核磁共振谱.....	21

1.4.2	X 射线单晶衍射	21
1.5	富勒烯的形成及生长.....	22
1.5.1.	“自下而上”(bottom-up)的形成机制	22
1.5.1.1	“五元环道路”	22
1.5.1.2	“环融合和重构道路”	23
1.5.1.3	“富勒烯道路”(Fullerene Road)	24
1.5.1.4	“闭合网络生长”(Closed network growth) 道路	24
1.5.2	“自上而下”(top-down) 的形成机制	24
1.5.2.1	石墨烯道路	24
1.5.2.2	“先上后下”(size-up/size-down) 生长形成富勒烯	25
1.6	富勒烯及富勒烯衍生物的应用	25
1.6.1	富勒烯衍生物在太阳能电池中的应用	25
1.6.1.1	富勒烯及其衍生物在聚合物有机太阳能电池中的应用	25
1.6.1.2	富勒烯及其衍生物在钙钛矿太阳能电池中的应用	28
1.6.2	富勒烯在电缆中的应用	29
1.6.3	富勒烯及其衍生物的催化性能	29
1.6.4	富勒烯衍生物在生物医学方面的应用	31
1.6.5	富勒烯在超导材料方面的应用	32
1.7	本课题的选题依据和主要研究内容.....	32
	参考文献.....	34
	第二章 电弧放电中小碳簇 C₄ 链的原位捕获.....	62
2.1	实验部分	63
2.1.1	实验条件	63
2.1.1.1	试剂.....	63
2.1.1.2	高效液相色谱	63
2.1.1.3	液相质谱条件	64
2.1.1.3.1	液相质谱直接进样条件	64
2.1.1.3.2	液相质谱高效液相色谱-质谱联用条件	64
2.1.1.4	X-射线单晶衍射分析	64
2.1.1.5	紫外吸收光谱	65
2.1.1.6	红外光谱	65
2.1.2	富勒烯的氯化碳灰的合成和提取	65
2.1.3	含 C ₄ 链的富勒烯 C ₆₀ 衍生物的高效液相色谱分离	65
2.1.3.1	C ₆₀ -(C ₄ H ₂ Cl ₄) 的高效液相色谱分离	66
2.1.3.2	C ₆₀ -(C ₆ Cl ₂ N ₂)-1 的高效液相色谱分离	67
2.1.3.3	C ₆₀ -(C ₆ Cl ₂ N ₂)-2 的高效液相色谱分离	68
2.1.4	含 C ₄ 链的富勒烯 C ₆₀ 衍生物的质谱表征	69
2.1.5	含 C ₄ 链的富勒烯 C ₆₀ 衍生物的紫外可见光谱	71
2.1.5.1	C ₆₀ -(C ₄ H ₂ Cl ₄) 的紫外可见近红外光谱	71
2.1.5.2	C ₆₀ -(C ₆ Cl ₂ N ₂)-1 的紫外可见近红外光谱	71
2.1.5.3	C ₆₀ -(C ₆ Cl ₂ N ₂)-2 的紫外可见近红外光谱	72
2.1.6	含 C ₄ 链的富勒烯 C ₆₀ 衍生物的 X-射线单晶衍射表征	73
2.1.6.1	C ₆₀ -(C ₄ H ₂ Cl ₄) 的单晶衍射分析	73

2.1.6.2	$C_{60}-(C_6Cl_2N_2)-1$ 的单晶衍射分析	74
2.1.6.3	$C_{60}-(C_6Cl_2N_2)-2$ 的单晶衍射分析	74
2.2	结果与讨论	77
	参考文献	82
第三章 氯稳定化的非 IPR 富勒烯 C_{66} 的分离和表征		85
3.1	实验部分	86
3.1.1	实验条件	86
3.1.2	原始产物的合成和提取	86
3.1.3	$^{4348}C_{66}Cl_{10}$ 的高效液相色谱分离	86
3.1.4	$^{4348}C_{66}Cl_{10}$ 的质谱表征	87
3.1.5	$^{4348}C_{66}Cl_{10}$ 紫外可见-近红外光谱	88
3.1.6	$^{4348}C_{66}Cl_{10}$ 的红外光谱	89
3.1.7	$^{4348}C_{66}Cl_{10}$ 的晶体结构表征	89
3.2	结果与讨论	90
	参考文献	96
第四章 非 IPR 富勒烯氯化物 $C_{74}Cl_{10}$ 的分离和表征		98
4.1	实验部分	98
4.1.1	实验条件	98
4.1.2	原始产物的合成和提取	98
4.1.3	$^{14049}C_{74}Cl_{10}$ 的高效液相色谱分离	99
4.1.4	$^{14049}C_{74}Cl_{10}$ 的质谱表征	99
4.1.5	$^{14049}C_{74}Cl_{10}$ 紫外可见-近红外光谱	100
4.1.6	$^{14049}C_{74}Cl_{10}$ 的晶体结构表征	101
4.2	结果讨论	102
	参考文献	110
第五章 电弧放电法中氯化富勒烯环加成产物的合成		113
5.1	实验部分	114
5.1.1	实验条件	114
5.1.2	原始产物的合成和提取	114
5.1.3	$C_{78}(2)Cl_6-(C_5Cl_6)$ 的高效液相色谱分离	114
5.1.4	$C_{78}(2)Cl_6-(C_5Cl_6)$ 的质谱表征	115
5.1.5	$C_{78}(2)Cl_6-(C_5Cl_6)$ 紫外可见-近红外光谱	116
5.1.6	$C_{78}(2)Cl_6-(C_5Cl_6)$ 的晶体结构表征	116
5.2	结果与讨论	117
	参考文献	127
第六章 七元环富勒烯 $^{id9}C_{58}$ 的分离和表征		132
6.1	实验部分	133
6.1.1	实验条件	133
6.1.2	原始产物的合成和提取	133
6.1.3	$^{id9}C_{58}Cl_{12}$ 的高效液相色谱分离	133

6.1.4	$^{id9}C_{58}Cl_{12}$ 的质谱表征	134
6.1.5	$^{id9}C_{58}Cl_{12}$ 紫外可见-近红外光谱	135
6.1.6	$^{id9}C_{58}Cl_{12}$ 的晶体结构表征.....	136
6.2	结果与讨论	137
	参考文献.....	142
第七章	总结.....	145
附录	148
致谢	149

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Table of contents

Abstract in Chinese	i
Abstract in English.....	iii
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Structures of fullerenes	1
1.1.1 Isolated pentagons rule (IPR).....	2
1.1.2 Non-IPR fullerenes.....	3
1.1.2.1 Endohedral non-IPR fullerenes.....	3
1.1.2.2 Exohedral non-IPR fullerenes	3
1.2 Synthesis of fullerenes	3
1.2.1 Syntheses of classic fullerenes	3
1.2.1.1 Laser evaporation method	3
1.2.1.2 Arc discharge method	4
1.2.1.3 Combustion method	4
1.2.1.4 Chemical method	5
1.2.2 Synthesis of endohedral fullerenes.....	6
1.2.2.1 Laser evaporation method	6
1.2.2.2 Arc discharge method	6
1.2.2.3 High frequency furnace.....	7
1.2.2.4 Other methods.....	8
1.2.3 Synthesis of exohedral fullerenes.....	10
1.2.3.1 Reduction.....	10
1.2.3.2 Nucleophilic addition.....	10
1.2.3.3 Cycloadditions	12
1.2.4 Synthesis of exohedral derivatives of non-IPR fullerenes.....	12
1.2.4.1 Arc discharge method	12
1.2.4.2 Combustion method	14
1.2.4.3 High frequency furnace	14
1.2.4.4 Chemical method	14
1.3 Extract and separation of fullerenes.....	15
1.3.1 Extract of fullerenes	15
1.3.2 HPLC separation	15
1.3.3 Non-HPLC separation	16
1.3.3.1 Recrystallization method.....	16
1.3.3.2 Chemical method	17
1.3.3.2.1 Separation of empty fullerenes with chemical method.....	17
1.3.3.2.2 Separation of endohedral fullerenes with chemical method....	17

1.3.3.2.3	Separation of fullerenes with Host-Guest method.....	18
1.4	Characterization of fullerenes	20
1.4.1	NMR spectrum.....	21
1.4.2	X-ray single crystal diffraction	21
1.5	Formation and Growth of fullerenes	22
1.5.1	“Bottom-up”.....	22
1.5.1.1	“Five pentagon road”.....	22
1.5.1.2	“Ring coalescence and annealing”	23
1.5.1.3	“Fullerene Road”.....	24
1.5.1.4	“Closed network growth”.....	24
1.5.2	“Top-down”.....	24
1.5.2.1	“Graphene Road”.....	24
1.5.2.2	“Size-up/size-down”	24
1.6	Applications of fullerenes and related derivatives	25
1.6.1	Applications in solar cell	25
1.6.1.1	Application in polomer organic solar cells.....	25
1.6.1.2	Application in perovskite solar cells.....	28
1.6.2	Applications in power cable insulation	29
1.6.3	Applications in catalysis	29
1.6.4	Applications in biomedicine	31
1.6.5	applications in superconductivity.....	32
1.7	Working-out of the subject	32
	References.....	34
Chapter 2	In-situ capture of small carbon clusters in arc discharge.....	62
2.1	Experimental section	63
2.1.1	Experimentation	63
2.1.1.1	Reagents	63
2.1.1.2	HPLC.....	63
2.1.1.3	MS.....	64
2.1.1.3.1	Direct injection.....	64
2.1.1.3.2	HPLC-MS.....	64
2.1.1.4	X-ray single crystal diffraction.....	64
2.1.1.5	UV-Vis spectra	65
2.1.1.6	FT-IR spectra.....	65
2.1.2	Synthesis and Extract of fullerenes	65

2.1.3	Separation of fullerene derivatives with C ₄	65
2.1.3.1	HPLC separation of C ₆₀ -(C ₄ H ₂ Cl ₄)	66
2.1.3.2	HPLC separation of C ₆₀ -(C ₆ Cl ₂ N ₂)-1	67
2.1.3.3	HPLC separation of C ₆₀ -(C ₆ Cl ₂ N ₂)-2	68
2.1.4	Mass spectra	69
2.1.5	UV-Vis-NIR spectra	71
2.1.5.1	UV-Vis-NIR spectra of C ₆₀ -(C ₄ H ₂ Cl ₄)	71
2.1.5.2	UV-Vis-NIR spectra of C ₆₀ -(C ₆ Cl ₂ N ₂)-1	71
2.1.5.3	UV-Vis-NIR spectra of C ₆₀ -(C ₆ Cl ₂ N ₂)-2	72
2.1.6	X-ray single crystal diffraction	73
2.1.6.1	X-ray single crystal diffraction of (C ₄ H ₂ Cl ₄)	73
2.1.6.2	X-ray single crystal diffraction of C ₆₀ -(C ₆ Cl ₂ N ₂)-1	74
2.1.6.3	X-ray single crystal diffraction of C ₆₀ -(C ₆ Cl ₂ N ₂)-2	74
2.2	Results and discussion	77
	References	82
Chapter 3 Synthesis of Long-Sought C₆₆ with Exohedral Stabilization		
85		
3.1	Experimental section	86
3.1.1	Experimentation	86
3.1.2	Synthesis and Extract of fullerenes	86
3.1.3	HPLC separation of ^{#4348} C ₆₆ Cl ₁₀	86
3.1.4	Mass spectrum of ^{#4348} C ₆₆ Cl ₁₀	87
3.1.5	UV-Vis-NIR spectra of ^{#4348} C ₆₆ Cl ₁₀	88
3.1.6	FT-IR spectra of ^{#4348} C ₆₆ Cl ₁₀	89
3.1.7	X-ray single crystal diffraction of ^{#4348} C ₆₆ Cl ₁₀	89
3.2	Results and discussion	90
	References	96
Chapter 4 Capturing the fused-pentagon C₇₄ by stepwise chlorination		
98		
4.1	Experimental section	98
4.1.1	Experimentation	98
4.1.2	Synthesis and Extract of fullerenes	98
4.1.3	HPLC separation of ^{#14049} C ₇₄ Cl ₁₀	99
4.1.4	Mass spectrum of ^{#14049} C ₇₄ Cl ₁₀	99

4.1.5	UV-Vis-NIR spectra of $^{14049}\text{C}_{74}\text{Cl}_{10}$	100
4.1.6	X-ray single crystal diffraction of $^{14049}\text{C}_{74}\text{Cl}_{10}$	101
4.2	Results and discussion	102
	References.....	110
Chapter 5 [4+2] cyclo-adduct of $\text{C}_{78}(2)\text{Cl}_6$ produced by introducing CCl_4 in arc discharge		
5.1	Experimental section	114
5.1.1	Experimentation	114
5.1.2	Synthesis and Extract of fullerenes	114
5.1.3	HPLC separation of $\text{C}_{78}(2)\text{Cl}_6-(\text{C}_5\text{Cl}_6)$	114
5.1.4	Mass spectrum of $\text{C}_{78}(2)\text{Cl}_6-(\text{C}_5\text{Cl}_6)$	115
5.1.5	UV-Vis-NIR spectra of $\text{C}_{78}(2)\text{Cl}_6-(\text{C}_5\text{Cl}_6)$	116
5.1.6	X-ray single crystal diffraction of $\text{C}_{78}(2)\text{Cl}_6(\text{C}_5\text{Cl}_6)$	116
5.2	Results and discussion	117
	References.....	127
Chapter 6 Inspired from Capture of $^{109}\text{C}_{58}$: Fullerene Road		
Detouring $I_h\text{-C}_{60}$.....		
6.1	Experimental section	133
6.1.1	Experimentation	133
6.1.2	Synthesis and Extract of fullerenes	133
6.1.3	HPLC separation of $^{109}\text{C}_{58}\text{Cl}_{12}$	133
6.1.4	Mass spectrum of $^{109}\text{C}_{58}\text{Cl}_{12}$	134
6.1.5	UV-Vis-NIR spectra of $^{109}\text{C}_{58}\text{Cl}_{12}$	135
6.1.6	X-ray single crystal diffraction of $^{109}\text{C}_{58}\text{Cl}_{12}$	136
6.2	Results and discussion	137
	References.....	142
Chapter 7 Summery		
Appendix.....		
Acknowledgement		

摘要

富勒烯独特的球形结构和物理化学性质，使它在光电、催化、医学等领域都有广泛的应用，目前仅有 C_{60} 、 C_{70} 以及它们的部分衍生物实现了商业化生产和应用，而拥有庞大异构体种类和数量的非 IPR 富勒烯，因为十分活泼而难以捕获，故非 IPR 富勒烯的稳定化合成为富勒烯研究的重要方向之一。非 IPR 富勒烯可以通过内嵌衍生化法和外接衍生化法的方式得到稳定并合成表征出来。本论文通过对氯原子参与的电弧放电法合成得到的碳灰进行分离和表征，得到了一系列新的非 IPR 富勒烯及富勒烯衍生物，并通过质谱和单晶 X 射线衍射对其结构和性质进行了一系列的研究，主要包括以下几方面的工作：

一：通过对氯原子参与的电弧放电法合成得到的碳灰进行分离和表征，得到三个含有小碳簇 C_4 的富勒烯 C_{60} 的衍生物： $C_{60}-(C_4H_2Cl_4)$ ， $C_{60}-(C_6Cl_2N_2)-1$ 和 $C_{60}-(C_6Cl_2N_2)-2$ 。它们的结构通过 X-射线单晶衍射得到确定。单晶数据证实石墨蒸发自组装形成的小碳簇 C_4 的确会以碳链的形式存在，解释了石墨蒸发气相质谱实验中 C_4 团簇信号较低的原因。 C_{60} 作为捕获剂，原位地捕获到了电弧放电法富勒烯形成过程中不稳定的中间体分子，为富勒烯形成机理的研究和认识提供了新的实验证据。

二：通过对氯原子参与的电弧放电法合成得到的碳灰进行分离和表征，得到一个新的非 IPR 富勒烯氯化物^{#4348} $C_{66}Cl_{10}$ 。单晶数据分析表明^{#4348} $C_{66}Cl_{10}$ 含有两对相邻五元环，具有 C_{2v} 的对称性，相邻五元环处张力的释放以及由 sp^3 碳原子所分割成的两个带有芳香性的 sp^2 杂化的片段分子 C_6 和 C_{50} 使得这个一直存在却未被准确表征得到的含有 66 个碳原子的碳笼被稳定下来。

三：通过对氯原子参与的电弧放电法合成得到的碳灰进行分离和表征，得到富勒烯 C_{74} 的第一个非 IPR 富勒烯异构体， $C_{1-}^{#14049}C_{74}$ 。通过单晶 X-射线确定了 $C_{1-}^{#14049}C_{74}Cl_{10}$ ，该结构是 C_{74} 的 14,246 个异构体中第一个被准确表征的含有相邻五元环的 C_{74} 异构体。 C_{74} 上相邻五元环所引起的张力可以通过逐步氯化得到稳定，其逐步氯化过程可以通过密度泛函理论计算模拟及多级质谱实验进行解释。

四：通过对氯原子参与的电弧放电法合成得到的碳灰进行分离和表征，得到

一个新的富勒烯衍生物，该衍生物的结构为氯原子参与的电弧放电法合成富勒烯的氯化机理的理解提供了新的实验证据。密度泛函理论计算和 Car-Parrinello 分子动力学模拟证实位于 $C_{2v}(2)-C_{78}$ 碳笼底部的轮烯结构上的六个氯原子在 C_5Cl_6 加成之前加成到碳笼上的。质谱实验和理论计算证实在三个不同的温度区间里有三个不同的成分，即裸碳笼首先形成，在向外扩散的过程中时遇到氯原子，而那些已经氯化的多环芳烃则多存在于温度更低的反应区间。

五： C_2 单元在富勒烯形成中扮演了重要的角色。关于富勒烯形成的两大观点：自下而上和先上后下，都与 C_2 单元的参与（插入或解离）有关。这里，我们通过氯原子参与的电弧放电法合成得到的碳灰进行分离和表征，得到一个非 IPR 富勒烯氯化物 $^{id9}C_{58}Cl_{12}$ ，从结构和理论上证明 C_2 插入比 C_2 解离更加容易进行。 $^{id9}C_{58}$ 作为 C_{60} 的邻居，与 $^{#2182}C_{62}$ 一样，均来自 C_{56} 的异构体，并通过 C_2 插入获得。 $^{d9}C_{58}$ 的发现为富勒烯自下而上的生长机理提供了新的实验证据。

$^{#4348}C_{66}Cl_{10}$ 、 $^{#14049}C_{74}Cl_{10}$ 和 $^{id9}C_{58}Cl_{12}$ 的合成和表征，为非 IPR 富勒烯家族增添了新成员，使我们通过电弧放电的方法得到了除 C_{52} 以外的其他所有碳簇（从 C_{50} 到 C_{78} ）的非 IPR 富勒烯衍生物，为富勒烯电弧放电法自下而上形成机理的研究提供了重要的实验依据和理论支撑。此外，含有小碳簇 C_4 链的富勒烯衍生物和全氯代环戊二烯与 $C_{78}Cl_6$ 的[2+3]加成产物的捕获和表征为石墨电弧放电中碳原子簇的自组装过程及氯原子参与下的电弧放电法中新型富勒烯氯化物的形成提供进一步的理解和认识。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库