



厦门大学学报(自然科学版)

*Journal of Xiamen University(Natural Science)*

ISSN 0438-0479,CN 35-1070/N

## 《厦门大学学报(自然科学版)》网络首发论文

题目: 石墨电弧中C<sub>5</sub>环的原位捕获与形成  
作者: 石祥美, 田寒蕊, 谢芳芳, 姚阳榕, 张美林, 谢素原, 黄荣彬, 郑兰荪  
收稿日期: 2019-04-16  
网络首发日期: 2019-06-26  
引用格式: 石祥美, 田寒蕊, 谢芳芳, 姚阳榕, 张美林, 谢素原, 黄荣彬, 郑兰荪. 石墨电弧中C<sub>5</sub>环的原位捕获与形成[J/OL]. 厦门大学学报(自然科学版).  
<http://kns.cnki.net/kcms/detail/35.1070.N.20190625.1043.010.html>



**网络首发:** 在编辑部工作流程中, 稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定, 且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件, 可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定; 学术研究成果具有创新性、科学性和先进性, 符合编辑部对刊文的录用要求, 不存在学术不端行为及其他侵权行为; 稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准, 正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性, 录用定稿一经发布, 不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

**出版确认:** 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约, 在《中国学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版, 以单篇或整期出版形式, 在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z), 所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

# 石墨电弧中 C<sub>5</sub> 环的原位捕获与形成

石祥美, 田寒蕊, 谢芳芳, 姚阳榕, 张美林, 谢素原<sup>✉</sup>, 黄荣彬, 郑兰荪

(厦门大学化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

✉通信作者 syxie@xmu.edu.cn

**摘要** 五元环是富勒烯的重要构筑基元, 是形成凸多面体碳笼的关键因素, 研究 C<sub>5</sub> 环的形成对理解富勒烯自下而上的生长机理有着重要的意义。该文通过在石墨电弧放电体系中引入氯源, 原位捕获到了 C<sub>5</sub> 与 C<sub>60</sub> 的[4+2]环加成衍生物 C<sub>60</sub>(C<sub>5</sub>Cl<sub>6</sub>)。对该分子进行了质谱和紫外-可见吸收光谱的表征, 并利用 X-射线单晶衍射明确了 C<sub>60</sub>(C<sub>5</sub>Cl<sub>6</sub>)的分子结构。此外, 还通过一系列 C<sub>60</sub> 衍生物的质谱表征, 对 C<sub>5</sub> 环和 C<sub>60</sub>(C<sub>5</sub>Cl<sub>6</sub>)结构的演进路线进行了分析。

**关键词** 环戊二烯; 富勒烯; 电弧放电; 环加成反应

中图分类号 O 613.42; O 613.71

文献标志码 A

DOI: 10.6043/j.issn.0438-0479.201904018

## *In-situ* capture and formation of C<sub>5</sub> ring in graphite arc

SHI Xiangmei, TIAN Hanrui, XIE Fangfang, YAO Yangrong, ZHANG Meilin, XIE Suyuan<sup>✉</sup>, HUANG Rongbin, ZHENG Lansun

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract** Five-membered ring is an important building block of fullerenes and the key to form a convex polyhedron carbon cage. The study on the formation of C<sub>5</sub> ring is of significance to understand the bottom-up growth mechanism of fullerenes. In this paper, C<sub>60</sub>(C<sub>5</sub>Cl<sub>6</sub>), the [4+2] cycloaddition derivative of C<sub>60</sub> was captured in situ by introducing chlorine atoms into the arc discharge of graphite. The molecular structure of C<sub>60</sub>(C<sub>5</sub>Cl<sub>6</sub>) was characterized using mass spectrum and UV-Vis absorption spectrum. In addition, the structure formation of C<sub>5</sub> ring and C<sub>60</sub>(C<sub>5</sub>Cl<sub>6</sub>) was analyzed via mass spectra of a series of C<sub>60</sub> derivatives.

**Key words** cyclopentadiene; fullerenes; arc discharge; cycloaddition reaction

碳元素位于周期表的第 6 位, 因其多种类型的化学键而构筑了丰富多彩的碳质材料世界。其中, 碳原子呈 sp<sup>2</sup> 杂化形成的五元环、六元环和七元环, 是构成众多纳米碳材料的基本结构单元<sup>[1]</sup>。仅由六元环排列组合构成的碳材料为平面型, 五元环和七元环的引入会引起其几何结构的正曲率或负曲率。根据欧拉定理, 经典的富勒烯<sup>[2]</sup>是由 12 个五元环和 (n-20)/2 个 (n 为碳原子数, n≥20 且≠22) 六元环组成的中空笼状结构。正是由于五元环的存在, 使得笼状富勒烯具有不同于平面石墨烯的独特物理性质和化学性质。

迄今为止, 燃烧法<sup>[3-5]</sup>和电弧放电法<sup>[6-7]</sup>是合成富勒烯的最常用方法。在低压火焰燃烧合成富勒烯的反应中, 多环芳烃(PAHs)被认为是富勒烯形成过程的前驱体<sup>[8]</sup>, 而五元环和六元环则是通过“拉链机理”<sup>[9]</sup>或“芳烃分布反应机理”<sup>[10]</sup>生长成较大多环芳烃的初始基元。早在 1993 年, Vincent 等<sup>[11]</sup>通过低压苯火焰燃烧首次捕获到 C<sub>60</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>), 环戊二烯分子通过环加成外接在 C<sub>60</sub> 的碳笼上。2011 年, Weng 等<sup>[12]</sup>又在苯-乙炔燃烧生成富勒烯的产物中, 成功分离并表征出了 C<sub>70</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>), 进一步证实了环戊二烯在富勒烯生长过程中的特殊地位。2016 年, Wu 等<sup>[13]</sup>通过燃烧法原位捕获了一系列 C<sub>60</sub> 的[4+2]环加成衍生物: C<sub>60</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>)(CH<sub>3</sub>)、C<sub>60</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、C<sub>60</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>)(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 和 C<sub>60</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>)(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, 并通过 C<sub>1</sub> 取代机理和 C<sub>2</sub> 加成机理解释了 C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>、C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>、C<sub>18</sub>H<sub>10</sub> 和 C<sub>20</sub>H<sub>10</sub> 的生成路径。然而, 在电弧放电合成富

收稿日期: 2019-04-16

基金项目: 国家自然科学基金(21721001, 21827801 和 51572231)

网络首发时间: 2019-06-26 13:21:20 网络首发地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/35.1070.N.20190625.1043.010.html>

勒烯的方法中,有关环戊二烯的捕获还鲜有报道。直到近期, Gao 等<sup>[14]</sup>通过在电弧放电中引入活性反应气体  $\text{CCl}_4$ , 成功合成了一例氯原子和六氯代环戊二烯双功能化的富勒烯衍生物  $\text{C}_{2v}(2)\text{-C}_{78}\text{Cl}_6(\text{C}_5\text{Cl}_6)$ 。随后, Zhong 等<sup>[15]</sup>又在同样的条件下合成、表征出了  $\text{C}_{2v}(2)\text{-C}_{78}\text{Cl}_6(\text{C}_5\text{Cl}_6)$  的生长中间体  $\text{C}_{2v}(2)\text{-C}_{78}\text{Cl}_6$ , 说明了 6 个氯原子先于  $\text{C}_5\text{Cl}_6$  加成到  $\text{C}_{2v}(2)\text{-C}_{78}$  的碳笼上。

本文中在氯原子参与的石墨电弧放电实验中原位捕获到了  $\text{C}_{60}(\text{C}_5\text{Cl}_6)$ , 对其进行了质谱、紫外-可见吸收光谱的表征, 并利用 X 射线单晶衍射确定了其分子结构。此外, 还通过一系列  $\text{C}_{60}$  衍生物的质谱表征, 对  $\text{C}_5$  和  $\text{C}_{60}(\text{C}_5\text{Cl}_6)$  的结构演进路线进行了分析。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

甲苯和二硫化碳 ( $\text{CS}_2$ ) 均为分析纯, 购于国药集团药业股份有限公司, 均蒸馏后使用; 甲醇为色谱纯, 德国默克公司生产。

改进的 Krättschmer-Huffman 电弧放电合成装置, EYELA OSB-2100 旋转蒸发仪, 岛津 LC908W-C60 型可循环式高效液相色谱仪, CBM-20A 色谱控制器, LC-6AD 型高效液相色谱泵, SPD-M20A 紫外可见检测器, Bruker HCT 液相质谱仪, Agilent SuperNova X-射线单晶衍射仪, Shimadzu 2550 型紫外可见-近红外吸收光谱仪。

色谱柱: Cosmosil Buckyprep [10 mm (i.d.)  $\times$  250 mm]; Cosmosil 5PBB [10 mm (i.d.)  $\times$  250 mm]。

### 1.2 产物的合成

本实验产物是利用本课题组改进的 Krättschmer-Huffman 电弧放电法<sup>[6-7]</sup>进行合成的。采用 33 V 和 100 A 的直流电源进行供电, 反应腔体中氦气和四氯化碳的压力分别为 20.00 和 4.00 kPa, 电弧反应可消耗阳极石墨棒 (直径 8 mm) 而产生含富勒烯、小碳簇等的碳灰, 待反应结束后收集生成的碳灰。

### 1.3 产物的提取与分离

#### 1.3.1 $\text{C}_{60}(\text{C}_5\text{Cl}_6)$ 的提取

将合成得到的碳灰 200 g, 用甲苯进行超声提取, 砂芯抽滤后收集可溶解的部分。多次进行以上操作, 直至滤渣不再溶解为止。将提取液旋蒸浓缩后, 用 0.22  $\mu\text{m}$  的有机滤膜进行抽滤, 收集滤液等待进一步分离。

#### 1.3.2 $\text{C}_{60}(\text{C}_5\text{Cl}_6)$ 的分离

本实验采用可循环式高效液相色谱仪来分离目标产物, 分离过程中均使用重蒸后的甲苯作流动相, 流速设为 4 mL/min, 检测波长设为 330 nm。具体的分离过程如图 1 所示, 阴影部分表示需要收集的组分。

第一轮分离(图 1-a)采用一根 Cosmosil 5PBB 柱, 进样量为每次 3 mL, 样品在 30 min 内全部流出。收集保留时间为 6.40~7.20 min 的组分, 富集、浓缩后进行下一轮的分离。第二轮分离(图 1-b)采用一根 Cosmosil Buckyprep 柱, 进样量为每次 2 mL, 收集保留时间为 7.22~8.05 min 的组分, 富集、浓缩后进行下一轮的分离。第三轮分离(图 1-c)采用两根串联的 Cosmosil 5PBB 柱, 进样量减少为每次 1 mL, 收集保留时间为 14.00~15.32 min 的组分, 进行最后一轮的分离纯化。最后一轮(图 1-d)通过循环的方式来分离纯化, 采用一根 Cosmosil Buckyprep 柱, 进样量为每次 1 mL。每一次循环分离, 都对主峰前后出现的侧峰进行切割, 而将主峰切换到 Buckyprep 柱中进行下一次的循环, 经过 5 次循环分离后, 收集阴影部分, 得到具有较高纯度的  $\text{C}_{60}(\text{C}_5\text{Cl}_6)$ 。

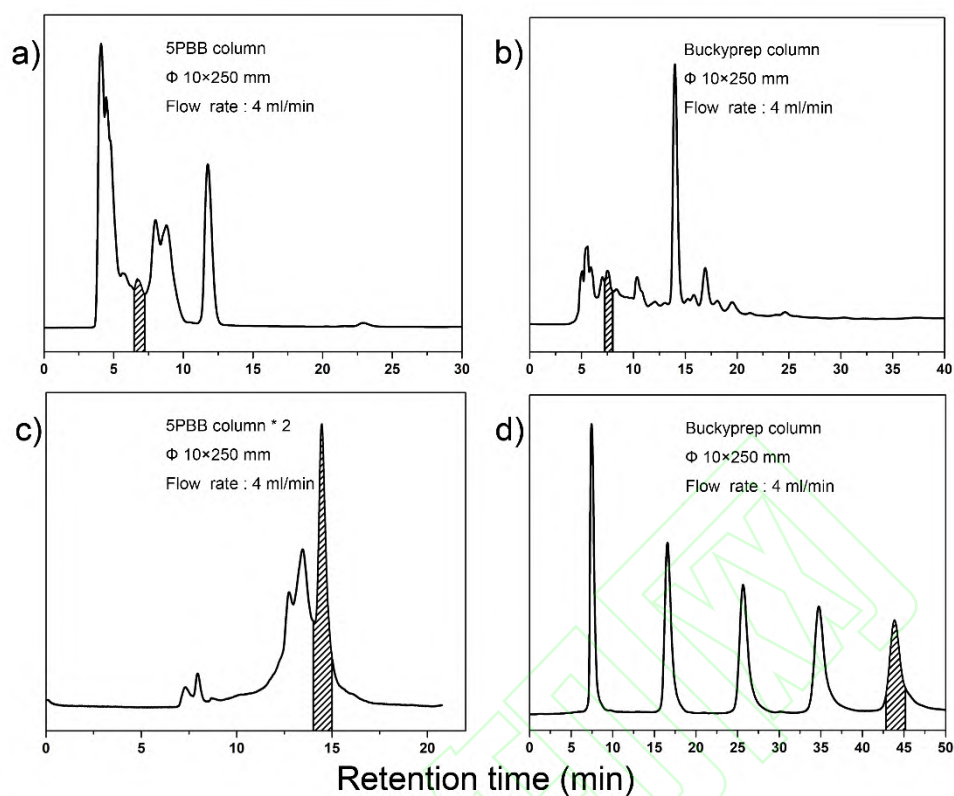


图 1 C<sub>60</sub>(C<sub>5</sub>Cl<sub>6</sub>)的高效液相色谱分离过程图  
Fig.1 HPLC chromatograms for the separation of C<sub>60</sub>(C<sub>5</sub>Cl<sub>6</sub>)

#### 1.4 产物的表征

质谱表征采用 Bruker HCT 液质联用仪，选用大气压化学电离源（APCI），检测模式为负离子模式；色谱流动相流速设为 0.2 mL/min；雾化气体压力：275.80 kPa 干燥气体流速：4 L/min；干燥气体温度：200 °C；APCI 气化温度：250 °C；优化检测离子数：1 000。

紫外-可见吸收光谱表征采用 Shimadzu 2550 型紫外可见-近红外吸收光谱仪，溶解样品的溶剂为重蒸甲苯，测定扫描波长范围为：300~800 nm。

晶体表征采用 Agilent SuperNova 衍射仪于 100 K 温度下测试。该仪器采用镜面单色器单色化的 Cu K $\alpha$  ( $\lambda=0.154\ 184\ \text{nm}$ )作为入射光源，以  $\omega$ - $2\theta$  扫描方式收集衍射点。收集得到的衍射数据使用 CrysAlisPro 软件进行还原，结构解析和精修使用 OLEX2 软件中 SHELXT-2016 和 SHELXL-2016 程序。

## 2 结果与讨论

### 2.1 C<sub>60</sub>(C<sub>5</sub>Cl<sub>6</sub>)的质谱分析

图 2 是 C<sub>60</sub>(C<sub>5</sub>Cl<sub>6</sub>)的质谱图，插入部分是分子离子峰的同位素分布图。从图中可以看出，除了质荷比 ( $m/z$ ) 为 991.8 的质谱峰对应于 C<sub>60</sub>(C<sub>5</sub>Cl<sub>6</sub>)的分子量，以及 720.0 的质谱峰对应于 C<sub>60</sub>外，几乎再无其他质谱信号。这说明通过四轮高效液相色谱分离，已经得到具有较高纯度的 C<sub>60</sub>(C<sub>5</sub>Cl<sub>6</sub>)。图中出现的 C<sub>60</sub>峰，是由于 C<sub>60</sub>(C<sub>5</sub>Cl<sub>6</sub>)在电离源的轰击下，脱掉 C<sub>5</sub>Cl<sub>6</sub>而出现。另外，从插入部分来看，C<sub>60</sub>(C<sub>5</sub>Cl<sub>6</sub>)的质谱峰的同位素分布图样及丰度与模拟结果基本一致。

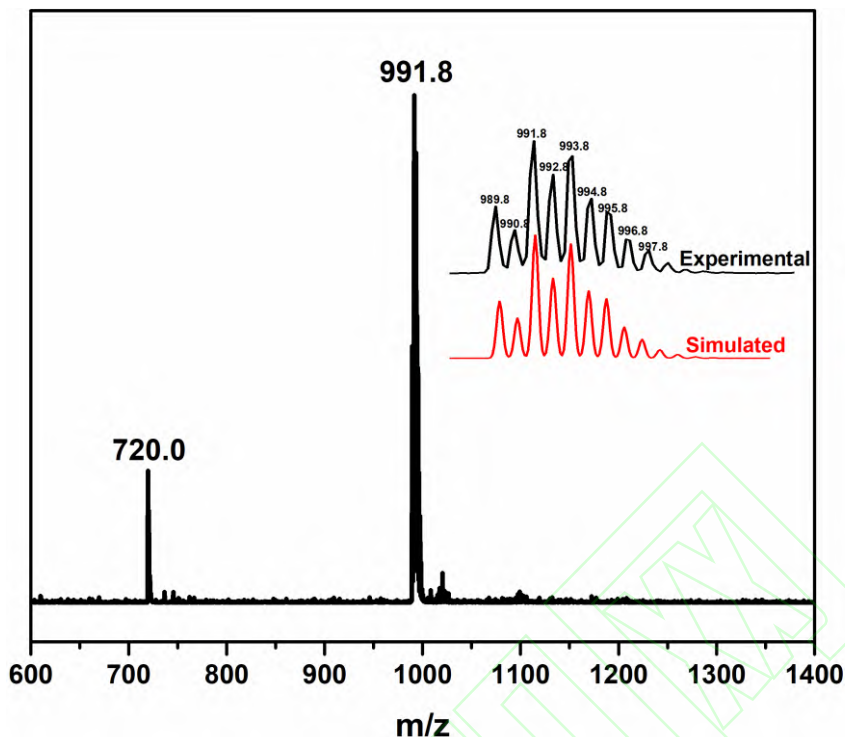


图2  $C_{60}(C_5Cl_6)$ 的质谱图  
Fig.2 Mass spectrum of  $C_{60}(C_5Cl_6)$

### 2.2 $C_{60}(C_5Cl_6)$ 的紫外-可见吸收光谱

对纯化后的  $C_{60}(C_5Cl_6)$ 进行紫外-可见吸收光谱表征, 溶剂为重蒸甲苯。光谱图如图3所示, 红色部分是放大了5倍的谱图。可以看出,  $C_{60}(C_5Cl_6)$ 的吸收峰主要为321, 431, 469, 610和690 nm, 根据高斯软件在 B3LYP/6-31G(d)方法和基组下运用含时密度泛函 (TDDFT) 方法计算的结果可以得到: 690 nm 处的出峰可以归属为最高占据轨道 (HOMO) 到最低非占据轨道 (LUMO) 的跃迁; 610 nm 处则属于 HOMO-3 和 HOMO-2 到 LUMO 的跃迁以及 HOMO 到 LUMO+1 的跃迁; 469 nm 处源于 HOMO-4 到 LUMO 和 LUMO+1 的跃迁以及 HOMO-3 和 HOMO-2 到 LUMO+2 的跃迁; 431 nm 处源于 HOMO-4 和 LUMO+2 的跃迁; 321 nm 处的归属比较复杂, 主要由 HOMO-3 到 LUMO+6 轨道的跃迁贡献。  $C_{60}(C_5Cl_6)$ 的起始吸收波长为 709 nm, 其对应的 HOMO-LUMO 能隙为 1.75 eV。

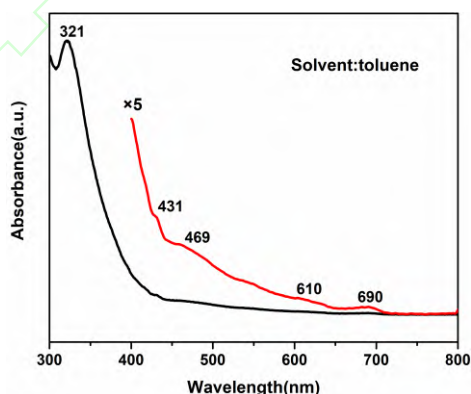


图3  $C_{60}(C_5Cl_6)$ 的紫外-可见吸收光谱  
Fig.3 UV-Vis absorption spectrum of  $C_{60}(C_5Cl_6)$

### 2.3 $C_{60}(C_5Cl_6)$ 的晶体结构分析

将纯化后的  $C_{60}(C_5Cl_6)$ 样品用 0.5 mL  $CS_2$  溶解, 转移到 5 mL 玻璃离心管内, 用封口膜封上管口,

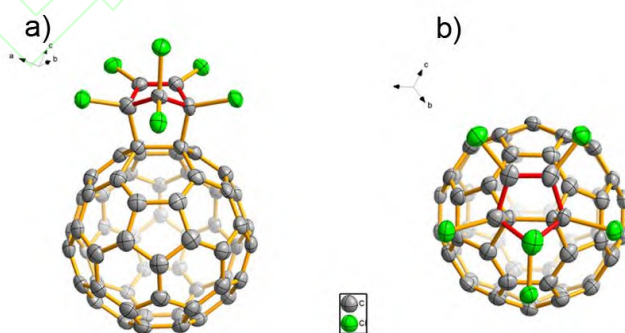


避光静置。大约一周后, CS<sub>2</sub> 溶剂挥发, 有黄绿色块状晶体在离心管底部析出。在光学显微镜下选取一颗外形规整的晶体, 进行 X-射线单晶衍射分析, 晶体参数见表 1, 分子结构如图 4 所示。

表 1 的晶体参数显示该分子属于三斜晶系, *P*-1 空间群, 晶胞参数  $a=1.005\ 43\ \text{nm}$ ,  $b=1.009\ 82\ \text{nm}$ ,  $c=1.943\ 99\ \text{nm}$ ,  $\alpha=93.49^\circ$ ;  $\beta=97.14^\circ$ ;  $\gamma=106.39^\circ$ 。为了更好地观察, 图 4 的晶体结构中省略了溶剂分子。从 C<sub>60</sub>(C<sub>5</sub>Cl<sub>6</sub>)的分子结构可以看到, C<sub>5</sub>Cl<sub>6</sub> 以[4+2]环加成的方式加成到 C<sub>60</sub> 的[6,6]键上。其中, C<sub>60</sub> 骨架上呈 sp<sup>3</sup>-sp<sup>3</sup> 杂化的[6,6]键键长被拉长至 0.160 7 nm, 与之相邻的呈 sp<sup>2</sup>-sp<sup>3</sup> 杂化的[5,6]键平均键长为 0.151 3 nm, 与之前报道的富勒烯单加成衍生物的情况基本一致<sup>[16-17]</sup>。因 C<sub>60</sub> 具有 I<sub>h</sub> 对称性, 30 个 [6,6]键等同, 所以 C<sub>60</sub>(C<sub>5</sub>Cl<sub>6</sub>)的构型仅此一种, 无同分异构体。

表1 C<sub>60</sub>(C<sub>5</sub>Cl<sub>6</sub>)的晶体参数  
Tab.1 Crystallographic data of C<sub>60</sub>(C<sub>5</sub>Cl<sub>6</sub>)

晶体参数 (Data CCDC1910027)	C <sub>60</sub> (C <sub>5</sub> Cl <sub>6</sub> )
晶系	三斜型
空间群	<i>P</i> -1
<i>a</i> / nm	1.005 43(9)
<i>b</i> / nm	1.009 82(8)
<i>c</i> / nm	1.943 99(14)
$\alpha$ / (°)	93.491(6)
$\beta$ / (°)	97.144(7)
$\gamma$ / (°)	106.390(7)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	1 869.3(3)
不对称单元的个数 <i>Z</i>	2
密度 $\rho_{\text{calc}} / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.900
衍射点收集	17 571
独立衍射点	6 307
残差因子 <i>R</i> [所有数据]	$R_1 = 0.114\ 5$ , $wR_2 = 0.212\ 0$



a) C<sub>60</sub>(C<sub>5</sub>Cl<sub>6</sub>)的侧视图; b) C<sub>60</sub>(C<sub>5</sub>Cl<sub>6</sub>)的俯视图

图 4 C<sub>60</sub>(C<sub>5</sub>Cl<sub>6</sub>)的分子结构图  
Fig.4 Molecular structure of C<sub>60</sub>(C<sub>5</sub>Cl<sub>6</sub>)

## 2.4 $C_{60}(C_5Cl_6)$ 的结构演进分析

Howard 等<sup>[18]</sup>认为, 在富勒烯的形成过程中, 弯曲的多环芳烃和平面的多环芳烃存在着生长竞争,  $C_5$  环骨架是成功合成富勒烯碳笼的关键单元。在本次实验的碳灰产物中, 除了成功分离出  $C_{60}(C_5Cl_6)$  外, 还发现了其他一系列外接小碳簇  $C_2$ 、 $C_3$  和  $C_4$  的富勒烯衍生物, 它们的质谱峰如图 5 所示。由这些原位捕获到的小碳簇分子, 可以推测在富勒烯形成的早期, 石墨通过电弧放电蒸发为高度活泼的小碳簇自由基, 从  $C_1$  依次生长为  $C_2$ 、 $C_3$ 、 $C_4$ , 直到 5 个碳原子组成环状自由基。 $C_5$  环很有可能是富勒烯形成路径中的第一个环, 对理解富勒烯自下而上的生长机理有着重要的意义。

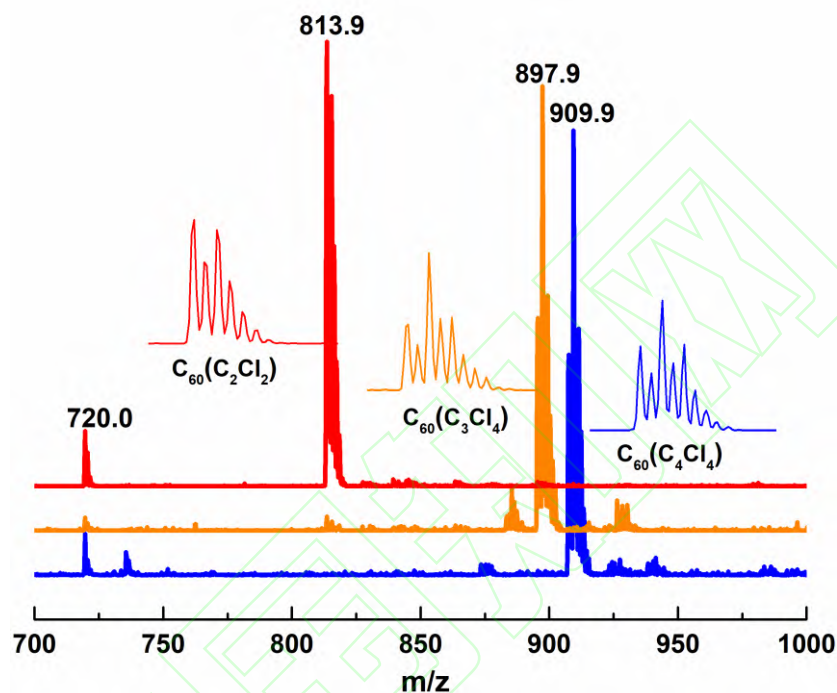


图 5  $C_{60}(C_2Cl_2)$ 、 $C_{60}(C_3Cl_4)$  和  $C_{60}(C_4Cl_4)$  的质谱图  
Fig.5 Mass spectra of  $C_{60}(C_2Cl_2)$ ,  $C_{60}(C_3Cl_4)$  and  $C_{60}(C_4Cl_4)$

对于此前报道的  $C_{2v}(2)-C_{78}Cl_6(C_5Cl_6)$ <sup>[14]</sup>, 通过理论计算以及中间体  $C_{2v}(2)-C_{78}Cl_6$ <sup>[15]</sup> 的成功表征, 可以得出  $C_{2v}(2)-C_{78}$  的裸笼先与 6 个氯原子加成再与六氯代环戊二烯发生 Diels-Alder 环加成反应的结论。而对于本次捕获的  $C_{60}(C_5Cl_6)$ , 对其形成过程作出两种推测: 1) 电弧放电使石墨原子化, 5 个碳原子形成环状的  $C_5$  自由基结构,  $C_5$  自由基与  $C_{60}$  的 [6,6] 键发生 [4+2] 环加成反应, 剩余的悬挂自由基最终被 6 个氯原子稳定下来; 2) 环状的  $C_5$  自由基先与氯原子结合, 生成六氯代环戊二烯, 然后六氯代环戊二烯通过 [4+2] 环加成反应结合在  $C_{60}$  的 [6,6] 键上。然而, 确定  $C_{60}(C_5Cl_6)$  的确切形成过程还需更多的实验证据。

## 3 结 论

本文中通过电弧放电法成功合成并分离出了  $C_{60}(C_5Cl_6)$ , 对其进行了质谱、紫外-可见吸收光谱的表征, 且通过 X-射线单晶衍射明确了它的分子结构。我们还通过一系列  $C_{60}$  衍生物的质谱分析, 对环戊二烯自由基单元的形成进行了演进路线分析。总之,  $C_{60}(C_5Cl_6)$  的原位捕获和结构表征, 为理解富勒烯自下而上的形成机理提供了新的线索。

### 参考文献:

- [1] MOSTOFIZADEH A, LI Y, SONG B, et al. Synthesis, properties, and applications of low-dimensional carbon-related nanomaterials[J]. J Nanomater, 2011, 2011(16): 1-21.
- [2] KROTO H W, HEATH J R, O'BRIEN S C, et al.  $C_{60}$ : Buckminsterfullerene[J]. Nature, 1985, 318(6042): 162-163.
- [3] GERHARDT P, LOEFFLER S, HOMANN K H, et al. Polyhedral carbon ions in hydrocarbon flames[J]. Chem Phys Lett, 1987, 137(4): 306-

310.

- [4] HOWARD J B, MCKINNON J T, JOHNSON M E, et al. Production of C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> fullerenes in benzene-oxygen flames[J]. *J Phys Chem*, 1992, 96(16): 6657-6662.
- [5] GAO ZY, JIANG WS, SUN D, et al. Synthesis of C<sub>3v</sub>-<sup>#1911</sup>C<sub>64</sub>H<sub>4</sub> using a low-pressure benzene/oxygen diffusion flame: Another pathway toward non-IPR fullerenes[J]. *Combust Flame*, 2010, 157(5): 966-969.
- [6] KRÄTSCHMER W, LAMB L D, FOSTIROPOULOS K, et al. Solid C<sub>60</sub>: a new form of carbon[J]. *Nature*, 1990, 347-354.
- [7] GAO F, XIE SY, HUANG RB, et al. Significant promotional effect of CCl<sub>4</sub> on fullerene yield in the graphite arc-discharge reaction[J]. *Chem Commun*, 2003, (21): 2676-2677.
- [8] CHANG T M, NAIM A, AHMED S N, et al. On the mechanism of fullerene formation. Trapping of some possible intermediates[J]. *J Am Chem Soc*, 1992, 114(19): 7603-7604.
- [9] BAUM T, LOEFFLER S, LOEFFLER P, et al. Fullerene ions and their relation to PAH and soot in low-pressure hydrocarbon flames[J]. *Ber Bunsen-Ges Phys Chem*, 1992, 96(7): 841-857.
- [10] POPE C J, MARR J A, HOWARD J B. Chemistry of fullerenes C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> formation in flames[J]. *J Phys Chem*, 1993, 97(42): 11001-11013.
- [11] ROTELLO V M, HOWARD J B, YADAV T, et al. Isolation of fullerene products from flames: structure and synthesis of the C<sub>60</sub>-cyclopentadiene adduct[J]. *Tetrahedron Lett*, 1993, 34(10): 1561-1562.
- [12] WENG QH, HE Q, SUN D, et al. Separation and characterization of C<sub>70</sub>(C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>) and C<sub>70</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>) from an acetylene-benzene-oxygen flame[J]. *J Phys Chem C*, 2011, 115(22): 11016-11022.
- [13] WU X Z, YAO Y R, CHEN M M, et al. Formation of curvature subunit of carbon in combustion[J]. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(30): 9629-9633.
- [14] GAO CL, ABELLA L, TIAN HR, et al. Double functionalization of a fullerene in drastic arc-discharge conditions: synthesis and formation mechanism of C<sub>2v</sub>(2)-C<sub>78</sub>Cl<sub>6</sub>(C<sub>5</sub>Cl<sub>6</sub>)[J]. *Carbon*, 2018, 129, 286-292.
- [15] 钟圆圆, 田寒蕊, 姚阳榕, 等. 碳电弧中<sup>#24106</sup>C<sub>78</sub>Cl<sub>6</sub> 的捕获与结构表征[J]. *厦门大学学报(自然科学版)*, 2019, 58(1): 27-33.
- [16] RUBIN Y, KHAN S, FREEDBERG D. I, et al. Synthesis and X-ray structure of a Diels-Alder adduct of fullerene C<sub>60</sub>[J]. *J Am Chem Soc*, 1993, 115(1): 344-345.
- [17] MILLER G P, BRIGGS J, MACK J, et al. Fullerene-acene chemistry: single-crystal X-ray structures for a [60] fullerene-pentacene monoadduct and a cis-bis[60] fullerene adduct of 6,13-diphenylpentacene[J]. *Org Lett* 2003, 5(22): 4199-4202.
- [18] RICHTER H, HOWARD J B. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot- A review of chemical reaction pathways[J]. *Prog Energy Combust Sci*, 2000, 26 (46): 565-608.