

碳团簇的结构及其演进*

姚阳榕 谢素原**

(厦门大学化学化工学院化学系 厦门 361005)

摘要 碳团簇是一种新型的碳材料,自20世纪80年代被发现以来,就以其独特的结构和优越的性能而在科学界掀起了研究狂潮。碳团簇的范畴非常广泛,小到气相中的单个碳原子,大到富勒烯、碳纳米管、碳纳米锥、石墨烯等都可以看作是碳团簇的存在形式。研究碳团簇的结构及其演进,解开碳团簇形成机理之谜,对开拓新型碳团簇材料的结构和应用都具有重要意义。本文对碳团簇的结构及其演进过程进行了回顾,并概述了目前碳团簇的合成方法、碳团簇结构的表征手段以及碳团簇演进的研究现状。

关键词 碳团簇 富勒烯 氯化富勒烯 合成 结构 X-射线单晶衍射 形成机理

中图分类号: O613.71 文献标识码: A 文章编号: 1005-281X(2019)01-0050-13

Structures and Progress of Carbon Clusters*

Yangrong Yao, Suyuan Xie**

(Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract Carbon clusters, a new type of carbon material, have attracted great attentions in scientific community due to the unique structures and superior performances since its discovery in the 1980s. Carbon clusters have a wide range of categories ranging from single carbon atom in the gas phase to fullerenes, carbon nanotubes, carbon nanocones, graphenes, etc. It is of great significance to study the structures and progress of carbon clusters and solve the mystery of the formation mechanism for exploring new structures and applications of carbon cluster materials. In this paper, we review the structures and progress of carbon clusters and summary the synthesis, characterization and current state of progress of carbon clusters.

Key words carbon clusters; fullerenes; chloride fullerenes; synthesis; structure; X-ray single crystal diffraction; formation mechanism

Contents

- | | |
|---|--|
| 1 Introduction | 2.5 Combustion |
| 2 Synthetic approaches toward carbon clusters | 3 Structural characterizations toward carbon clusters |
| 2.1 Laser vaporization | 3.1 Nuclear magnetic resonance spectroscopy |
| 2.2 Arc-discharge | 3.2 X-ray single crystal diffraction |
| 2.3 Glow discharge | 4 Current state of progress of carbon clusters |
| 2.4 Microwave plasma | 4.1 C ₅ ~C ₂₀ : the formation of curvature |
| | 4.2 C ₂₀ ~C ₅₀ : mysterious “Bermuda Triangle” |

收稿: 2019年1月1日, 收修改稿: 2019年1月3日, 网络出版: 2019年1月4日(特约)

* 国家自然科学基金项目(No.21721001, 51572231)资助

The work was supported by the National Natural Science Foundation of China(No.21721001, 51572231).

** Corresponding author e-mail: syxie@xmu.edu.cn

- 4.3 $C_{50} \sim C_{70}$: pentagon-fused fullerenes
 4.4 $C_{70} \sim C_{90}$: larger fullerenes
 4.5 $C_{90} \sim$: giant fullerenes to carbon nanotubes
 5 Conclusion and perspective

1 引言

碳在元素周期表中排在第六位,在地壳中的含量仅为 0.018%,但碳却是构成生命的最重要元素之一,是目前已知的所有生命的骨架,可以说,没有碳,就没有生命的存在。碳元素之所以能够成为我们生命的构成元素,跟我们的生活息息相关,这与碳元素所形成的灵活多变的化学键有关,因为碳-碳之间可以形成单键、双键、三键甚至四键^[1],可与元素周期表中的大多数元素形成化学键,而且所形成的化学键强度适中,适于通过各种反应途径进行修饰。同时,碳也是一类非常重要的材料,碳材料的年产量是所有元素中最高的,比排名第二的铁高十倍以上。在目前这个阶段,碳材料的应用遍及我们生活的方方面面,大家所熟知的轮胎中,就有作为一类最为重要的补强剂添加其中的炭黑,在锂电池中作为电极材料的石墨,以及作为航空材料的碳纤维、作为超硬材料的金刚石、作为吸附材料的活性炭等,都是碳材料家族的重要成员。

人类对碳的认识始于对煤炭的使用。我国是最早使用煤炭的国家之一,据《汉书·地理志》记载:“豫章郡出石,可燃为薪”,这里的石指的就是煤炭,说明在汉代,人们就已经掌握了利用燃烧煤炭获取能源的方式,但是这是一个破坏环境、产生大量的温室气体的途径。煤炭不完全燃烧产生的 CO 会对人体产生毒害作用,吸入高浓度的 CO 甚至会窒息死亡;而煤炭完全燃烧产生的 CO_2 则是人类活动产生的最主要的温室气体,其影响是破坏了自然界的碳循环系统,使得气候异常,最终危害人类生存。因此,应尽快加强科研投入,彻底解决这个问题。自然界的碳还会以单质的形式存在,金刚石和石墨就是人类最早发现的两种碳的同素异形体。金刚石是硬度最大的天然矿石,同时也是一种贵重的宝石,极具价值。金刚石中所有碳原子以 sp^3 键相连,以四面体的形式组成无限的三维骨架。石墨也是一种天然矿石,我国也是最早使用石墨的国家之一,在黑龙江、山东、福建等地具有非常丰富的石墨矿藏。在石墨中,所有碳原子以 sp^2 键与其他三个碳原子相连,形成如蜂巢式无限键连的六边形二维平面,因此石墨具有耐高温、易导热、易导电、高润滑性、高化学稳

定性等优异的特性,是应用最广的碳材料之一。

到了 20 世纪 80 年代,人类对碳的认识进入了一个全新的阶段。碳团簇作为一类丰富的新家族受到了人们的重视,以碳的第三种同素异形体开始登上了历史舞台。其中一个最具开创性的发现就是利用激光产生一系列的碳团簇,并且通过质谱检测得到,图 1 是一幅典型的碳团簇质谱图,是 1984 年由 Exxon 实验室的 Rohlffing 等报道的^[2],当时他们使用 Smalley 设计的激光蒸发石墨和飞行时间质谱检测到一系列碳团簇 C_n 的峰。1985 年,Smalley、Kroto、Curl 等通过对成簇过程的优化,使 C_{60} 和 C_{70} 等由五元环和若干六元环构成的笼状富勒烯的含量占据绝对优势而被发现^[3]。随着富勒烯的宏量制备方法的建立,以及 C_{60} 、 C_{70} 等特殊性质的研究,富勒烯的影响遍及物理、化学、材料、生命、天文等各个方面,富勒烯的发现者们也因此获得了 1996 年的诺贝尔化学奖。

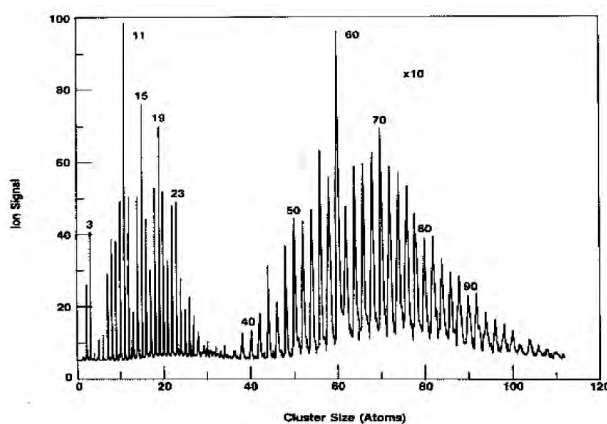


图 1 碳团簇的质谱图^[2]

Fig.1 The mass spectra of carbon clusters^[2]

事实上,从图 1 可以看出,少于 28 个碳原子的碳团簇呈现奇偶交替,一些丰度很高的“幻数”碳团簇含有奇数个碳原子,而大于 38 个原子的主要是含偶数碳原子的碳团簇。碳团簇不仅包含了 C_{60} 、 C_{70} 等少数几种大家熟知的富勒烯,而且是由数个到数十个乃至成百上千个碳原子组成的大家族。在碳团簇的大家族中,已有大量文献可以证明,大的碳团簇是由小碳团簇生长而来^[4-15]。例如,在富勒烯发现之始,Smalley 等就提出了“团队路线”机理,他认为石墨在被激光蒸发以后会被原子化,之后碳原子相互结合形成小碳簇,小碳簇会逐步结合之后成环,最后通过结构重排形成五元环六元环相接的多环中间体,之后再逐步吸收小碳簇最终形成闭合笼状的富勒烯^[4,10]。在 2012 年,Kroto 等^[14]利用激光消融

法,通过将石墨靶替换成 C_{60} ,再利用原位共振质谱进行检测,发现 C_{60} 可以通过吸收 C_2 碎片或者连续吸收 C_1 碎片逐步形成更大的富勒烯。在总结实验现象之后, Kroto 发现整个过程是在一个闭合碳笼的条件下形成的,并且是一个不可逆的过程,因此,提出了“闭合网络生长”的形成机理^[14]。也就是说图 1 质谱图中展示的实际是逐步演进的系列碳团簇。对这一系列碳团簇结构的理解,对解开碳团簇形成机理之谜,探索碳团簇的特殊结构或性能,开拓新型碳团簇材料的应用,都具有重要意义。

2 碳团簇的合成方法

经过三十多年的摸索,人们对碳团簇的生成条件有了长足的认识,并且可以通过宏量合成直接得到,通常可以应用激光^[2,3,16]、电弧^[17,18]、辉光^[19,20]、微波^[21,22]等物理技术结合化学反应环境来合成得到碳团簇,还可以用燃烧^[23~26]的方法,进行碳团簇的宏量合成。

2.1 激光蒸发法

Smalley 等在 1985 年^[3]通过激光脉冲来蒸发石墨(装置如图 2 所示),在石墨表面生产一系列碳团簇,这些碳团簇可以通过飞行时间质谱检测得到。这种方法是利用激光脉冲来对石墨进行气化,受热后的石墨则会缓慢蒸发,产生的碳原子或者碳团簇之后相互碰撞,最终生成 C_{60} 及其他富勒烯。但是,这种方法产生的碳团簇的凝聚速度非常快,因此无法充分反应,得到的富勒烯产率非常低。

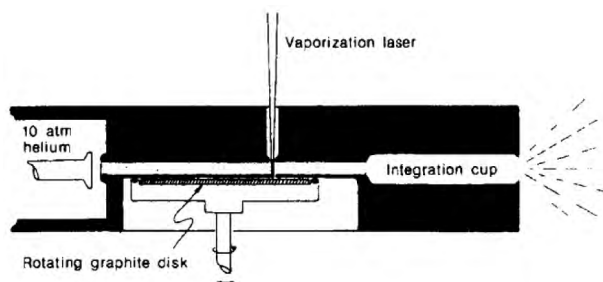


图 2 激光蒸发法装置示意图^[3]

Fig.2 Schematic diagram of laser vaporization system^[3]

2.2 电弧放电法

1990 年, Krättschmer 等^[17]使两根石墨棒相互接触,将其置于一个密闭腔体中,并通入一定量氦气,再通过电阻丝对石墨棒加热,使石墨蒸发成为气态的小碳簇,这些小碳簇在氦气气氛中相互碰撞,最终冷却退火生成 C_{60} 及其他富勒烯,从而可以在生成的炭灰中得到毫克级的富勒烯。后来, Smalley 等^[18]

将这一方法进行改进,使两个石墨棒不需要真正接触在一起,只需要通过调节距离使在两个石墨棒中间产生稳定的电弧,装置图如图 3 所示。通过电弧放电法,可以使富勒烯的产率达到了毫克级别,使富勒烯的研究进入一个全新的阶段,是富勒烯领域中的一座里程碑。

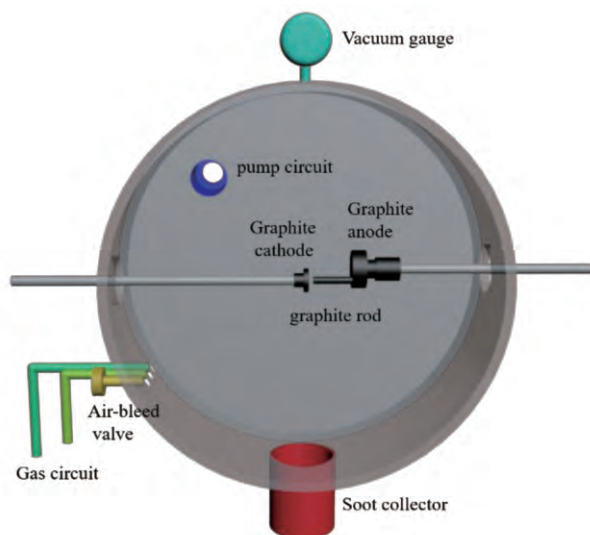


图 3 电弧放电法装置示意图^[18]

Fig.3 Schematic diagram of arc-discharge system^[18]

2.3 辉光放电法

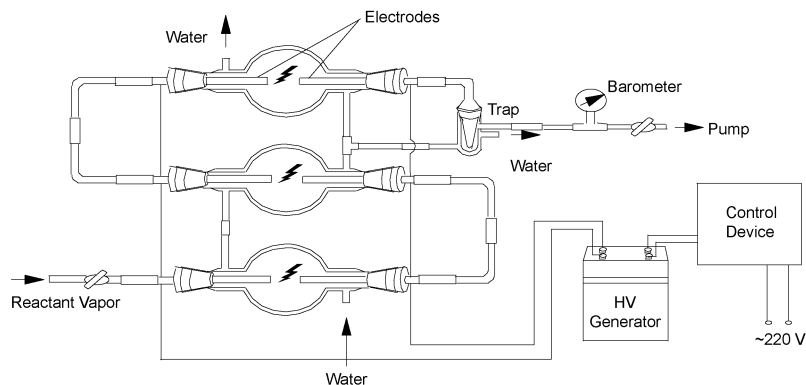
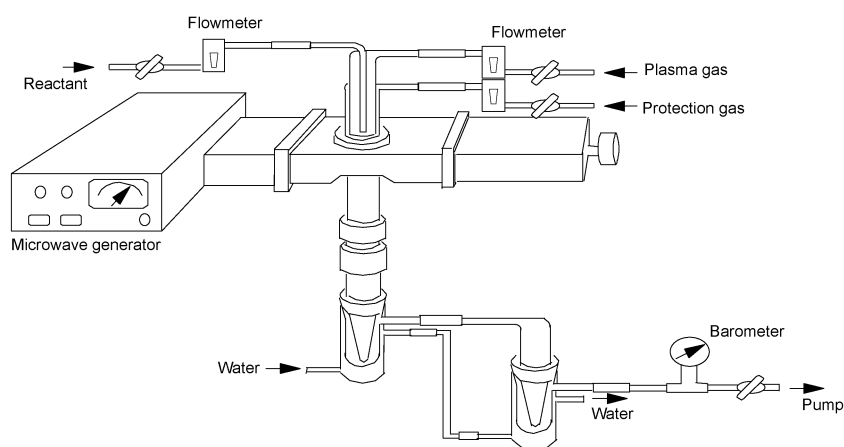
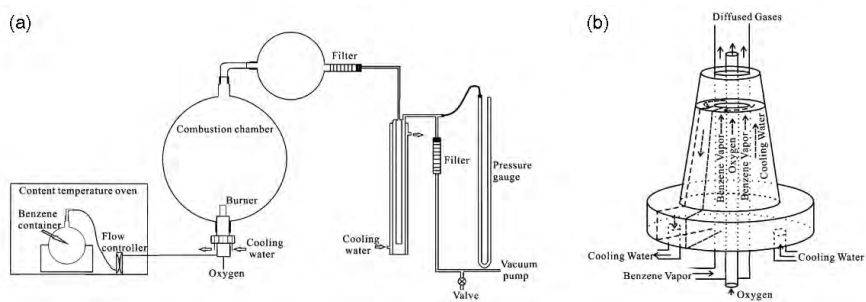
辉光放电法是本课题组首次开发的一种新型的富勒烯合成方法^[19,20]。该方法是在四氯化碳的气氛下,通过对电极施加高压产生的辉光溅射石墨,产生一系列的碳团簇,并且四氯化碳会分解形成氯原子,这些氯原子可以和碳团簇进行反应,得到高产率的氯化富勒烯,其装置如图 4 所示。

2.4 微波等离子体法

微波等离子体法也是我们本课题组开发的一种新型的富勒烯合成方法^[21,22]。原理是将微波转为气体的内能,从而对气体激发和电离,形成等离子体,我们以氯仿为原料来辅助合成一系列氯化的碳团簇。研究表明,反应的真空度、微波能量以及氯仿的进样量都会影响碳团簇的生成。其装置如图 5 所示。

2.5 火焰燃烧法

1991 年, Howard 等^[23]在低真空(5.33 kPa)的环境中,利用苯-氧火焰进行燃烧,得到了高产量的富勒烯 C_{60} 和 C_{70} 。本课题组通过对该方法进行改进^[24~26],装置图如图 6 所示,在燃烧的产物中,除了 C_{60} 和 C_{70} 外,还有一系列含氢的碳团簇,对研究碳团簇的演进具有重大的意义。该方法操作简单,可连

图4 辉光放电法装置示意图^[19, 20]Fig.4 Schematic diagram of glow discharge system^[19, 20]图5 微波等离子体法装置示意图^[21, 22]Fig.5 Schematic diagram of microwave plasma system^[21, 22]图6 (a) 玻璃火焰燃烧装置示意图; (b) 燃烧头的结构图^[24]Fig.6 (a) The glass combustion generator and (b) configuration of the burner^[24]

续进料,参数易控,并且可以实现高产率高产量地生产富勒烯,是目前工业中宏量生产富勒烯的主要方法之一。

3 碳团簇结构的表征方法

以往对碳团簇的研究主要依赖于质谱,结合“离子漂移”^[27]和“光电子能谱”^[28]等气相研究技

术,再通过理论模拟,理解碳团簇(尤其是具有“幻数”的碳团簇)的结构。然而,气相条件下对许多碳团簇的结构无法精确表征,因而,也就无法理解碳团簇的结构演进。要理解碳团簇的结构演进,还需要依靠精确的结构表征手段,包括核磁谱学分析和单晶衍射分析,这就需要得到足够的样品,需要在液相或固相条件进行样品测试。这意味着需要对气相中

观察到的每一个质谱峰所代表的碳团簇,通过宏量方法进行制备和分离纯化,得到毫克级的高纯碳团簇,再结合谱学分析技术进行结构表征。

3.1 核磁共振波谱法

碳团簇顾名思义是一种由碳元素组成的物质,但是每个碳原子由于键连方式的差异会导致化学环境不同,因此 ^{13}C 核磁共振波谱就是一种辨别结构非常有效的手段。通过分析核磁谱图中信号的化学位移和强度的分布就可以得到结构的对称性,因此对于高对称性的结构,例如 I_h 结构的 C_{60} 就只有一根信号峰,又例如对于 D_{5h} 结构的 $D_{5h}(271)-\text{C}_{50}\text{Cl}_{10}$ ^[29](其中271是 D_{5h} 对称的 C_{50} 在经典富勒烯中的螺旋编号,下同),可以得到四根化学位移不同的信号峰,因此在早期对碳团簇的表征中,核磁共振波谱是不可或缺的重要结构表征手段。但是,随着碳团簇的结构越来越多,核磁共振波谱的弊端也渐渐显露出来。首先,要得到有效的 ^{13}C 核磁共振波谱需要多达数毫克的碳团簇样品并且需要多达数天谱图的积累,而目前除了少数结构稳定的碳团簇(如 C_{60} 、 C_{70})外,多数的碳团簇达不到获得清晰核磁谱图所需要的样品量,因此大多数结构只能望“核”兴叹。其次,由于在碳团簇的家族中,可以通过核磁表征有效地辨别的高对称结构仅仅只是少数,随着低对称性结构越来越多地被分离出来,核磁波谱的表征则显得十分乏力,甚至还可能对结构的误认。例如, Sc_2C_{66} 曾在2000年通过核磁表征和理论计算,结构被认为是 $\text{Sc}_2@C_{2v}(4348)-\text{C}_{66}$ ^[30]。然而在14年以后,这个结构通过单晶衍射结构表征,确定无疑地校正为 $\text{Sc}_2@C_{2v}(4059)-\text{C}_{66}$ ^[31]。造成乌龙的原因则是编号为4348和4059的 C_{66} 都是 C_{2v} 对称的结构,核磁表征对这样结构的辨认则显得十分乏力。

3.2 X-射线单晶衍射法

为了对更多的碳团簇在结构上可以更精确地辨认,X-射线单晶衍射光谱是目前最可靠也最有效的表征手段。但是在早期,要生长出一块适合X-射线衍射的高质量单晶则是非常困难的,这是因为碳团簇成笼形成富勒烯以后是球状分子,分子本身会不断旋转,从而难以堆积成为高质量单晶。并且,就算获得了可以进行测试的单晶,也会因为分子本身的旋转,使得晶体呈现多重无序,难以解析。在1999年,Balch等^[32]首次利用八乙基金属卟啉化合物和富勒烯一起形成共晶,一方面卟啉的平面可以和富勒烯的表面进行超分子组装,形成 $\pi-\pi$ 堆积作

用,限制富勒烯转动,另一方面卟啉的8个乙基就如爪子一般,也可以限制富勒烯转动,减少富勒烯晶体的无序。到目前为止,通过与八乙基金属卟啉化合物形成共晶而得到富勒烯的结构已经达到百余种。本课题组在2016年成功对巴基碗进行功能化^[33],合成了硫醇化的硫杂巴基碗,得益于其碗状结构及电子给体的能力,这个分子可以与富勒烯 $\text{C}_{60}/\text{C}_{70}$ 形成超分子组装体,通过X-射线单晶衍射分析发现其在与富勒烯组装以后,可以形成一维超分子链,表现出优异的热稳定性及光电导性,如图7所示。

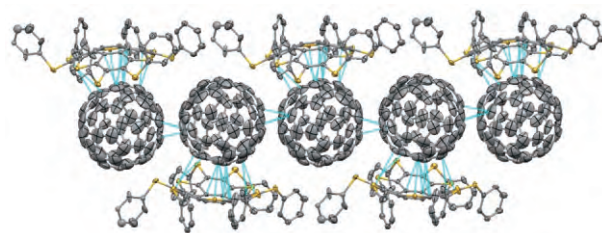


图7 硫杂巴基碗/ C_{60} 超分子组装一维超分子链^[33]

Fig. 7 One-dimensional supramolecular chain of sulfur-doped buckybowls/ C_{60} ^[33]

最近,本课题组又通过对碗烯进行功能化,合成了十吡咯碗烯^[89],简称为DPC,我们发现十吡咯碗烯与富勒烯具有非常匹配的作用力,几乎与目前所有种类的富勒烯包括空笼富勒烯、富勒烯衍生物、内嵌富勒烯、杂富勒烯和富勒烯双聚体都可以进行超分子组装,如图8所示。十吡咯碗烯与富勒烯都是以2:1的比例进行超分子组装,从而形成(+)DPC {fullerene} DPC(-)超分子共晶。这就好比一双灵活的“手”托住一个“球”一般,并且可以根据“球”的尺寸和作用力灵活地改变“手”张开的角度,其中,十吡咯碗烯中的碗烯就好比“手掌”一般可以托住富勒烯,而十个吡咯就如“手指”一般灵活,可以根据富勒烯的种类而改变其朝向,因此,我们首次提出“巴基手”的概念。“巴基手”与富勒烯形成的超分子共晶可以形成独特的二维超分子结构,在光学、热学以及电子学等领域具有非常有价值的潜在应用。我们也相信在不久的将来,会有越来越多的富勒烯可以通过“巴基手”形成超分子共晶,而被表征出来。

4 碳团簇的研究现状

对于结构稳定的碳团簇(例如 C_{60} 、 C_{70} 等稳定的富勒烯),可以通过宏量合成直接得到,但许多碳团簇本身只能存在于气相条件,在液相或固相条件下

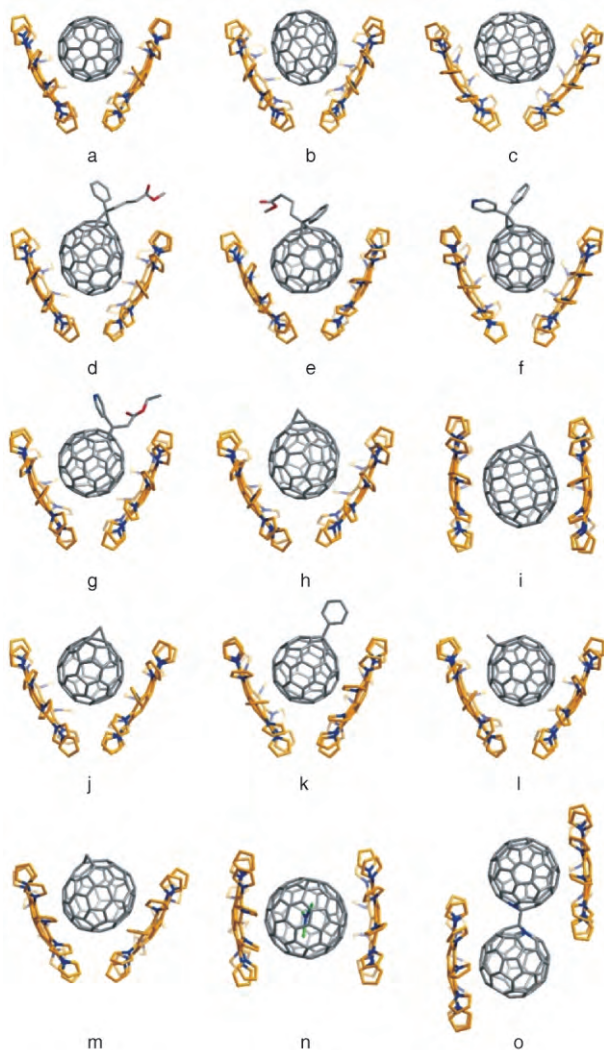


图8 “巴基手”与各类型富勒烯超分子组装共晶结构图。其中(a) 2DPC{ C_{60} } ; (b) 2DPC{ C_{70} } ; (c) 2DPC{ C_{90} } ; (d) 2DPC{ α - $PC_{71}BM$ } ; (e) 2DPC{ β_1 - $PC_{71}BM$ } ; (f) 2DPC{PCP} ; (g) 2DPC{PCAE} ; (h) 2DPC{ $C_{5-C_{71}H_2-I}$ } ; (i) 2DPC{ $C_{5-C_{71}H_2-II}$ } ; (j) 2DPC{ $C_{65}H_6$ } ; (k) 2DPC{ $C_{60}HPh$ } ; (l) 2DPC{ $C_{60}HCH_3$ } ; (m) 2DPC{ $C_{2v-C_{71}H_2-III}$ } ; (n) 2DPC{ $Sc_3N@C_{80}$ } ; (o) 2DPC{ $(C_{59}N)_2$ }^[89]

Fig. 8 Crystallographic structures of co-crystals between DPC and fullerenes. (a) 2DPC{ C_{60} } , (b) 2DPC{ C_{70} } , (c) 2DPC{ C_{90} } , (d) 2DPC{ α - $PC_{71}BM$ } , (e) 2DPC{ β_1 - $PC_{71}BM$ } , (f) 2DPC{PCP} , (g) 2DPC{PCAE} , (h) 2DPC{ $C_{5-C_{71}H_2-I}$ } , (i) 2DPC{ $C_{5-C_{71}H_2-II}$ } , (j) 2DPC{ $C_{65}H_6$ } , (k) 2DPC{ $C_{60}HPh$ } , (l) 2DPC{ $C_{60}HCH_3$ } , (m) 2DPC{ $C_{2v-C_{71}H_2-III}$ } , (n) 2DPC{ $Sc_3N@C_{80}$ } , (o) 2DPC{ $(C_{59}N)_2$ } . Reprinted with permission^[89] . Copyright 2019 Springer Nature Publishing AG

不能稳定存在,这就涉及到活泼碳团簇的稳定化技术,只有将活泼碳团簇稳定下来才能进行分离纯化并表征结构,才能实现对碳团簇结构演进的理解。找到在不影响碳团簇生长的条件下稳定活泼碳团簇的方法,进而有机会分离得到成系列的碳团簇或其衍生物,是理解团簇结构演进道路的关键。

4.1 $C_5 \sim C_{20}$: 弯曲的形成

对于小碳簇,在气相总以自由基的形式存在,化学活性高,寿命短暂,难以用常规的方法检测到,但是可以利用富勒烯电子受体的性质来进行捕获。这一方法的巧妙之处在于,富勒烯本身既是反应产物,又是捕获剂,从原理上说不会影响碳团簇的生长过程。在燃烧反应合成富勒烯的过程中,以 C_{60} 和 C_{70} 都能捕获得到环戊二烯等含有几个或十几个碳原子的碳团簇^[26]。环戊二烯是碳团簇 C_5 的氢化物,从 C_5 到 C_{20} 是决定了碳团簇弯曲结构演进过程^[34]。本课题组利用从燃烧的方法分离得到了环戊二烯(C_p)以及一系列环戊二烯的甲基衍生物($C_p(CH_3)_n$, $n=1\sim 4$)被 C_{60} 捕获下来的富勒烯衍生物,并且还从燃烧的炭灰中分离出了具有五元环的 $C_{12}H_8$ 、 $C_{15}H_{10}$ 、 $C_{18}H_{10}$ 和 $C_{20}H_{10}$ 的被氢稳定下来的小团簇单元。因此,我们通过实验提出了碳团簇弯曲的形成机理C1/C2生长机理,证明了最小的碳团簇的弯曲单元 C_{20} 是以 C_5 环为起点,经历了连续单个碳原子的进攻形成 C_6 和 C_7 ,再通过C2进攻形成具有一个五元环和一个六元环的 C_9 ,依次类推,最后形成了弯曲的最小单元 C_{20} ,整个过程如图9所示。C1/C2生长机理的提出解决了传统认为的以 C_6 环为起始,C2进攻生长机理所不能解释的碳团簇弯曲的形成,同时 C_{20} 也可以看作是 C_{60} 的一个亚单元,对于理解整个碳团簇的形成又跨出了坚实的一步,也激励了我们不断前进,最终攻克这一科学难题。

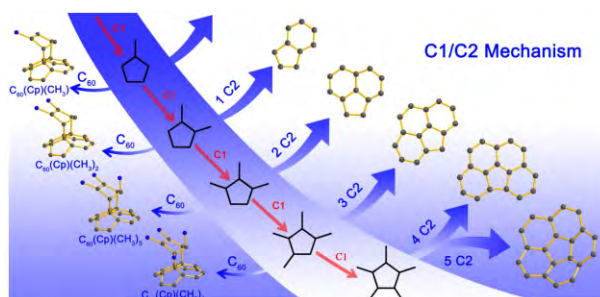


图9 C1/C2机理形成 C_{20} 示意图^[34]

Fig. 9 Schematic diagram for the formation of C_{20} by C1/C2 mechanism^[34]

4.2 $C_{20} \sim C_{50}$: 神秘的“百慕大三角”

气相研究证明, 大于 20 个碳原子的碳团簇有可能是碗状或环状结构, 也可以形成富勒烯笼状结构。最小的富勒烯 C_{20} 结构已经被报道, 但该结构不是在碳簇形成的过程中被捕获的^[35, 36]。正如图 1 所展示, 从 $C_{30} \sim C_{40}$ 这一系列的碳团簇丰度极低, 迄今只在气相条件下观察到其质谱信号。我们在之前的工作中, 利用二次氯化的方法^[37], 通过液相色谱-质谱联用的方法, 得到了一系列从 $C_{18} \sim C_{34}$ 的氯化物的质谱信号, 如图 10 所示。但是这一区域的碳团簇由于含量极低, 至今没有结构被表征出来, 就好比“百慕大三角”一般, 是一个非常神秘的区域, 但是我们坚信在不久的将来, 一定可以拨开这个神秘区域的迷雾, 将其中的秘密一层一层解析出来。

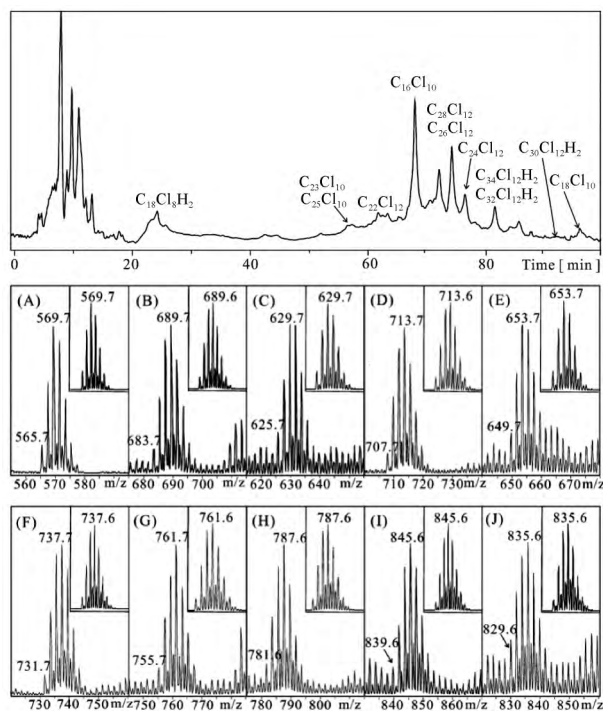


图 10 $C_{20} \sim C_{34}$ 团簇氯化物在色谱中的分布以及对应的质谱图。其中 (A) $C_{18}Cl_{10}$; (B) $C_{22}Cl_{12}$; (C) $C_{23}Cl_{10}$; (D) $C_{24}Cl_{12}$; (E) $C_{25}Cl_{10}$; (F) $C_{26}Cl_{12}$; (G) $C_{28}Cl_{12}$; (H) $C_{30}Cl_{12}H_2$; (I) $C_{32}Cl_{12}H_2$; (J) $C_{34}Cl_{12}H_2$ ^[37]

Fig. 10 The distribution of chlorinated carbon clusters ranging from C_{18} to C_{34} and their corresponding mass spectra: (A) $C_{18}Cl_{10}$; (B) $C_{22}Cl_{12}$; (C) $C_{23}Cl_{10}$; (D) $C_{24}Cl_{12}$; (E) $C_{25}Cl_{10}$; (F) $C_{26}Cl_{12}$; (G) $C_{28}Cl_{12}$; (H) $C_{30}Cl_{12}H_2$; (I) $C_{32}Cl_{12}H_2$; (J) $C_{34}Cl_{12}H_2$ ^[37]

4.3 $C_{50} \sim C_{70}$: 含相邻五元环的富勒烯

根据欧拉多面体定理, 可以计算得出这样的结

论: 经典的富勒烯含有的五元环数量是 12 个, C_{60} 是含有独立五元环的最小的富勒烯, 因此, 小于 C_{60} 的富勒烯就将会出现五元环相邻的情况。早在富勒烯被发现后不久的 1987 年, Kroto 就提出了一个“独立五元环规则”^[38], 符合该规则的富勒烯称为 IPR 富勒烯, 不符合这个规则的富勒烯则称为 non-IPR 富勒烯, 该规则指出, 含有相邻五元环的富勒烯将因其强表面张力和反芳香性结构而变得不稳定, 从迄今得以分离的稳定富勒烯来看, 这一规则的正确性被无一例外地得到验证。

实际上, 从 C_{50} 到 C_{70} 这段区间的碳团簇, 除了最开始被发现的 I_h-C_{60} 和 $D_{5h}-C_{70}$ 是符合独立五元环规则的 IPR 富勒烯外, 其余的富勒烯均是含有相邻五元环的 non-IPR 富勒烯。但是, 如何有效地稳定含相邻五元环的富勒烯, 在富勒烯被发现后的 15 年间, 都没有得以突破。第一个被报道的稳定含相邻五元环富勒烯的方法是通过内嵌金属原子或金属团簇^[39], 这一方法是在碳电弧制备碳团簇的过程中引入金属, 适于稳定中等大小的富勒烯, 但并不适用于捕获小富勒烯, 原因是小富勒烯的内腔太小而难以容纳金属或金属团簇, 而且, 由于金属的引入会影响成簇反应进程, 进而影响碳团簇的结构演进。

2004 年, 本课题组报道了第一个小于 C_{60} 的小富勒烯的捕获, 通过氯化的方法将 $D_{5h}(271)-C_{50}$ 稳定为 $D_{5h}(271)-C_{50}Cl_{10}$ ^[29]。后来, 又通过氯化捕获得到了 $C_{2v}(540)-C_{54}Cl_8$ ^[40]、 $C_s(864)-C_{56}Cl_{12}$ ^[40]、 $C_{2v}(913)-C_{56}Cl_{10}$ ^[41]、 $D_2(916)-C_{56}Cl_{12}$ ^[42]、 $C_{2v}(1809)-C_{60}Cl_8$ ^[43]、 $C_s(1804)-C_{60}Cl_{12}$ ^[43]、 $C_{3v}(1911)-C_{64}Cl_4$ ^[44]、 $C_s(4169)-C_{66}Cl_6$ ^[40]、 $C_s(4169)-C_{66}Cl_{10}$ ^[40]、 $C_{2v}(4348)-C_{66}Cl_{10}$ ^[45]、 $C_1(\text{hept})-C_{68}Cl_6$ ^[13]、 $C_2(8064)-C_{70}Cl_{10}$ ^[46]、 $C_{2v}(11188)-C_{72}Cl_4$ ^[47]、 $C_1(14049)-C_{74}Cl_{10}$ ^[48]、 $C_1(23863)-C_{78}(\text{OOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)Cl_7$ ^[49] 等一系列含相邻五元环的富勒烯, 如图 11 所示, 这些系列富勒烯的捕获有力地证明了氯化方法的成功。其中 $D_{5h}(271)-C_{50}$ 是目前被证实的在团簇形成过程中最小的笼状富勒烯。虽然早前有报道称通过电弧合成法合成出了 $D_{6h}(15)-C_{36}$ ^[50], 但是并没有足够的证据证明该结构是笼状闭合结构, 并且根据独立五元环规则, 这一结构是含有 2 组 6 个五元环互相毗邻的单元, 具有高度的张力, 在没有修饰的情况下, 是极度不稳定的结构, 因此这一结果一直也没有人可以重复出来。这一结构的发现证实了第一个笼状的碳团簇并不是 C_{60} , 将闭合笼状的富勒烯的界限

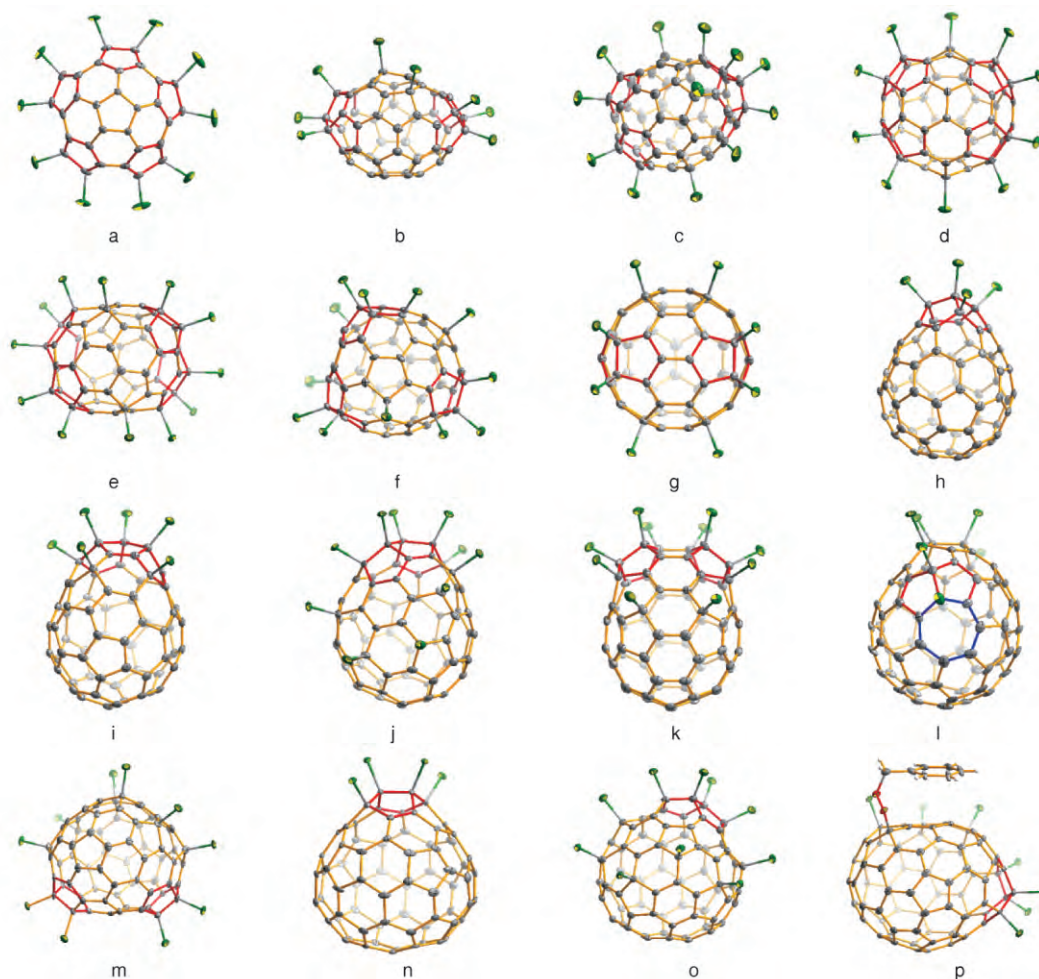


图 11 通过原位氯化法捕获的含相邻五元环的富勒烯。其中 (a) $D_{5h}(271) - C_{50}Cl_{10}$; (b) $C_{2v}(540) - C_{54}Cl_8$; (c) $C_s(864) - C_{56}Cl_{12}$; (d) $C_{2v}(913) - C_{56}Cl_{10}$; (e) $D_2(916) - C_{56}Cl_{12}$; (f) $C_s(1804) - C_{60}Cl_{12}$; (g) $C_{2v}(1809) - C_{60}Cl_8$; (h) $C_{3v}(1911) - C_{64}Cl_4$; (i) $C_s(4169) - C_{66}Cl_6$; (j) $C_s(4169) - C_{66}Cl_{10}$; (k) $C_{2v}(4348) - C_{66}Cl_{10}$; (l) $C_1(\text{hept}) - C_{68}Cl_6$; (m) $C_2(8064) - C_{70}Cl_{10}$; (n) $C_{2v}(11188) - C_{72}Cl_4$; (o) $C_1(14049) - C_{74}Cl_{10}$; (p) $C_1(23863) - C_{78}(\text{OOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)Cl_7$

Fig.11 Pentagon-fused fullerenes captured by in-situ chlorination. (a) $D_{5h}(271) - C_{50}Cl_{10}$; (b) $C_{2v}(540) - C_{54}Cl_8$; (c) $C_s(864) - C_{56}Cl_{12}$; (d) $C_{2v}(913) - C_{56}Cl_{10}$; (e) $D_2(916) - C_{56}Cl_{12}$; (f) $C_s(1804) - C_{60}Cl_{12}$; (g) $C_{2v}(1809) - C_{60}Cl_8$; (h) $C_{3v}(1911) - C_{64}Cl_4$; (i) $C_s(4169) - C_{66}Cl_6$; (j) $C_s(4169) - C_{66}Cl_{10}$; (k) $C_{2v}(4348) - C_{66}Cl_{10}$; (l) $C_1(\text{hept}) - C_{68}Cl_6$; (m) $C_2(8064) - C_{70}Cl_{10}$; (n) $C_{2v}(11188) - C_{72}Cl_4$; (o) $C_1(14049) - C_{74}Cl_{10}$; (p) $C_1(23863) - C_{78}(\text{OOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)Cl_7$

推进到了 C_{50} 。这就好比数学界“皇冠上的明珠”哥德巴赫猜想，“笼状团簇的极限”也可以看作是碳团簇领域的明珠，虽然前进的步伐会越来越艰辛，但是离我们去理解整个团簇的演进则会越来越清晰。

我们分析发现，通过氯化捕获的碳团簇之所以能够用来理解其结构演进，可能与适中的 C—Cl 键和 Cl 原子的半径有关。从卤族元素分析，C—F、C—Cl、C—Br 的键能分别为 485、328、276 kJ/mol，C—F 键太强，F 的引入将影响碳团簇的成簇过程；而 Br 的原子半径太大，由于空间位阻的原因而难以

同时键连在相邻的 sp^3 杂化的碳原子上；非常幸运的是，由于适中的 C—Cl 强度，氯的引入不会影响碳团簇的成簇过程，并且，Cl 原子可以同时键连在相邻的碳上，造成 3 Å 左右的 Cl—Cl 距离。这一距离比两个原子的范德华半径之和更小，几乎所有的结构都证明这是最小的能够容纳相邻的两个氯原子的距离，因此，氯化可以捕获几乎所有可能的碳团簇，足见通过氯化捕获的碳团簇之幸运了。通过 ^{13}C 标记实验，证明了氯的引入不会影响碳团簇的成簇过程^[13]。

在分析所获得的氯化碳团簇的基础上,我们总结了稳定活泼富勒烯的两条结构原则,就是“张力释放原则”和“局域芳香性原则”^[51]。一方面,富勒烯上面的碳原子都是以 sp^2 键连,而 sp^2 键更倾向于平面三角构型而存在,因此,富勒烯的曲面结构决定了其本身的 sp^2 键就已经具备了一定的张力。这种张力可以用锥角^[52](石墨烯的 sp^2 碳原子锥角为 0° ,金刚石的 sp^3 碳原子的锥角为 19.48°)来进行说明,对于 C_{60} 而言,其锥角为 11.64° 。而如果引入了相邻五元环,那么 $[5,5]$ 键上的碳原子的锥角则会上升至大约 16° ,这样的锥角实际上更加倾向于 sp^3 键连,因此使得体系张力过大而无法稳定,而通过将氯原子加成在 $[5,5]$ 键上,可以使得 sp^2 键向 sp^3 键转变,使张力得到释放,使体系的能量降低从而稳定下来。另一方面,氯原子的引入使得富勒烯表面的 C—C 键分割成了 sp^2 和 sp^3 两部分,而由于碳原子彼此键连, sp^2 的部分又会被 sp^3 的部分分割成若干小区域。通过比较这些小片断的键长发现,这些局部区域具有明显的共轭性质。例如在 $C_{2v}(1809) - C_{60}Cl_8$ ^[43]中,8个 sp^3 碳原子将 sp^2 的区域分割成了 C_{10} 和 C_{42} 两个部分,而这两个部分均符合休克尔 $4n+2$ 的芳香性原则,因此整个区域形成共轭,使得整体能量降低,能够稳定存在。理论上说,符合以上两条原则的富勒烯衍生物是可以被稳定的。

4.4 $C_{70} \sim C_{90}$: 大富勒烯

从 C_{70} 以后,每一个富勒烯都至少拥有一个 IPR 的异构体,并且 IPR 异构体的数目会随着碳数的增加而不断增加。虽然 C_{72} 拥有一个 IPR 的异构体,即 $D_{6h}(11190) - C_{72}$,但是却不如 non-IPR 的异构体 $C_{2v}(11188) - C_{72}$ 稳定,这也是目前发现唯一的特例。这是因为在这个 IPR 结构中存在两个晕苯的单元,这样高度平面的单元存在于富勒烯曲面上,使得整个体系的张力增加,能量上升而变得不稳定,而后者则在 2010 年被本课题组和 Jasen 等同时以 $C_{2v}(11188) - C_{72}Cl_4$ 的形式捕获得到。理论上, D_{6h}

(11190) $-C_{72}$ 的带隙非常狭窄,在炭灰中以聚合物的形式存在,这一点与其邻居 C_{74} 唯一的 IPR 异构体 $D_{3h}(14246) - C_{74}$ 则是非常相似的, $D_{3h}(14246) - C_{74}$ 的带隙也非常狭窄(只有 0.05 eV),在炭灰中也以聚合物的形式存在而无法分离得到,因此 C_{72} 和 C_{74} 被称为“消失的富勒烯”。另外,通过电化学的方法,可以把 $D_{3h}(14246) - C_{74}$ 转化为离子而将其稳定下来。我们在 2016 年发现了 C_{74} 第一个 non-IPR 的异构体并通过氯化的方法而稳定下来,即 $C_1(14049) - C_{74}Cl_{10}$ 。通过理论计算发现,该结构上面 10 个氯原子是通过逐个加成在 $C_1(14049) - C_{74}$ 的裸笼上,逐步增加整个体系的带隙而稳定下来。更有意思的是,通过研究 $C_{2v}(11188) - C_{72}$ 和 $C_1(14049) - C_{74}$ 的拓扑结构可以发现,这两个结构具有简单的通过 C_2 加成的关系,首先 $C_{2v}(11188) - C_{72}$ 可以通过 IPR 的 $D_{5h}(8149) - C_{70}$ 经过一次 C_2 加成得到,而后再经过一次 C_2 加成,就可以得到 $C_1(14049) - C_{74}$,再通过一次 Stone-Wales 转变^[53]则可以变成 $D_{3h}(14246) - C_{74}$,这个转变过程如图 12 的 Schlegel 投影图所示。这个结构其实是十分让人欣喜的,说明通过氯化的办法确实可以将原本只在气相中存在的碳团簇演进过程中的中间体捕获下来,使我们可以更加直观地了解整个结构演进的过程,对于深入了解碳团簇的变化有非常重大的意义。

C_{76} 有两个 IPR 的异构体,平时能分离得到的结构是 $D_2(1) - C_{76}$,而另外一个结构 $T_d(2) - C_{76}$ 由于容易聚合而难以分离得到,但是可以通过特殊的办法,比如高温三氟甲基化或者内嵌的办法稳定下来。 C_{78} 有 5 个 IPR 的异构体,其中有三个异构体 $D_2(1) - C_{78}$ 、 $C_{2v}(2) - C_{78}$ 以及 $C_{2v}(3) - C_{78}$ 可以通过色谱分离得到,而其余的两个 $C_{3v}(4) - C_{78}$ 和 $D_{3h}(5) - C_{78}$ 由于溶解度较低而难以分离得到,其中 $D_{3h}(5) - C_{78}$ 还可以通过笼外衍生或者内嵌的方法得到,而 $D_{3h}(4) - C_{78}$ 则到目前还没有相关的结构表征出现。迄今,通过原位氯化稳定得到的最大富勒烯是 C_{78} ,分别是非

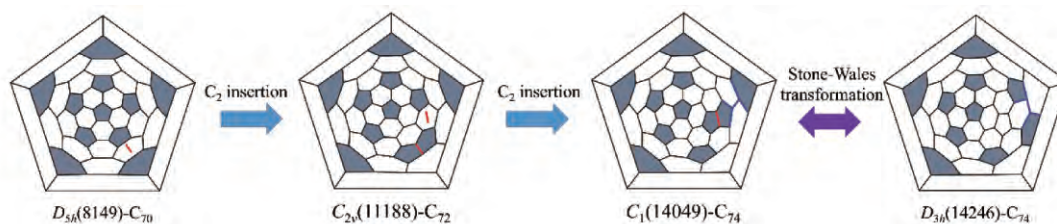


图 12 从 $D_{5h}(8149) - C_{70}$ 到 $D_{3h}(14246) - C_{74}$ 的结构演进^[53]

Fig.12 The progress from $D_{5h}(8149) - C_{70}$ to $D_{3h}(14246) - C_{74}$ ^[53]

non-IPR 结构的 $C_1(23863)-C_{78}(OOCH_2C_6H_5)Cl_7$ 和 IPR 结构的 $C_{2v}(2)-C_{78}Cl_6(C_5Cl_6)^{[54]}$ 。而后者其实是非常罕见的,这是因为 IPR 结构往往比较稳定,在其上面加上一个氯原子反而会使得体系变得不稳定,因此,以往通过氯原子捕获下来的结构往往是 non-IPR 的,之所以可以观察到 $C_{2v}(24106)-C_{78}$ 可以通过氯化的形式稳定下来,是因为在这个结构上面存在一个晕苯的单元,通过氯化的方式可以释放出这个单元的张力,如图 13 所示。而这个结构的存在也证明了不仅仅是空笼富勒烯具有捕获自由基小分子的能力,氯化富勒烯在合适的情况下也具有这样的潜质,说明通过原位氯化的方法还有着更深入的应用等待挖掘。

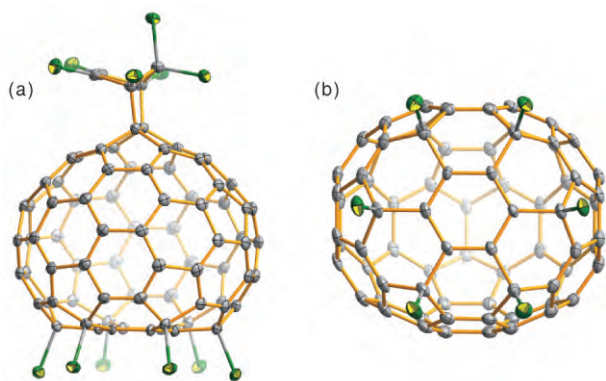


图 13 $C_{2v}(2)-C_{78}Cl_6(C_5Cl_6)$ 两个朝向的晶体结构图

Fig. 13 Two orientations of the crystal of $C_{2v}(2)-C_{78}Cl_6(C_5Cl_6)$

从 C_{80} 开始,由于 IPR 异构体数目不断增加,而彼此在色谱中的保留时间又往往非常相近,分离难度大大增大,因此,往往是通过特殊的办法得到其中的结构,比如利用高温氯化的方法或者三氟甲基化的方法。这两种方法的区别在于用高温氯化的方法很有可能会使得碳骨架发生改变,虽然这样可以得到全新结构的富勒烯,但同时会失去原来结构的信息,例如 $D_2(1)-C_{76}$ 通过氯化反应之后,产物变成了具有 5 对相邻五元环的 $C_2(18917)-C_{76}Cl_{24}$,而通过三氟甲基化的方式则会保留原来结构的信息。目前 $C_{80} \sim C_{88}$ 已经得到表征的碳笼包括 $D_{5d}(1)-C_{80}^{[55]}$ 、 $D(2)-C_{80}^{[56,57]}$ 、 $C_{2v}(5)-C_{80}^{[58]}$ 、 $C_2(3)-C_{82}^{[58-60]}$ 、 $C_s(4)-C_{82}^{[57]}$ 、 $C_2(5)-C_{82}^{[58]}$ 、 $D_{2d}(4)-C_{84}^{[61]}$ 、 $D_2(5)-C_{84}^{[62]}$ 、 $C_2(11)-C_{84}^{[61]}$ 、 $C_s(14)-C_{84}^{[63]}$ 、 $C_s(16)-C_{84}^{[61]}$ 、 $C_{2v}(18)-C_{82}^{[61]}$ 、 $D_{6d}(19)-C_{84}^{[64]}$ 、 $D_2(22)-C_{84}^{[61,65]}$ 、 $D_{2d}(23)-C_{84}^{[61,65,66]}$ 、 $D_{3d}(24)-C_{84}^{[64]}$ 、 C_s

(16)- $C_{86}^{[67-69]}$ 、 $C_2(17)-C_{86}^{[67-70]}$ 、 $C_2(7)-C_{88}^{[71]}$ 、 $C_s(17)-C_{88}^{[71]}$ 以及 $C_2(33)-C_{88}^{[72]}$ 。需要指出的是,从 C_{70} 开始,通过内嵌金属或者金属团簇的方式也可以得到大量的内嵌富勒烯,但内嵌物种的引入会影响成簇过程,因此本文没有展开讨论。

4.5 $C_{90} \sim$: 巨富勒烯到碳纳米管

从 C_{90} 开始,富勒烯的异构体的 IPR 结构的数目越来越多, C_{90} 有 46 个,而到了 C_{108} 则达到了 1799 个,并且这些大富勒烯在炭灰中的含量急剧下降,因此通过常规方法分离表征这些异构体显得杯水车薪,幸亏三氟甲基化仍然是一个非常有效的方法。从 C_{90} 以后得到表征的碳笼结构包括 $D_{5h}(1)-C_{90}^{[73]}$ 、 $C_2(28)-C_{90}^{[74]}$ 、 $C_1(30)-C_{90}^{[74,75]}$ 、 $C_1(32)-C_{90}^{[74]}$ 、 $C_s(34)-C_{90}^{[74]}$ 、 $C_2(35)-C_{90}^{[74,75]}$ 、 $C_2(45)-C_{90}^{[75]}$ 、 $C_{2v}(46)-C_{90}^{[74]}$ 、 $C_1(38)-C_{92}^{[76]}$ 、 $D_2(82)-C_{92}^{[72]}$ 、 $C_1(34)-C_{94}^{[77]}$ 、 $C_s(42)-C_{94}^{[77]}$ 、 $C_2(43)-C_{94}^{[77]}$ 、 $C_2(61)-C_{94}^{[77,78]}$ 、 $C_1(133)-C_{94}^{[77]}$ 、 $D_{3d}(3)-C_{96}^{[79]}$ 、 $C_1(144)-C_{96}^{[80]}$ 、 $C_1(145)-C_{96}^{[78,80]}$ 、 $C_1(175)-C_{96}^{[74]}$ 、 $C_2(176)-C_{96}^{[80]}$ 、 $C_1(181)-C_{96}^{[79]}$ 、 $D_2(183)-C_{96}^{[80]}$ 、 $C_s(107)-C_{98}^{[81]}$ 、 $C_1(109)-C_{98}^{[81]}$ 、 $C_1(116)-C_{98}^{[82]}$ 、 $C_s(120)-C_{98}^{[81]}$ 、 $C_2(248)-C_{98}^{[82]}$ 、 $D_{5d}(1)-C_{100}^{[83]}$ 、 $C_2(18)-C_{100}^{[84]}$ 、 $C_{2v}(417)-C_{100}^{[84]}$ 、 $C_1(425)-C_{100}^{[84]}$ 、 $C_1(603)-C_{102}^{[85]}$ 、 $C_s(234)-C_{104}^{[85]}$ 、 $C_1(258)-C_{104}^{[86]}$ 、 $C_2(811)-C_{104}^{[86]}$ 、 $D_2(812)-C_{104}^{[86]}$ 、 $C_2(1155)-C_{106}^{[87]}$ 以及 $C_2(1771)-C_{108}^{[87]}$ 。另外,需要指出的是, $C_2(811)-C_{104}$ 和 $D_2(812)-C_{104}$ 都是通过高温氯化形成氯化物 $C_2(811)-C_{104}Cl_{24}$ 和 $D_2(812)-C_{104}Cl_{24}$ 而确定下来的,而其中 $C_2(811)-C_{104}Cl_{24}$ 是以晶体无序的形式存在,少量混在 $D_2(812)-C_{104}Cl_{24}$ 的晶体之中。

实际上,从 C_{90} 开始,已经具有单层碳纳米管的锥形结构。如图 14 所示,如果将 C_{20} 看作是碳纳米管的碳帽,那么 $D_{5h}(271)-C_{50}^{[29]}$ 就可以看作是两端 C_{20} 的碳帽加上中间一层 C_{10} ,而 I_h-C_{60} 则是两端碳帽加上两层错开的 C_{10} ,以此类推可以发现, $D_{5h}-C_{70}$ 两端碳帽加上 3 层依次错开的 C_{10} , $D_{5d}(1)-C_{80}^{[55]}$ 是 4 层错开的 C_{10} , $D_{5h}(1)-C_{90}^{[73]}$ 是 5 层错开的 C_{10} , $D_{5d}(1)-C_{100}^{[83]}$ 是 6 层错开的 C_{10} ,如今这些结构已经全部被发现并且表征出来,理论表明它们都是各自异构体里面最为稳定或者较为稳定的结构。即使不是这样特殊整数倍的类碳纳米管异构体,随着碳原子个数的不断增大,富勒烯也出现了越来越扁平化的趋势,例如 $D_{3d}(3)-C_{96}^{[79]}$ 、 $C_{2v}(417)-C_{100}^{[84]}$ 、 D_2

(812)- C_{104} ^[86]和 $C_2(1771)$ - C_{108} ^[87]也都具备碳纳米管的雏形。事实上,碳纳米管就是因沉积在电弧的石墨阴极上而被发现的^[88],那么不难想象,随着富

勒烯碳数的增多,富勒烯就会慢慢椭球化扁平化,最终慢慢演进而形成碳纳米管。

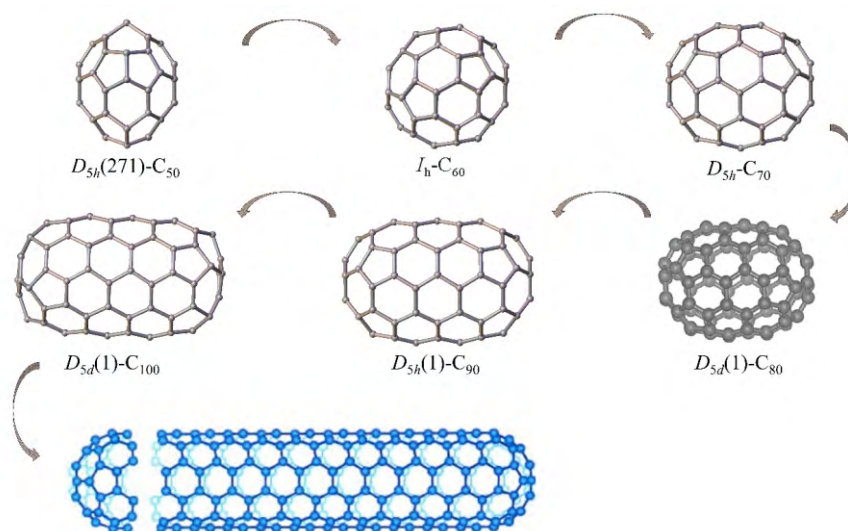


图 14 从富勒烯到碳纳米管的演进过程

Fig.14 Progress from fullerenes to carbon nanotubes

5 结论与展望

碳团簇从 20 世纪 80 年代被发现以来,就以其独特的性质和优越的性能受到了科学家们的广泛关注,作为一种新型的碳材料,其影响已经遍及物理、化学、材料、生命、信息、天文等领域,在高性能复合材料、太阳能电池、超导、储能等方面有着广泛的应用。经过三十多年的发展,碳团簇的合成方法不断创新,合成产量从激光溅射法的痕量,到电弧放电法的克量级,再到火焰燃烧法实现工业化生产的目标。2012 年,我国厦门福纳新材料科技有限公司实现年产百公斤级富勒烯的电弧合成;2013 年,年产吨级富勒烯的燃烧合成在江西金石高科技开发公司首次点火试产;2018 年,内蒙古碳谷科技有限公司宣布年产吨级富勒烯生产线正式投产。碳团簇的蓬勃发展,使人们重新定义了碳的重要性,到如今,碳团簇已经不再是停留在科学界进行的研究,而是以一种全新的姿态走进了人们的生活,在不久的将来,碳团簇将发挥越来越重要的作用。

而随着对碳团簇研究的深入,人们对碳团簇的认识和理解也越发深入,碳团簇家族的成员从 C_{60} 、 C_{70} 不断发展壮大,到如今已经有上百个碳团簇的结构被分离表征出来,人们对碳团簇的热情也不再局限于 C_{60} 、 C_{70} ,对通常情况下难以稳定的新型碳团簇

结构也报以极大的热情。碳团簇的研究还有许多未解的谜团。碳团簇是如何形成的?碳团簇家族如此庞大,人们对其认识究竟能到达什么程度?为了能够深入理解碳团簇的形成过程,就需要完整描绘碳团簇的结构演进。那么 $C_1 \sim C_5$ 的“起源”区是如何引发碳团簇生长的? $C_{20} \sim C_{50}$ 的“百慕大三角”区的结构是碗状结构还是已经是闭合笼状结构?目前原位氯化最大的富勒烯是 C_{78} ,为什么更高碳数的富勒烯没有被氯稳定下来?根据传统的 C2/Stone-Wales 理论,从一个 IPR 结构到另一个 IPR 结构,势必要经过一次以上的 non-IPR 结构,那么 C_{80} 以上的富勒烯又是如何演进的?富勒烯最终演进的归宿又是什么?这一系列的难题都亟待攻克和突破。与理论上碳团簇庞大的家族相比,如今分离得到的结构仅仅是凤毛麟角,人们对碳团簇的认识还有一条很长的路需要探索,这正是“路漫漫其修远兮,吾将上下而求索”!

参考文献

- [1] Shaik S, Danovich D, Wu W, Su P, Rzepa H S, Hiberty P C. Nat. Chem., 2012, 4: 195.
- [2] Rohlfling E A, Cox D M, Kaldor A. J. Chem. Phys., 1984, 81: 3322.
- [3] Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, Curl R F, Smalley R E. Nature, 1985, 318: 162.
- [4] Zhang Q L, O'Brien S C, Heath J R, Liu Y, Curl R F, Kroto

- H W, Smalley R E. *J. Phys. Chem.*, 1986, 90: 525.
- [5] Meijer G, Bethune D S. *J. Chem. Phys.*, 1990, 93: 7800.
- [6] Hawkins J M, Meyer A, Loren S, Nunlist R. *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113: 9394.
- [7] Tycko R, Haddon R C, Dabbagh G, Glarum S H, Douglass D C, Muijsce A M. *J. Phys. Chem.*, 1991, 95: 518.
- [8] Yannoni C S, Bernier P P, Bethune D S, Meijer G, Salem J R. *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113: 3190.
- [9] Ebbesen T W, Tabuchi J, Tanigaki K. *Chem. Phys. Lett.*, 1992, 191: 336.
- [10] Smalley R E. *Acc. Chem. Res.*, 1992, 25: 98.
- [11] Hunter J M, Fye J L, Roskamp E J, Jarrold M F. *J. Phys. Chem.*, 1994, 98: 1810.
- [12] Goroff N S. *Acc. Chem. Res.*, 1996, 29: 77.
- [13] Tan Y Z, Chen R T, Liao Z J, Li J, Zhu F, Lu X, Xie S Y, Li J, Huang R B, Zheng L S. *Nat. Commun.*, 2011, 2: 420.
- [14] Dunk P W, Kaiser N K, Hendrickson C L, Quinn J P, Ewels C P, Nakanishi Y, Sasaki Y, Shinohara H, Marshall A G, Kroto H W. *Nat. Commun.*, 2012, 3: 855.
- [15] Dunk P W, Mulet-Gas M, Nakanishi Y, Kaiser N K, Rodríguez-Fortea A, Shinohara H, Poblet J M, Marshall A G, Kroto H W. *Nat. Commun.*, 2014, 5: 5844.
- [16] Xie S Y, Huang R B, Ding J, Yu L J, Wang Y H, Zheng L S. *J. Phys. Chem. A*, 2000, 104: 7161.
- [17] Krätschmer W, Lamb L D, Fostiropoulos K, Huffman D R. *Nature*, 1990, 347: 354.
- [18] Haufler R E, Conceicao J, Chibante L P F, Chai Y, Byrne N E, Flanagan S, Haley M M, O'Brien S C, Pan C, Xiao Z, Billups W E, Cinfolini M A, Hauge R H, Margrave J L, Wilson L J, Curl R F, Smalley R E. *J. Phys. Chem.*, 1990, 94: 8634.
- [19] Xie S Y, Huang R B, Chen L H, Huang W J, Zheng L S. *Chem. Commun.*, 1998: 2045.
- [20] Xie S Y, Huang R B, Deng S L, Yu L J, Zheng L S. *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105: 1734.
- [21] Xie S Y, Huang R B, Yu L J, Ding J, Zheng L S. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 75: 2764.
- [22] Xie S Y, Deng S L, Huang R B, Yu L J, Zheng L S. *Chem. Phys. Lett.*, 2001, 343: 458.
- [23] Howard J B, McKinnon J T, Makarovskiy Y, Lafleur A L, Johnson M E. *Nature*, 1991, 352: 139.
- [24] Gao Z Y, Jiang W S, Sun D, Xie S Y, Huang R B, Zheng L S. *Combust. Flame*, 2010, 157: 966.
- [25] Weng Q H, He Q, Liu T, Huang H Y, Chen J H, Gao Z Y, Xie S Y, Lu X, Huang R B, Zheng L S. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132: 15093.
- [26] Weng Q H, He Q, Sun D, Huang H Y, Xie S Y, Lu X, Huang R B, Zheng L S. *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115: 11016.
- [27] Von Helden G, Gotts N G, Bowers M T. *Nature*, 1993, 363: 60.
- [28] Yang S H, Pettiette C L, Conceicao J, Cheshnovsky O, Smalley R E. *Chem. Phys. Lett.*, 1987, 139: 233.
- [29] Xie S Y, Gao F, Lu X, Huang R B, Wang C R, Zhang X, Liu M L, Deng S L, Zheng L S. *Science*, 2004, 304: 699.
- [30] Wang C R, Kai T, Tomiyama T, Yoshida T, Kobayashi Y, Nishibori E, Takata M, Sakata M, Shinohara H. *Nature*, 2000, 408: 426.
- [31] Yamada M, Kurihara H, Suzuki M, Guo J D, Waelchli M, Olmstead M M, Balch A L, Nagase S, Maeda Y, Hasegawa T, Lu X, Akasaka T. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136: 7611.
- [32] Olmstead M M, Costa D A, Maitra K, Noll B C, Phillips S L, van Calcar P M, Balch A L. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121: 7090.
- [33] Liu Y M, Xia D, Li B W, Zhang Q Y, Sakurai T, Tan Y Z, Seki S, Xie S Y, Zheng L S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2016, 55: 13047.
- [34] Wu X Z, Yao Y R, Chen M M, Tian H R, Xiao J, Xu Y Y, Lin M S, Abella L, Tian C B, Gao C L, Zhang Q, Xie S Y, Huang R B, Zheng L S. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138: 9629.
- [35] Paquette L A. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 1982, 79: 4495.
- [36] Ternansky R J, Balogh D W, Paquette L A. *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, 104: 4503.
- [37] Gao Z Y, Jiang W S, Sun D, Xie Y, Chen Z L, Yu L J, Xie S Y, Huang R B, Zheng L S. *Talanta*, 2010, 81: 48.
- [38] Kroto H W. *Nature*, 1987, 329: 529.
- [39] Stevenson S, Fowler P W, Heine T, Duchamp J C, Rice G, Glass T, Harich K, Hajdu E, Bible R, Dorn H C. *Nature*, 2000, 408: 427.
- [40] Tan Y Z, Li J, Zhu F, Han X, Jiang W S, Huang R B, Zheng Z, Qian Z Z, Chen R T, Liao Z J, Xie S Y, Lu X, Zheng L S. *Nat. Chem.*, 2010, 2: 269.
- [41] Tan Y Z, Han X, Wu X, Meng Y Y, Zhu F, Qian Z Z, Liao Z J, Chen M H, Lu X, Xie S Y, Huang R B, Zheng L S. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130: 15240.
- [42] Zhou T, Tan Y Z, Shan G J, Zou X M, Gao C L, Li X, Li K, Deng L L, Huang R B, Zheng L S, Xie S Y. *Chem.-Eur. J.*, 2011, 17: 8529.
- [43] Tan Y Z, Liao Z J, Qian Z Z, Chen R T, Wu X, Liang H, Han X, Zhu F, Zhou S J, Zheng Z, Lu X, Xie S Y, Huang R B, Zheng L S. *Nat. Mater.*, 2008, 7: 790.
- [44] Han X, Zhou S J, Tan Y Z, Wu X, Gao F, Liao Z J, Huang R B, Feng Y Q, Lu X, Xie S Y, Zheng L S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47: 5340.
- [45] Gao C L, Li X, Tan Y Z, Wu X Z, Zhang Q, Xie S Y, Huang R B. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, 53: 7853.
- [46] Tan Y Z, Li J, Du M Y, Lin S C, Xie S Y, Lu X, Huang R B, Zheng L S. *Chem. Sci.*, 2013, 4: 2967.
- [47] Tan Y Z, Zhou T, Bao J, Shan G J, Xie S Y, Huang R B, Zheng L S. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132: 17102.
- [48] Gao C L, Abella L, Tan Y Z, Wu X Z, Rodríguez-Fortea A, Poblet J M, Xie S Y, Huang R B, Zheng L S. *Inorg. Chem.*, 2016, 55: 6861.
- [49] Tan Y Z, Li J, Zhou T, Feng Y Q, Lin S C, Lu X, Zhan Z P, Xie S Y, Huang R B, Zheng L S. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132: 12648.

- [50] Piskoti C , Yarger J , Zettl A. *Nature* , 1998 , 393: 771.
- [51] Tan Y Z , Xie S Y , Huang R B , Zheng L S. *Nat. Chem.* , 2009 , 1: 450.
- [52] Haddon R C. *Acc. Chem. Res.* , 1988 , 21: 243.
- [53] Stone A J , Wales D J. *Chem. Phys. Lett.* , 1986 , 128: 501.
- [54] Gao C L , Abella L , Tian H R , Zhang X , Zhong Y Y , Tan Y Z , Wu X Z , Rodríguez-Forte A , Poblet J M , Xie S Y , Huang R B , Zheng L S. *Carbon* , 2018 , 129: 286.
- [55] Wang C R , Sugai T , Kai T , Tomiyama T , Shinohara H. *Chem. Commun.* , 2000 , 557.
- [56] Hennrich F H , Michel R H , Fischer A , Richard-Schneider S , Gilb S , Kappes M M , Fuchs D , Bürk M , Kobayashi K , Nagase S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* , 1996 , 35: 1732.
- [57] Simeonov K S , Amsharov K Y , Jansen M. *Chem. – Eur. J.* , 2009 , 15: 1812.
- [58] Shustova N B , Kuvychko I V , Bolskar R D , Seppelt K , Strauss S H , Popov A A , Boltalina O V. *J. Am. Chem. Soc.* , 2006 , 128: 15793.
- [59] Kikuchi K , Nakahara N , Wakabayashi T , Suzuki S , Shiromaru H , Miyake Y , Saito K , Ikemoto I , Kainosho M , Achiba Y. *Nature* , 1992 , 357: 142.
- [60] Ziegler K , Amsharov K Y , Halasz I , Jansen M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* , 2011 , 637: 1463.
- [61] Tamm N B , Sidorov L N , Kemnitz E , Troyanov S I. *Chem. – Eur. J.* , 2009 , 15: 10486.
- [62] Yang S , Chen C , Wei T , Tamm N B , Kemnitz E , Troyanov S I. *Chem. – Eur. J.* , 2012 , 18: 2217.
- [63] Epple L , Amsharov K , Simeonov K , Dix I , Jansen M. *Chem. Commun.* , 2008 , 5610.
- [64] Dennis T J S , Kai T , Asato K , Tomiyama T , Shinohara H , Yoshida T , Kobayashi Y , Ishiwatari H , Miyake Y , Kikuchi K , Achiba Y. *J. Phys. Chem. A* , 1999 , 103: 8747.
- [65] John S. Dennis T , Shinohara H. *Chem. Commun.* , 1998: 619.
- [66] Balch A L , Ginwalla A S , Lee J W , Noll B C , Olmstead M M. *J. Am. Chem. Soc.* , 1994 , 116: 2227.
- [67] Miyake Y , Minami T , Kikuchi K , Kainosho M , Achiba Y. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. A* , 2000 , 340: 553.
- [68] Wang Z , Yang H , Jiang A , Liu Z , Olmstead M M , Balch A L. *Chem. Commun.* , 2010 , 46: 5262.
- [69] Yang S , Wei T , Troyanov S I. *Chem. – Eur. J.* , 2014 , 20: 14198.
- [70] Troyanov S I , Tamm N B. *Crystallography Reports* , 2009 , 54: 598.
- [71] Wang S , Yang S , Kemnitz E , Troyanov S I. *Chem. – Asian J.* , 2016 , 11: 77.
- [72] Troyanov S I , Tamm N B. *Chem. Commun.* , 2009 , 6035.
- [73] Yang H , Beavers C M , Wang Z , Jiang A , Liu Z , Jin H , Mercado B Q , Olmstead M M , Balch A L. *Angew. Chem.* , 2010 , 122: 898.
- [74] Yang S , Wei T , Wang S , Ioffe I N , Kemnitz E , Troyanov S I. *Chem. – Asian J.* , 2014 , 9: 3102.
- [75] Tamm N B , Troyanov S I. *Chem. – Asian J.* , 2015 , 10: 1622.
- [76] Tamm N B , Troyanov S I. *Inorg. Chem.* , 2015 , 54: 10527.
- [77] Tamm N B , Yang S , Wei T , Troyanov S I. *Inorg. Chem.* , 2015 , 54: 2494.
- [78] Tamm N B , Sidorov L N , Kemnitz E , Troyanov S I. *Angew. Chem.* , 2009 , 121: 9266.
- [79] Yang H , Jin H , Che Y , Hong B , Liu Z , Gharamaleki J A , Olmstead M M , Balch A L. *Chem. – Eur. J.* , 2012 , 18: 2792.
- [80] Yang S , Wei T , Kemnitz E , Troyanov S I. *Angew. Chem.* , 2012 , 124: 8364.
- [81] Jin F , Yang S , Troyanov S I. *Inorg. Chem.* , 2017 , 56: 4780.
- [82] Wang S , Yang S , Kemnitz E , Troyanov S I. *Chem. – Eur. J.* , 2016 , 22: 5138.
- [83] Fritz M A , Kemnitz E , Troyanov S I. *Chem. Commun.* , 2014 , 50: 14577.
- [84] Wang S , Yang S , Kemnitz E , Troyanov S I. *Angew. Chem. Int. Ed.* , 2016 , 55: 3451.
- [85] Yang S , Wang S , Troyanov S I. *Chem. – Eur. J.* , 2014 , 20: 6875.
- [86] Yang S , Wei T , Kemnitz E , Troyanov S I. *Chem. – Asian J.* , 2014 , 9: 79.
- [87] Wang S , Yang S , Kemnitz E , Troyanov S I. *Inorg. Chem.* , 2016 , 55: 5741.
- [88] Iijima S. *Nature* , 1991 , 354: 56.
- [89] Xu Y Y , Tian H R , Li S H , Chen Z C , Yao Y R , Wang S S , Zhang X , Zhu Z Z , Deng S L , Zhang Q Y , Yang S F , Xie S Y , Huang R B , Zheng L S. *Nat. Commun.* , 2019 , 10: 485.