

富勒烯合成化学研究进展

邓顺柳^{1*} 谢素原^{1,2}(1. 厦门大学化学化工学院化学系 厦门 361005;
2. 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

摘 要 富勒烯是一类由 12 个五元环和若干六元环组成的笼状分子,自 20 世纪 80 年代中期被发现以来就以其独特的结构和新奇的性质而成为科学界研究的热点,25 年来,无论在基础研究还是在实际应用领域都有了长足的进步,人们在发展富勒烯合成新方法和寻找富勒烯新结构方面做了大量的工作。本文对富勒烯的各种宏量合成方法进行了回顾,并概述了迄今已发表的 60 余种富勒烯新结构,包括各种富勒烯空笼、内嵌富勒烯、富勒烯笼外修饰衍生物及氮杂富勒烯等结构。

关键词 富勒烯 合成 结构 内嵌富勒烯 笼外化学修饰 IPR 规则 氮杂富勒烯

中图分类号: O613.71; O621.3; O611.4 文献标识码: A 文章编号: 1005-281X(2011)01-0053-12

Synthetic Chemistry of Fullerenes

Deng Shunliu^{1*} Xie Suyuan^{1,2}

(1. Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 2. State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract Fullerenes are a class of cage-like molecules made of hexagons and exactly twelve pentagons. Since the discovery of fullerene in the middle of 1980's, the chemistry of fullerenes has become a flourishing field as a result of their unique structures and remarkable properties. In the past twenty-five years, significant progress has been achieved in both fundamental and practical fields. Efforts have been made to improve synthetic efficiency and to synthesize new species of fullerene cage. Herein we review the methods for fullerene synthesis and the novel cage geometries (more than 60 fullerene structures) that have been retrieved and characterized to date. Advances in the production, separation and characterization of various fullerenes are presented, including hollow fullerenes, endohedral fullerenes, exohedral derivatives of fullerenes and azafullerenes.

Key words fullerenes; synthesis; structure; endohedral fullerenes; exohedral derivatization; IPR; azafullerenes

Contents

- | | |
|---|---|
| 1 Introduction | 2.4 Combustion synthesis |
| 2 Synthetic approaches toward fullerenes | 2.5 Thermal pyrolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons |
| 2.1 Resisting heating and arc-discharge of graphite | 2.6 Plasma synthesis |
| 2.2 Laser vaporization | 2.7 Chemical synthesis |
| 2.3 Solar generation | 3 Novel geometries of fullerene cage |
| | 3.1 Endohedral fullerenes |

收稿: 2010 年 9 月,收修改稿:2010 年 10 月(特约)

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

3.2 Exohedral derivatives of fullerenes

3.3 Hollow fullerenes

3.4 Heterofullerenes

4 Conclusions and perspective

1 引言

富勒烯是一类由 12 个五元环和若干个六元环组成的中空笼状全碳分子,最早由 Kroto、Smalley 和 Curl 于 1985 年在研究星际空间中碳尘埃的形成过程中、在进行激光蒸发石墨的质谱实验时发现^[1],其中由 60 个碳原子组成的 C_{60} ——“巴基球”(Buckminsterfullerene)具有异常的稳定性,并具有完美的球形对称结构。 C_{60} 的出现使人们了解到一个全新的碳世界,并立即引起了全世界科学家的广泛关注。1991 年 Huffman 等^[2]宣布他们找到了一种可以宏量制备巴基球的方法,使得 C_{60} 再次成为各领域科学家关注的热点,并由此开始了对一系列笼状分子——富勒烯的研究热潮。20 多年来,无论是在基础研究还是在实际应用领域都取得了长足的进步。本文结合课题组十多年的研究工作,对富勒烯的各种宏量合成方法作一回顾,并详细概述了迄今为止已发表的 60 多种富勒烯结构,包括富勒烯空笼、内嵌富勒烯、富勒烯笼外修饰衍生物及氮杂富勒烯等结构。

2 富勒烯的合成方法

2.1 石墨电阻加热法和电弧放电法

由于缺乏适当的宏量合成方法,在富勒烯发现后长达 6 年的时间里,人们对这些奇特分子的研究仅仅停留在质谱信号和理论计算上,直到 1991 年, Krätschmer 和 Huffman 等^[2]采用电阻加热蒸发石墨的办法才首次实现了富勒烯 C_{60} 的宏量合成:在 ~100torr 氦气气氛中,两根相互接触的石墨棒在电阻加热的作用下蒸发为气态的等离子体,等离子体在 He 气氛中碰撞冷却,最终得到 C_{60} 和 C_{70} 。此后,人们对这一方法进行不断地改进,使富勒烯的产率进一步得到提高,并且对合成得到的 C_{60} 、 C_{70} 进行了包括红外、拉曼、 ^{13}C NMR 在内的各种表征,证实了其 I_h 和 D_{5h} 的对称性结构。

电阻加热蒸发石墨的方法虽然首次得到了宏观量的富勒烯 C_{60} ,但是在富勒烯的合成过程中,随着石墨阳极的消耗,两根石墨棒间的接触将逐渐消失,导致石墨棒间不稳定电弧的产生,最终影响了富勒烯的生成。美国 Rice 大学的 Smalley 等^[3]对这一电

弧现象进行了巧妙的改进,发展了一种被称为“接触电弧”放电的合成方法(实验装置如图 1 所示):在充满惰性气体的电弧反应腔体中,两石墨电极间无需保持真正的接触(存在一狭缝),通过调节弹簧使两电极间产生稳定的电弧,由此产生电弧等离子体。由于两电极靠得如此之近,以至分散在等离子体区中的能量并不损失,而是被电极所吸收最终导致石墨电极的蒸发,产生的高温等离子体在氦气中碰撞冷却,得到高产率的 C_{60} 和 C_{70} 。

进一步的研究还发现,通过对石墨电极进行适当的掺杂,能改变放电产物的相对组成。比如,当以 1% 硼掺杂的石墨为电极进行放电,产物中 C_{60} 的含量由 8.85% 降为 2.75%,而高富勒烯,比如 C_{78} 和 C_{84} 的含量则提高了两个数量级^[4]。

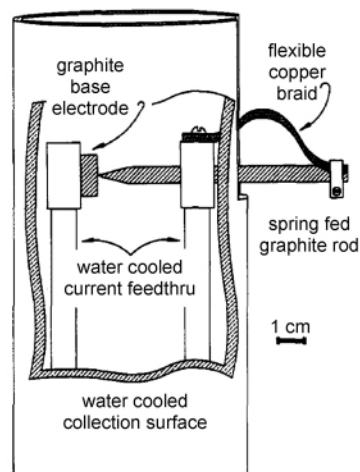


图 1 “接触电弧”放电法合成 C_{60} 装置示意图^[3]

Fig. 1 Schematic diagram of graphite rod contact-arc for C_{60} synthesis^[3]

通过对反应装置的各项参数(包括石墨电极的间距、电源种类和输出功率、稀释气体的种类和压力、碳棒的尺寸及形状等)进行调整和优化,应用该方法可以得到高产率的富勒烯。目前,电弧放电法已成为富勒烯合成的最常用方法之一,特别是对于各种富勒烯新结构(共 60 余种)的合成,绝大多数是采用该法实现的。

2.2 激光蒸发法

1985 年, Kroto、Smalley 和 Curl 在激光蒸发石墨实验中观察到 C_{60} 的飞行时间质谱信号^[1],并由此开始了用激光制备宏量 C_{60} 的研究。研究发现,将脉冲激光作用于高温炉(1 200℃)中的纯石墨靶或掺杂有氧化镧的石墨靶可大大提高 C_{60} 或内嵌金属富勒烯的产率^[5]。尽管这一方法仍不能得到宏观量

的 C_{60} ,但是在某些金属的催化作用下,该方法可作为合成单壁碳纳米管的有效途径之一。

我们从含有富勒烯基本单元结构(含一个五元环和两个六元环)的全氯代萘烯($C_{12}Cl_8$)出发,在惰性气氛下进行脉冲激光溅射作用也得到了微量的 C_{60} ^[6]。具体做法是:将全氯代萘烯置于真空度为 10^{-3} torr 的密闭激光溅射反应腔中,让激光直接作用于全氯代萘烯数小时,可得到克量级的混合产物。对产物的高效液相色谱-紫外可见光谱-质谱联用(HPLC-UV-MS)分析表明,产物中不仅含有 C_{60} ,还含有丰富的全氯代碳簇化合物。

2.3 太阳能石墨蒸发法

美国 Rice 大学的研究人员^[7]利用聚焦太阳光直接蒸发石墨的方法合成得到了较高产率的富勒烯。该法利用一个抛物镜面将太阳光聚焦到一直径为 0.4mm 碳棒的顶部,安装碳棒的耐热玻璃管内充有 50torr 的氩气。从石墨棒顶端蒸发的碳被氩气带出太阳光照射区,沉积在耐热玻璃管的上部管壁。沉积物经收集、提取和分析,结果表明主要产物确实为 C_{60} 和 C_{70} 。Smalley 等认为:利用聚焦太阳光蒸发石墨的方法,避免了电弧放电过程中的强紫外光辐射对富勒烯的光化学破坏作用,同时使碳蒸气到达缓冷区之前不会凝结成碳块,解决了石墨电弧或等离子体法中遇到的产量限制问题。

美国的 Fields^[8]及法国的 Laplaze 等^[9]借助类似的原理在太阳炉中蒸发石墨,得到了产率高达 18% 的富勒烯,并发现用这种方法可以制备富含 ^{13}C 的富勒烯。

2.4 火焰燃烧法

1987 年 Homann 等^[10]在碳氢化合物的燃烧火焰中首次检测到 C_{60} 和 C_{70} 的质谱信号。1991 年 Howard 等^[11]在苯/氧火焰不完全燃烧产物中发现和证实了 C_{60} 和 C_{70} 的存在。进一步的研究表明,压力、C/O 比值、温度及稀释气体的种类和浓度等因素对 C_{60} 和 C_{70} 的产率以及比例都会产生影响:在苯/氧燃烧火焰中,调整燃烧条件,可使 C_{60} 和 C_{70} 的产率占烟灰总量的 0.003%—9.2%, C_{70}/C_{60} 比值为 0.26—5.7(蒸发石墨得到的 C_{70}/C_{60} 比值在 0.02—0.18)。最近,我们首次在苯/氧燃烧火焰中分离得到了含有相邻五元环的富勒烯 C_{64} 的氯化衍生物 $C_{64}H_4$ ^[12]。甲苯、萘、甲烷和丁二烯的预混火焰燃烧也能产生富勒烯,但比苯燃烧产率低。

由于火焰燃烧法具有可连续进料、操作简单的特点,该法已成为目前工业化生产富勒烯的主流方

法。2001 年,大规模生产富勒烯的公司分别在美国和日本成立,其中日本的三菱公司宣称,基于火焰燃烧技术,富勒烯的年产量可达到上千吨^[13]。

2.5 多环芳烃热解法

长时间以来,多环芳烃都被认为是富勒烯形成过程中的中间体,理论和实验都表明了由芳烃组分直接构造 C_{60} 或 C_{70} 的可能性^[14]。1993 年, Taylor 等^[15]通过萘在 1 000℃、氩气气氛中的热解反应,在产物中检测到富勒烯 C_{60} 和 C_{70} 的存在。尽管这一过程富勒烯的产率很低($< 0.5\%$),但却从实验上证明含 10 个骨架碳的萘是可以缀合在一起形成 C_{60} 和 C_{70} 的,这也有助于理解富勒烯的形成机理。

2.6 等离子体法

我们利用自行设计的微波等离子合成装置(如图 2 所示),以氯仿为反应原料,成功地合成得到 C_{60} (0.3%—1.3%) 和 C_{70} (0.1%—0.3%)^[16]。研究表明,在微波等离子体合成反应过程中,体系的真空度、微波能量、氯仿的进样量以及稀释气体(氩气)的流速直接影响到富勒烯的生成,同时在反应体系的不同温区, C_{60} 、 C_{70} 的产率以及 C_{60}/C_{70} 的比例也不尽相同。值得一提的是,在微波等离子体合成产物中,我们首次检测到小富勒烯 C_{50} 的氯化衍生物 $C_{50}Cl_{10}$ 的质谱和光谱信号,只是苦于产物种类过多、合成条件难以控制和重现而未能进一步研究。

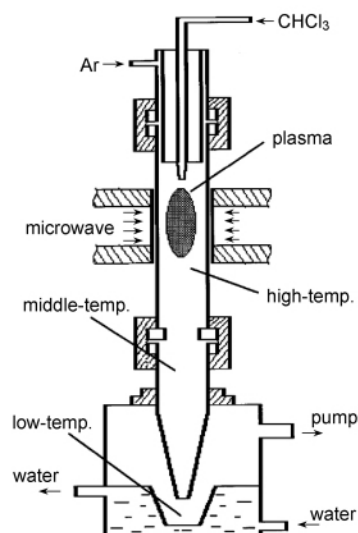


图 2 微波等离子体合成装置示意图^[16]

Fig. 2 Schematic diagram of microwave plasma synthesis system^[16]

以氯仿为起始反应物,在辉光等离子体反应中我们也合成得到了 C_{60} 和 C_{70} ^[17]。为了提高产物的转化率,增加大团簇形成的机会,我们将两个反应腔

体串接在一起,通过对产物的 HPLC-UV-MS 联用分析,发现第一个反应腔体主要含富勒烯及其全氯代碎片,第二个反应腔体主要含石墨微晶及其全氯代碎片。采用辉光等离子体法合成富勒烯,虽然其产率(小于 1%)还有待提高,但作为一种合成方法,具有装置简单,可连续进样的优点,为富勒烯的合成增添了一种新方法。同时,产物中丰富的全氯代富勒烯碎片,如 $C_{10}Cl_8$, $C_{12}Cl_8$, $C_{16}Cl_{10}$, $C_{20}Cl_{10}$ 和 $C_{30}Cl_{10}$ 等,它们与 C_{60} 在相同的辉光反应条件下生成,为研究富勒烯的形成机理提供了直接的实验证据。

2.7 有机合成法

尽管石墨电弧放电法和火焰燃烧法已能方便地合成得到富勒烯,但化学全合成法合成 C_{60} 对研究 C_{60} 富勒烯的形成机理、 C_{60} 的笼内外修饰都有重要意义。

Rubin 等^[18]认为环状的、含 60 个碳原子的多炔烃前驱体(如 $C_{60}H_6$) 在一定的条件下能通过骨架异构化形成 C_{60} 。Tobe 等^[19,20]也合成出了几种类似的大环炔烃前驱体,并在质谱中证实了这些化合物可以转化为 C_{60} 。但是他们的实验都仅仅停留在质谱阶段,都未找到有效的化学合成途径来完成这关键的一步。

2002 年,Scott 等^[21]利用 12 步化学合成法得到含 60 个碳原子的多环碳氢化合物 $C_{60}H_{27}Cl_3$,并将真空闪速热解技术(FVP)引入到 C_{60} 的合成中,于 1 100℃ 在石英管中得到 0.1%—1.0% 的 C_{60} ,首次成功实现了 C_{60} 的有机合成(如图 3 所示)。利用 FVP 技术,其他高碳富勒烯,如 C_{78} ^[22]、 C_{84} ^[23] 也可能通过有机合成的方法合成出来。我们也通过化学途径合成了小富勒烯 C_{36} 的两个前驱体 $C_{36}H_{15}Cl_3$ 和 $C_{36}H_{18}$,质谱研究表明,这两个前驱体转化成小富勒烯 C_{36} 是可能的。2008 年,Otero 等^[24]报道了富勒烯 C_{60} 和杂氮富勒烯 $C_{57}N_3$ 在 Pt(111) 表面的高效催化环化脱氢合成。

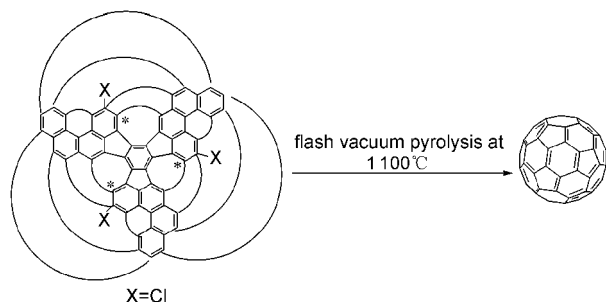


图 3 真空闪速热解(FVP)法合成 C_{60} ^[21]

Fig. 3 Flash vacuum pyrolysis synthesis of C_{60} ^[21]

3 富勒烯新结构

对于由五元环和六元环组成的全碳中空笼状结构的富勒烯分子,Kroto 提出了决定其稳定性的“独立五元环规则”(isolated pentagon ring (IPR) 规则)^[25]。他认为,相邻五元环会带来较大的弯曲能,如果富勒烯的球面上存在有相邻分布的 2 个或多个五元环时,体系就会因为存在较大的张力而不稳定,因此,稳定的富勒烯应该不含相邻五元环(图 4 为相邻五元环的几种基本构型)。这一规则因与实验事实相符而在富勒烯研究领域被广泛接受。符合 IPR 规则的富勒烯被称之为 IPR 富勒烯,反之则被称之为非 IPR 富勒烯(迄今所合成的空心富勒烯球均为 IPR 富勒烯)。表 1 列出了不同碳数富勒烯 C_n ($n = 20-100$, 除 22 外的偶数) 的 IPR 和非 IPR 同分异构体的数目。由此可见,对于特定碳数的富勒烯,其非 IPR 异构体的数目远远大于 IPR 异构体的数目。比如,对含 60 个碳原子的富勒烯而言,其非 IPR 异构体的数目高达 1 811 个,而符合 IPR 规则的异构体只有一个,即通常所说的 I_h 对称性的 C_{60} 。小于 60 个碳原子数的富勒烯都属于非 IPR 富勒烯。所以,虽然早在脉冲激光蒸发石墨合成 C_{60} 和 C_{70} 的实验中^[1,26,27],人们就通过飞行时间质谱观察到了

表 1 富勒烯 C_n ($n = 20-100$) IPR 和非 IPR 同分异构体的数目

Table 1 The numbers of IPR-satisfying or non-IPR fullerene isomers C_n ranging from C_{20} to C_{100}

n	non-IPR	IPR	n	non-IPR	IPR
20	1	0	62	2 385	0
24	1	0	64	3 465	0
26	1	0	66	4 478	0
28	2	0	68	6 332	0
30	3	0	70	8 148	1
32	6	0	72	11 189	1
34	6	0	74	14 245	1
36	15	0	76	19 149	2
38	17	0	78	24 104	5
40	40	0	80	31 917	7
42	45	0	82	39 710	9
44	89	0	84	51 568	24
46	116	0	86	63 742	19
48	199	0	88	81 703	35
50	271	0	90	99 872	46
52	437	0	92	126 323	86
54	580	0	94	153 359	134
56	924	0	96	191 652	187
58	1 205	0	98	230 758	259
60	1 811	1	100	285 463	450

丰富的含不同碳数富勒烯 C_n 的存在 (如图 5 所示) 但是直到目前为止,能够合成/稳定并分离得到的富勒烯结构却不多。

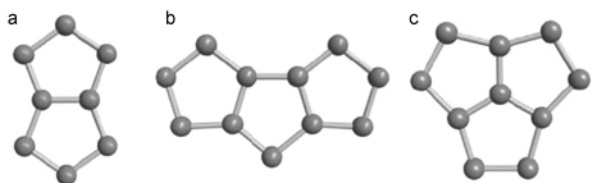


图 4 非 IPR 富勒烯中几种典型的相邻五元环构型 (包含 2—3 个五元环) (a) 双稠连五元环; (b) 三顺连五元环; (c) 三稠连五元环。若含 4 个或更多五元环单元的话构型将更加复杂

Fig. 4 Basic fused-pentagon configurations (with 2—3 pentagon subunits) in non-IPR fullerenes. (a) doubly-fused pentagons. (b) triple sequentially fused pentagons. (c) triple directly fused pentagons. Note that this set can be extended to multiple configurations with 4 or more pentagon subunits

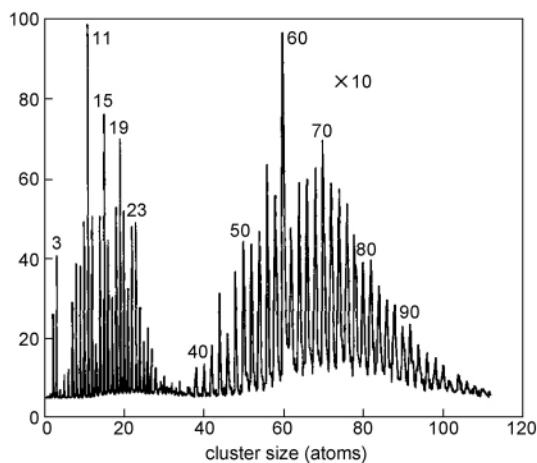


图 5 富勒烯全家福质谱图^[26, 27]

Fig. 5 The mass spectra of fullerene family^[26, 27]

非 IPR 富勒烯虽然结构上不稳定,但在富勒烯的研究中却具有重要的作用。一方面,许多非 IPR 富勒烯可能是合成 IPR 富勒烯的前驱体或中间产物,对其结构和性质的研究将有助于人们对富勒烯形成机理的探索;另一方面,面对数目如此庞大的非 IPR 富勒烯同分异构体,如果能通过某种方式将其稳定下来,则无异于打开了一扇新材料宝库的大门。

目前已见报道的合成非 IPR 富勒烯的方法主要有:(1)内嵌原子或原子簇(包括内嵌金属、氮化物、碳化物、氧化物、硫化物等);(2)笼外化学修饰(包括氯化富勒烯、氢化富勒烯、全氟烷基化富勒烯等)。前一种方法是通过内嵌物(金属原子或原子

簇)的电子转移,使富勒烯的 LUMO-HOMO 轨道发生改变,从而使打破 IPR 规则的富勒烯得以稳定。后一种方法则通过笼外化学修饰,使富勒烯表面因相邻五元环的存在而产生的张力得到缓解。理论研究表明,杂化富勒烯也有可能有效地稳定非 IPR 富勒烯^[28],但这一理论预测还有待实验验证。

质谱(MS)为富勒烯的存在提供了重要的证据,但是对富勒烯结构的最终表征还有赖于核磁共振谱(NMR)或单晶 X 射线衍射(X-ray)。然而,由于富勒烯在一般有机溶剂中的溶解度很有限,要获得满意的 NMR 谱,尤其是¹³C NMR 谱却不是一件容易的事情。而且,由于存在数目众多的异构体及缺乏足够高的对称性,富勒烯的¹³C NMR 谱通常显得异常复杂,即使在理论计算的辅助下也经常很难确定富勒烯的结构。此外,对于具有顺磁特性的内嵌金属富勒烯也难以直接用 NMR 进行表征。相比之下,单晶 X 射线衍射技术能准确无误地对富勒烯结构进行表征,但实验中需克服富勒烯碳笼在单晶中的无序转动问题。目前常用的做法是对富勒烯进行笼外化学修饰,或是与金属卟啉化合物进行共结晶形成主客体复合结构,以此来抑制球形富勒烯分子的无序转动。此外,密度泛函理论计算结合谱学数据(如吸收光谱和振动光谱)也能对一些特别稳定的内嵌金属富勒烯异构体进行指认。依据这些表征技术,迄今为止人们已分离和表征了包括富勒烯空笼、内嵌富勒烯、富勒烯笼外修饰衍生物、杂富勒烯在内的 60 余种富勒烯结构(如表 2 所示)。

3.1 内嵌富勒烯

在富勒烯 C_{60} 被发现后不到一周的时间内人们就观察到了内嵌金属富勒烯的质谱信号^[29],并于 1991 年^[5]首次得到宏观量的内嵌金属富勒烯。此后,因其在分子结构和性质上的特殊性,内嵌富勒烯的研究得到了广泛的关注,越来越多的内嵌富勒烯被合成和分离出来,并开始了其在新能源、新材料及生物医学等许多领域的应用研究。按照内嵌物种的不同,内嵌富勒烯可以分为内嵌金属富勒烯、内嵌金属碳化物富勒烯、内嵌金属氮化物富勒烯、内嵌金属氧化物富勒烯、内嵌金属硫化物富勒烯等。

3.1.1 内嵌金属富勒烯

目前已合成和分离了包括内嵌碱金属、碱土金属、大多数稀土金属和一些过渡金属在内的多种富勒烯结构,通常以掺杂有金属氧化物或碳化物的石墨棒为电极进行 Krätschmer-Huffman 电弧放电法合成。

表 2 迄今已分离/稳定和完全表征的富勒烯结构

Table 2 A list of fullerenes synthesized/stabilized and characterized so far

carbon atoms	molecule stabilized	pentagon configuration	cage symmetry	ref
20	$C_{20}H_{20}$, $C_{20}Cl_{16}$	1 duodenary directly fused	I_h	30—33
36	C_{36} , $C_{36}H_4$, $C_{36}H_6$ or $C_{36}H_6O$	1 sextuple sequentially fused	D_{6d}	34—36
50	$C_{50}Cl_{10}$	5 double fused	D_{5h}	37
54	$C_{54}Cl_8$	2 triple sequentially fused	C_2	38
56	$C_{56}Cl_{10}$	4 double fused	C_{2v}	39
	$C_{56}Cl_{12}$	2 double fused and 1 triple sequentially fused	C_1	38
58	$C_{58}F_{18}$ and $C_{58}F_{17}CF_3$	2 triple sequentially fused 1 heptagon*	C_2	40
59	$C_{59}N$	no fused	C_s	41, 42
60	C_{60}	no fused	I_h	1, 2
	$C_{60}Cl_8$	2 double fused	C_{2v}	43
	$C_{60}Cl_{12}$	3 double fused	C_s	43
62	$C_{62}X_2$ (X = H, 4-MeC ₆ H ₄ , 2-Py, 3,5-(MeO) ₂ C ₆ H ₃)	1 quadrangle*	C_2	44, 45
64	$C_{64}H_4$ and $C_{64}Cl_4$	1 triple directly fused	C_3	46, 47
66	$C_{66}Cl_6$ and $C_{66}Cl_{10}$	1 triple sequentially fused	C_2	38
	$Sc_2@C_{66}$	2 double fused	C_{2v}	48
68	$Sc_3N@C_{68}$	3 double fused	D_3	49, 50
	$Sc_2C_2@C_{68}$	2 double fused	C_{2v}	51
70	C_{70}	no fused	D_{5h}	1, 2
	$Sc_3N@C_{70}$	3 double fused	C_{2v}	52
72	$La_2@C_{72}$	2 double fused	D_2	53—55
	$La@C_{72}(C_6H_3Cl_2)$	1 double fused	C_2	56
74	C_{74}	no fused	D_{3h}	57
76	C_{76}	no fused	D_2	58
	$C_{76}(CF_3)_{12}$	no fused	T_d	59
	$C_{76}Cl_{24}$	5 double fused	C_2	60
	$DySc_2N@C_{76}$	2 double fused	C_s	61
78	C_{78}	no fused	D_3	62, 63
	C_{78}	no fused	C_{2v}	62, 63
	$C_{78}(CF_3)_{12}$	no fused	D_{3h}	59, 64
	$C_{78}(OOCH_2C_6H_5)Cl_7$	1 double fused	C_1	65
	$M_3N@C_{78}$ (M = Dy, Tm, Gd)	2 double fused	C_2	66, 67
79	$M_2@C_{79}N$ (M = Y, Tb)	no fused	idealied I_h	68
80	C_{80}	no fused	D_{5d}	69
	$C_{80}(CF_3)_{12}$	no fused	C_{2v}	59
	$Sc_3N@C_{80}$, $Sc_3C_2@C_{80}$	no fused	I_h	70, 71
	$Tm_3N@C_{80}$	no fused	D_{5h}	72
	$La@C_{80}(C_6H_3Cl_2)$	no fused	C_{2v}	73
82	$C_{82}(CF_3)_{12}$	no fused	C_2	59
	$La@C_{82}$	no fused	C_{2v}	74, 75
	$La@C_{82}$	no fused	C_s	76
	$Er_2@C_{82}$	no fused	C_s	77
	$Er_2@C_{82}$	no fused	C_{3v}	78
	$Gd_3N@C_{82}$	1 double fused	C_s	79
84	C_{84}	no fused	D_{6h}	80
	C_{84}	no fused	D_{3d}	80
	$Sc_2C_2@C_{84}$, $C_{84}(C_2F_5)_{12}$	no fused	D_{2d}	81, 82
	$C_{84}(C_2F_5)_{12}$	no fused	C_{2v}	81
	$C_{84}(C_2F_5)_{12}$	no fused	C_2	81
	$C_{84}(C_2F_5)_{12}$	no fused	C_s	81
	$C_{84}(CF_3)_{12}$	no fused	D_{2d}	81
	C_{84} , $C_{84}(CF_3)_{16}$, $C_{84}(C_2F_5)_{12}$	no fused	D_2	81, 83
	$C_{84}Cl_{32}$	no fused, 1 heptagon*	C_s	84
	$Gd_3N@C_{84}$	1 double fused	C_s	85, 86

续表 2

carbon atoms	molecule stabilized	pentagon configuration	cage symmetry	ref
86	C ₈₆	no fused	C ₂	87
	C ₈₆	no fused	C _s	87
	Tb ₃ N@C ₈₆	no fused	D ₃	88
88	C ₈₈ (CF ₃) ₁₈	no fused	C ₂	89
	Tb ₃ N@C ₈₈	no fused	D ₂	88
90	C ₉₀	no fused	D _{5h}	90
	C ₉₀ (CF ₃) ₁₂	no fused	C ₁	91
	C ₉₀ Cl ₃₂	no fused	C _{2v}	92
	C ₉₀ Cl ₃₂	no fused	C _s	92
92	C ₉₂	no fused	C ₂	93
	C ₉₂ (CF ₃) ₁₆	no fused	D ₂	89
	Gd ₂ C ₂ @C ₉₂	no fused	D ₃	94
94	Tm@C ₉₄ , Ca@C ₉₄	no fused	C _{3v}	95
	C ₉₄ (CF ₃) ₂₀	no fused	C ₂	96
96	C ₉₆ (C ₂ F ₅) ₁₂	no fused	C ₁	96
104	Sm ₂ @C ₁₀₄	no fused	D _{3d}	97

* The non-classical fullerene incorporating heptagon or quadrangle

对内嵌金属富勒烯碳笼的结构以及笼内金属原子的位置和运动的研究吸引了越来越多科学家的关注。1997年, Akasaka等^[98]通过¹³C和¹³⁹La NMR谱证明了La₂@C₈₀中碳笼的I_h对称性以及两个La原子在笼内的快速圆周运动。进一步研究表明, 当对富勒烯碳笼进行适当的化学修饰后, 能有效地调控笼内金属原子的位置和运动。

尽管M@C₆₀和M@C₇₄在最初的激光蒸发实验中表现出较强的质谱信号^[5], 但迄今已分离得到的物种却非常有限, 这可能是由于他们具有较小的能带间隙, 在常用的有机溶剂中不溶的缘故。最近, 经由日本名古屋大学、东北大学、Ideal Star Inc及RIKEN共同合作, 首次报道了Li@C₆₀的大量合成及单晶结构^[99]。结果表明, 锂原子并非位于C₆₀的中心, 而是距离中心还有1.34Å的位置, 并受外部电场的影响而改变。Akasaka等^[100]用三氯苯提取含有La@C₇₄的富勒烯产物时, 意外地得到了La@C₇₄与氯苯的加成产物, 单晶X射线实验表明, C₇₄的碳笼结构具有D_{3h}的对称性。采用类似的方法, La@C₂-C₇₂^[56], La@C_{2v}-C₈₀^[73]也被一一分离出来, 其中C₂-C₇₂是含有一对双稠连五元环的非IPR富勒烯。这一结果为难溶内嵌金属富勒烯的分离提供了一条新的思路。目前已分离得到的含内嵌金属的富勒烯主要是C₇₂、C₈₂及C₈₄, 如La@C_s-C₈₂^[76], La@C_{2v}-C₈₂^[75], Er₂@C_s-C₈₂^[77], Er₂@C_{3v}-C₈₂^[78]等。

2000年王春儒和Shinohara等^[48]报道了内嵌金属富勒烯Sc₂@C_{2v}-C₆₆的合成, 结果表明, 富勒烯C₆₆

表面具有两对双稠连五元环, 但是由于两个Sc原子的电子转移作用, 显著降低了富勒烯表面的弯曲能, 从而使非IPR富勒烯能够稳定存在下来。依据此思路, 多种含相邻五元环的非IPR富勒烯都被合成和稳定下来, 如La₂@D₂-C₇₂^[53-55], La@C₂-C₇₂(C₆H₃Cl₂)^[56]等。

最近, 刘子阳等^[97]在Sm₃O₂/石墨的电弧放电产物中分离得到三种最大的内嵌富勒烯Sm₂@C₁₀₄(I, II, III), 并确定了主要异构体Sm₂@D_{3d}-C₁₀₄为分子纳米胶囊结构。

3.1.2 内嵌金属氮化物富勒烯

1999年, Dorn等^[70]在Krätschmer-Huffman法电弧蒸发含有金属氧化物的石墨棒实验中引入少量的氮气, 意外地获得了内包三金属氮化物的富勒烯Sc₃N@I_h-C₈₀(这一合成方法后来被称为trimetallic nitride template法, 简称TNT法)。尽管I_h对称性的C₈₀是7个IPR异构体(D_{5d}, C_{2v}-1, D₂, C_{2v}-2, D_{5h}, D₃和I_h)中最不稳定的, 但是由于三金属氮化物和碳笼之间的电子转移改变了其前线轨道, 使其最终被稳定下来。

后来Dunsch和杨上峰等^[102, 103]对这一TNT合成方法进行了改进, 在电弧放电的过程中直接引入NH₃作为反应气体, 极大地提高了内嵌富勒烯的产率(>95%)。使用该方法, 一系列结构新颖的内嵌三金属氮化物富勒烯及内嵌混合金属氮化物富勒烯被稳定和分离出来。其中非IPR富勒烯结构有Sc₃N@D₃-C₆₈^[49], Sc₃N@C_{2v}-C₇₀^[52], DySc₂N@C_s-C₇₆^[61], M₃N@C₂-C₇₈(M = Dy, Tm, Gd)^[66, 67],

$Gd_3N@C_s-C_{82}^{[79]}$, $Gd_3N@C_s-C_{84}$ ($M = Gd, Tb, Tm$)^[85, 86]等; IPR 富勒烯结构有 $Dy_3N@I_h-C_{80}^{[104]}$, $Tm_3N@D_{5h}-C_{80}^{[72]}$, $Tb_3N@D_3-C_{86}^{[88]}$, $Tb_3N@D_2-C_{88}^{[88]}$ 等。

3.1.3 内嵌金属碳化物

与内嵌金属氮化物不同,内嵌金属碳化物的合成不需要引入(除氩气外的)其他的反应气体。2001年,王春儒等^[82]在 Sc_3O_2 /石墨电弧放电产物中首次分离得到了内嵌金属碳化物富勒烯 $Sc_2C_2@D_{2d}-C_{84}$ 。随后他们采用类似的方法也分离得到了首个内嵌金属碳化物的非 IPR 富勒烯 $Sc_2C_2@C_{2v}-C_{68}^{[51]}$, 尽管产率很低(约为 C_{70} 含量的 0.1%), 但充分说明金属碳簇也能作为电子给予体来稳定含相邻五元环的非 IPR 富勒烯。最近,他们还分离得到了含有 4 个 Sc 原子的内嵌金属碳化物 $Sc_4C_2@I_h-C_{80}^{[105]}$, 该分子具有类似俄罗斯套娃的新奇嵌套结构 $C_2@Sc_4@I_h-C_{80}$ 。在单分子器件、纳米器件及高温超导等方面都具有潜在的应用前景。

在过去几年中已分离和表征的内嵌金属碳化物的富勒烯结构还有: $Sc_3C_2@I_h-C_{80}^{[71]}$, $Sc_2C_2@C_{3v}-C_{82}^{[106]}$, $Y_2C_2@C_s, C_{2v}, C_{3v}-C_{82}^{[107]}$, $Gd_2C_2@D_3-C_{92}^{[94]}$ 等。其中, $Sc_3C_2@I_h-C_{80}$ 早在 1994 年就已经被合成和分离出来^[108], 只是当时被误认为是 $Sc_3@C_{3v}-C_{82}$, 这一结果直到 2005 年才得以纠正。

3.1.4 其他内嵌原子或原子簇富勒烯

Stevenson 等在少量空气存在下以掺杂有 $Cu(NO_3)_2$ 和 Sc_2O_3 的石墨棒为电极进行电弧放电, 从产物中分离得到内嵌金属氧化物的富勒烯 $Sc_4(\mu_3-O)_2@I_h-C_{80}^{[109]}$ 及 $Sc_4(\mu_3-O)_3@I_h-C_{80}^{[110]}$; Dunsch 等^[111]在电弧燃烧法中通入甲烷气体, 分离得到了 $Sc_3CH@I_h-C_{80}$ 。最近, 杨上峰和 Echevoyin 等^[112, 113]分别合成了内嵌金属硫化物富勒烯 $Sc_2S@C_{82}$ 。此外, 含钛的内嵌金属富勒烯也在最近得以合成^[114]。

3.2 笼外修饰富勒烯

根据 IPR 规则, 具有相邻五元环结构的富勒烯由于具有较高的表面能而不能稳定存在。内嵌富勒烯中笼内原子或原子簇的电子转移作用能改变富勒烯的前线轨道, 从而打破 IPR 规则。但是, 由于内嵌富勒烯的合成产率较低, 而且其选择性常常难以控制, 因此人们更希望通过化学修饰的办法来捕获非 IPR 富勒烯。另外, 对于一些能带间隙较小的高碳富勒烯, 通常难溶于一般的有机溶剂中而使表征工作难以进行, 采用化学修饰的方法有可能改善其溶

解性从而实现分离和表征。同时, 采用化学修饰的方法还有可能实现不同富勒烯同分异构体之间的转变, 以及获得结构新奇的富勒烯新结构。

3.2.1 非 IPR 富勒烯

本研究小组在长期的富勒烯研究中, 发展了多种合成和稳定富勒烯的方法, 通过在石墨电弧放电过程中引入反应气体, 如氯气、四氯化碳等, 将电弧放电过程中产生的各种亚稳态富勒烯以氯化物的形式捕获并稳定下来。2004 年我们首次成功合成并表征了小富勒烯 C_{50} 的笼外修饰衍生物 $C_{50}Cl_{10}^{[37]}$, 通过测定 ^{13}C NMR 谱并结合理论计算, 确认所获得的 $C_{50}Cl_{10}$ 是具有 D_{5h} 对称性的笼状结构, 分子中存在 5 对双稠连的五元环, 每对五元环稠连位置的碳均为 sp^3 杂化的单键结合, 这 10 个 sp^3 杂化的碳原子分别键合了一个氯原子。应用类似的合成思路和方法, 我们又合成、分离并表征了多种富勒烯结构, 包括 C_{60} 的另外两种同分异构体 $C_{2v}-C_{60}$ 和 C_s-C_{60} ($C_{60}Cl_8, C_{60}Cl_{12}$)^[43], 以及 C_2-C_{54} ($C_{54}Cl_8$)^[38], $C_{2v}-C_{56}$ ($C_{56}Cl_{10}$)^[39], C_1-C_{56} ($C_{56}Cl_{12}$)^[38], C_3-C_{64} ($C_{64}Cl_4$)^[47], C_2-C_{66} ($C_{66}Cl_6, C_{66}Cl_{10}$)^[38], C_1-C_{78} ($C_{78}(OOCH_2C_6H_5)Cl_7$)^[65]等。最近, 我们又应用燃烧的方法, 合成并表征了 $C_{2v}-C_{60}$ 的氢化物, 该氢化物的 8 个氢加成位置不同于 $C_{2v}-C_{60}Cl_8$ 中的氯位置^[115]。这些富勒烯结构无一例外含有相邻五元环, 都属于非 IPR 富勒烯。根据 IPR 规则, 它们的表面因具有很大的张力而难以稳定存在, 但是通过在石墨电弧放电的过程中引入氯源, 使这些非 IPR 富勒烯在形成的同时就被氯原子所捕获, 并最终氯化物的形式被稳定下来。键合在碳笼表面的氯原子显著地降低了因五元环而产生的张力。王春儒、吕鑫等^[46]通过在石墨电弧放电过程中引入甲烷气体, 在 $C_{64}Cl_4$ 的晶体结构表征之前, 成功合成、分离并表征得到这一 C_3 对称性的非 IPR 富勒烯 C_{64} 。可以预计, 应用这种思路和方法, 其他非 IPR 富勒烯也都可能被合成出来。

3.2.2 高碳富勒烯

除了非 IPR 富勒烯外, 一些小带隙的高碳富勒烯也因为具有较高的反应活性, 往往以聚合物的形式存在而难溶于一般的有机溶剂中, 应用笼外化学修饰的方法能有效地提高其稳定性和溶解度, 从而实现对这些富勒烯的分离、表征。Strauss 等^[59]将难溶的高碳富勒烯固体和 CF_3I 在 $500^\circ C$ 下反应 5h, 成功地分离得到多种全氟甲基化的高碳富勒烯, 如 T_d

对称性的 C_{76} , D_{3h} 对称性的 C_{78} , C_{2v} 对称性的 C_{80} , C_2 对称性的 C_{82} 。运用类似的方法, Troyanov 等^[81]也分离得到了多种全氟烷基化的富勒烯 C_{84} 同分异构体, 如 $D_{2d}-C_{84}$, D_2-C_{84} , C_2-C_{84} , C_s-C_{84} , $D_{2d}-C_{84}$, $C_{2v}-C_{84}$ 。一些大于 84 个碳原子的高碳富勒烯通过笼外化学修饰的方法也被分离得到, 如 C_2-C_{88} ^[89], $C_{17}-C_{90}$ ^[91], $C_{2v}-C_{90}$ ^[92], C_s-C_{90} ^[92], D_2-C_{92} ^[89], C_2-C_{94} ^[96], $C_{17}-C_{96}$ ^[96]。

3.2.3 富勒烯碳笼结构的转变

以笼外化学修饰的方法还可以实现不同富勒烯异构体之间的转变, 如 D_2 对称性的 IPR 富勒烯 C_{76} 与过量的 $SbCl_5$ 在 $340^\circ C$ 下反应 4—5 天后即可通过 Stone-Wales 转变成含 5 对双稠连五元环的非 IPR 富勒烯 $C_2-C_{76}Cl_{24}$ ^[60]。

笼外化学修饰的方法还可通过插入或删除一个 C_2 单元的方法得到一些特殊结构的富勒烯。如 Rubin 等^[44, 45]从 I_h-C_{60} 出发, 通过笼外化学修饰的方法在 C_{60} 表面插入一个 C_2 单位, 首次合成得到含有四元环的富勒烯 C_2-C_{62} 及其衍生物; Taylor 等^[40]将 I_h-C_{60} 和 $Cs_xPbO_yF_z$ ($x = 2, 3, 4$; $y = 0.2-0.5$; $z = (4+x) - 2y$) 在 $550^\circ C$ 真空中反应 7h, 合成得到了少 2 个碳原子的富勒烯衍生物 $C_{58}F_{18}$ 及 $C_{58}F_{17}CF_3$, 其主体碳笼都含有一个七元环及两组三顺连五元环。最近, Troyanov 等^[84]将 C_s 对称性的 C_{86} 和 VCl_4 在 $250^\circ C$ 真空中反应 4—5 天, 得到一黄色方形单晶, X 射线衍射分析结果表明, 该化合物为 C_s 对称性的富勒烯 $C_{84}Cl_{32}$, 除含 13 个不相邻的五元环外, 还包含有一个七元环, 它可以看作是由 $C_s-C_{86}Cl_{28}$ 抽去一个 (5, 6) 键转变得到的。

3.3 富勒烯空笼

对于不含相邻五元环的富勒烯分子, 由于它们具有较高的稳定性, 理论上通过常规的提取、分离就能直接得到纯样并加以表征。但是在实际操作过程中, 除了我们前文所提及到的溶解度问题外, 这类富勒烯分子还由于存在较多的同分异构体或缺乏足够高的对称性, 在很大程度上加大了 ^{13}C NMR 谱指认的难度, 在很多情况下需辅以理论计算或其他的谱学数据才能最终确定其结构。

C_{80} 具有 7 个符合 IPR 规则的同分异构体, 但是由于 C_{80} 在石墨电弧放电产物中的产量极低而根本无法分离, 所以 C_{80} 常与 C_{72} 、 C_{74} 一起被称为“遗失的富勒烯”。Shinohara 等^[69]在石墨电弧放电中引入铁作为催化剂, 显著地提高了 C_{80} 的合成产量, 并通

过 HPLC 技术分离得到 2.5 mg 的 C_{80} 。经 ^{13}C NMR 谱、UV-vis-NIR 表征, 并结合理论计算, 该产物被确定是 D_{5d} 对称性的 C_{80} 同分异构体。最近刘子阳和 Balch 等^[90]在 Sm_2O_3 /石墨的电弧放电产物中分离得到 C_{90} 的三种同分异构体 (I、II、III)。采用与八乙基镍卟啉共结晶的方法得到了主要产物 C_{90} (I) 的晶体, X 射线衍射分析表明, 该结构具有 D_{5h} 高度对称性。事实上, $D_{5h}-C_{70}$ 、 $D_{5d}-C_{80}$ 和 $D_{5h}-C_{90}$ 都可以看成是 I_h 对称性的 C_{60} 分别在赤道位置插入 1 个、2 个和 3 个 C_{10} 环而得到, 都可以看成是结构完美的封闭形状的最小碳纳米管。

3.4 杂富勒烯

富勒烯骨架上的一个或多个碳原子被非碳原子 (B, Si, N, P 等) 取代所形成的笼状化合物被称为杂富勒烯, 杂原子的掺杂改变了富勒烯的电子特性和化学反应活性, 很可能导致在超导、光电子器件等方面的重要应用, 而且杂富勒烯还被认为有可能对相邻五元环起到稳定化的作用^[28]。从国内外的研究现状来看, 近年来对杂富勒烯的合成研究主要集中在氮杂富勒烯, 而对 B, Si, P 等掺杂的富勒烯的研究则主要针对相关结构的理论计算而展开。

1991 年, Pradeep 等^[116]在含有 NH_3 或 N_2 的 He 气氛下进行石墨电弧放电, 产物中检测到了一系列 C_nN_m 团簇分子; 1995 年, Mattay 小组^[117]和 Hirsch 小组^[118]分别利用解离富勒烯衍生物的方法在气相中检测到了 $C_{59}N^+$ 和 $C_{69}N^+$ 的质谱信号; 同年, Wudl 等^[41]首次成功制备了 $C_{59}N$ 及其二聚体 $(C_{59}N)_2$; 他们^[119]以及 Hirsch 小组^[120], Shinohara 小组^[121]分别成功合成并分离了 $(C_{69}N)_2$; 以富勒烯过氧化物为基本原料, 甘良兵等^[42]也报道了一种合成氮杂富勒烯衍生物的方法, 并首次得到了氮杂富勒烯衍生物的单晶结构。

近年来有关内嵌金属氮杂富勒烯的合成也有报道。如 Balch 和 Dorn 等^[68]利用石墨电弧放电法合成得到 $M_2@C_{70}N$ ($M = Y, Tb$)。

4 总结与展望

富勒烯作为一种新型的碳材料, 在超导、太阳能电池、纳米电子器件、催化及生物等方面表现出优异的性能, 具有广阔的应用前景。20 余年来, 无论在基础研究还是应用领域, 富勒烯研究都取得了长足的进步。通过内嵌或笼外化学修饰的方法合成得到多种违反 IPR 规则的富勒烯, 这些富勒烯具有与

IPR 富勒烯不同的结构和性质,由此开辟了富勒烯研究的新领域。工业化生产也逐步成熟和完善,如日本开发出了年产千吨以上的富勒烯生产装置,我国也将燃烧法批量生产富勒烯项目列入了国家“863”计划,试验装置已在中像集团炭黑研究设计院建成并点火。虽然,富勒烯的实际应用仍处于起步阶段,但富勒烯碳材料在电子、信息、医药等许多领域都显示出了不寻常或不可替代的特性。

今后对富勒烯研究将可能主要集中在:(1)特殊结构富勒烯的合成。具有相邻五元环的非 IPR 富勒烯拥有数目庞大的同分异构体,掌握这类化合物的合成方法无异于掌握了一座新材料宝库大门的钥匙。目前已有不少合成非 IPR 富勒烯的方法,如内嵌富勒烯或笼外修饰富勒烯,应用这些思路和方法,其他非 IPR 富勒烯也都可能被一一合成出来。但是这些方法合成得到的富勒烯成本较高,且产率都很低。探索低成本、高产率的合成方法将是今后富勒烯研究的一个重要方向。(2)富勒烯新材料的开发和利用。新型富勒烯往往具有更特殊的结构和奇异的性质,因此它们可能具有更加诱人的应用前景。考察这些新型富勒烯及其衍生物在太阳能电池、纳米电子学、超导、生物医药等领域的应用正在成为今后研究的热点。

参 考 文 献

- [1] Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, Curl R F, Smalley R E. *Nature*, 1985, 318(6042): 162—163
- [2] Kratschmer W, Lamb L D, Fostiropoulos K, Huffman D R. *Nature*, 1990, 347(6291): 354—358
- [3] Haufler R E, Conceicao J, Chibante L P F, Chai Y, Byrne N E, Flanagan S, Haley M M, O'Brien S C, Smalley R E, Pan C, et al. *J. Phys. Chem.*, 1990, 94(24): 8634—8636
- [4] Tohji K, Paul A, Moro L, Malhotra R, Lorents D C, Ruoff R S. *J. Phys. Chem.*, 1995, 99(50): 17785—17788
- [5] Chai Y, Guo T, Jin C, Haufler R E, Chibante L P F, Fure J, Wang L, Alford J M, Smalley R E. *J. Phys. Chem.*, 1991, 95(20): 7564—7568
- [6] Xie S Y, Huang R B, Ding J, Yu L J, Wang Y H, Zheng L S. *J. Phys. Chem. A*, 2000, 104(31): 7161—7164
- [7] Chibante L P F, Thess A, Alford J M, Diener M D, Smalley R E. *J. Phys. Chem.*, 1993, 97(34): 8696—8700
- [8] Fields C L, Pitts J R, Hale M J, Bingham C, Lewandowski A, King D E. *J. Phys. Chem.*, 1993, 97(34): 8701—8702
- [9] Laplace D, Bernier P, Flamant G, Lebrun M, Brunelle A, Della-Negra S. *Synth. Met.*, 1996, 77(1/3): 67—71
- [10] Gerhardt P, Loeffler S, Homann K H. *Chem. Phys. Lett.*, 1987, 137(4): 306—310
- [11] Howard J B, McKinnon J T, Makarovskiy Y, Lafleur A L, Johnson M E. *Nature*, 1991, 352(6331): 139—141
- [12] Gao Z Y, Jiang W S, Sun D, Xie S Y, Huang R B, Zheng L S. *Combust. Flame*, 2010, 157(5): 966—969
- [13] Murayama H, Tomonoh S, Alford J M, Karpuk M E. *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.*, 2004, 12(1 & 2): 1—9
- [14] Chang T M, Naim A, Ahmed S N, Goodloe G, Shevlin P B. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114(19): 7603—7604
- [15] Taylor R, Langley G J, Kroto H W, Walton D R M. *Nature*, 1993, 366(6457): 728—731
- [16] Xie S Y, Huang R B, Yu L J, Ding J, Zheng L S. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 75(18): 2764—2766
- [17] Xie S Y, Huang R B, Deng S L, Yu L J, Zheng L S. *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105(9): 1734—1738
- [18] Rubin Y, Parker T C, Khan S I, Holliman C L, McElvany S W. *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118(22): 5308—5309
- [19] Tobe Y, Nakagawa N, Naemura K, Wakabayashi T, Shida T, Achiba Y. *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120(18): 4544—4545
- [20] Tobe Y, Nakagawa N, Kishi J Y, Sonoda M, Naemura K, Wakabayashi T, Shida T, Achiba Y. *Tetrahedron*, 2001, 57(17): 3629—3636
- [21] Scott L T, Boorum M M, McMahon B J, Hagen S, Mack J, Blank J, Wegner H, de Meijere A. *Science*, 2002, 295(5559): 1500—1503
- [22] Amsharov K Y, Jansen M. *J. Org. Chem.*, 2008, 73(7): 2931—2934
- [23] Amsharov K, Jansen M. *Chem. Commun.*, 2009, 2691—2693
- [24] Otero G, Biddau G, Sanchez-Sanchez C, Caillard R, Lopez M F, Rogero C, Palomares F J, Cabello N, Basanta M A, Ortega J, Mendez J, Echavarren A M, Perez R, Gomez-Lor B, Martin-Gago J A. *Nature*, 2008, 454(7206): 865—868
- [25] Kroto H W. *Nature*, 1987, 329(6139): 529—531
- [26] Rohlffing E A, Cox D M, Kaldor A. *J. Chem. Phys.*, 1984, 81(7): 3322—3330
- [27] Smalley R E. *Acc. Chem. Res.*, 1992, 25(3): 98—105
- [28] Ewels C P. *Nano Lett.*, 2006, 6(5): 890—895
- [29] Heath J R, O'Brien S C, Zhang Q, Liu Y, Curl R F, Tittel F K, Smalley R E. *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107(25): 7779—7780
- [30] Paquette L A, Ternansky R J, Balogh D W. *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, 104(16): 4502—4503
- [31] Ternansky R J, Balogh D W, Paquette L A. *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, 104(16): 4503—4504
- [32] Prinzbach H, Weller A, Landenberger P, Wahl F, Worth J, Scott L T, Gelmont M, Olevano D, von Issendorff B. *Nature*, 2000, 407(6800): 60—63
- [33] Wahl F, Weiler A, Landenberger P, Sackers E, Voss T, Haas A, Lieb M, Hunkler D, Woerth J, Knothe L, Prinzbach H. *Chem. Eur. J.*, 2006, 12(24): 6255—6267
- [34] Piskoti C, Yarger J, Zettl A. *Nature*, 1998, 393(6687): 771—774
- [35] Koshio A, Inakuma M, Sugai T, Shinohara H. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122(2): 398—399
- [36] Koshio A, Inakuma M, Wang Z W, Sugai T, Shinohara H. *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104(33): 7908—7913
- [37] 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(5671): 699

- [38] 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(4): 269—273
- [39] 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(46): 15240—15241
- [40] Troshin P A, Avent A G, Darwish A D, Martsinovich N, Abdul-Sada A K, Street J M, Taylor R. *Science*, 2005, 309(5732): 278—281
- [41] Hummelen J C, Knight B, Pavlovich J, Gonzalez R, Wudl F. *Science*, 1995, 269(5230): 1554—1556
- [42] Zhang G, Huang S, Xiao Z, Chen Q, Gan L, Wang Z. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130(38): 12614—12615
- [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(10): 790—794
- [44] Qian W, Bartberger M D, Pastor S J, Houk K N, Wilkins C L, Rubin Y. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122(34): 8333—8334
- [45] Qian W, Chuang S C, Amador R B, Jarrosson T, Sander M, Pieniazek S, Khan S I, Rubin Y. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125(8): 2066—2067
- [46] Wang C R, Shi Z Q, Wan L J, Lu X, Dunsch L, Shu C Y, Tang Y L, Shinohara H. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128(20): 6605—6610
- [47] 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(29): 5340—5343
- [48] Wang C R, Kai T, Tomiyama T, Yoshida T, Kobayashi Y, Nishibori E, Takata M, Sakata M, Shinohara H. *Nature*, 2000, 408(6811): 426—427
- [49] 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(6811): 427—428
- [50] Olmstead M M, Lee H M, Duchamp J C, Stevenson S, Marcu D, Dorn H C, Balch A L. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, 42(8): 900—903
- [51] Shi Z Q, Wu X, Wang C R, Lu X, Shinohara H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45(13): 2107—2111
- [52] Yang S, Popov A A, Dunsch L. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2007, 46(8): 1256—1259
- [53] Kato H, Taninaka A, Sugai T, Shinohara H. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125(26): 7782—7783
- [54] Lu X, Nikawa H, Nakahodo T, Tsuchiya T, Ishitsuka M O, Maeda Y, Akasaka T, Toki M, Sawa H, Slanina Z, Mizorogi N, Nagase S. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130(28): 9129—9136
- [55] Lu X, Nikawa H, Tsuchiya T, Maeda Y, Ishitsuka M O, Akasaka T, Toki M, Sawa H, Slanina Z, Mizorogi N, Nagase S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47(45): 8642—8645
- [56] Wakahara T, Nikawa H, Kikuchi T, Nakahodo T, Rahman G M A, Tsuchiya T, Maeda Y, Akasaka T, Yoza K, Horn E, Yamamoto K, Mizorogi N, Slanina Z, Nagase S. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128(44): 14228—14229
- [57] Diener M D, Alford J M. *Nature*, 1998, 393(6686): 668—671
- [58] Ettl R, Chao I, Diederich F, Whetten R L. *Nature*, 1991, 353(6340): 149—153
- [59] 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(49): 15793—15798
- [60] Ioffe I N, Goryunkov A A, Tamm N B, Sidorov L N, Kemnitz E, Troyanov S I. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, 48(32): 5904—5907
- [61] Yang S, Popov A A, Dunsch L. *J. Phys. Chem. B*, 2007, 111(49): 13659—13663
- [62] Diederich F, Whetten R L, Thilgen C, Ettl R, Chao I, Alvarez M M. *Science*, 1991, 254(5039): 1768—1770
- [63] Kikuchi K, Nakahara N, Wakabayashi T, Suzuki S, Shiromaru H, Miyake Y, Saito K, Ikemoto I, Kainosho M, Achiba Y. *Nature*, 1992, 357(6374): 142—145
- [64] Shustova N B, Newell B S, Miller S M, Anderson O P, Bolskar R D, Seppelt K, Popov A A, Boltalina O V, Strauss S H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, 46(22): 4111—4114
- [65] 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(36): 12648—12652
- [66] Popov A A, Krause M, Yang S, Wong J, Dunsch L. *J. Phys. Chem. B*, 2007, 111(13): 3363—3369
- [67] Beavers C M, Chaur M N, Olmstead M M, Echevoyen L, Balch A L. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131(32): 11519—11524
- [68] Zuo T, Xu L, Beavers C M, Olmstead M M, Fu W, Crawford T D, Balch A L, Dorn H C. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130(39): 12992—12997
- [69] Wang C R, Sugai T, Kai T, Tomiyama T, Shinohara H. *Chem. Commun.*, 2000, 557—558
- [70] Stevenson S, Rice G, Glass T, Harlech K, Cromer F, Jordan M R, Craft J, Hadju E, Bible R, Olmstead M M, Maltra K, Fisher A J, Balch A L, Dorn H C. *Nature*, 1999, 401(6748): 55—57
- [71] Iiduka Y, Wakahara T, Nakahodo T, Tsuchiya T, Sakuraba A, Maeda Y, Akasaka T, Yoza K, Horn E, Kato T, Liu M T H, Mizorogi N, Kobayashi K, Nagase S. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127(36): 12500—12501
- [72] Zuo T, Olmstead M M, Beavers C M, Balch A L, Wang G, Yee G T, Shu C, Xu L, Elliott B, Echevoyen L, Duchamp J C, Dorn H C. *Inorg. Chem.*, 2008, 47(12): 5234—5244
- [73] Nikawa H, Yamada T, Cao B, Mizorogi N, Slanina Z, Tsuchiya T, Akasaka T, Yoza K, Nagase S. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131(31): 10950—10954
- [74] Akasaka T, Wakahara T, Nagase S, Kobayashi K, Waelchli M, Yamamoto K, Kondo M, Shirakura S, Okubo S, Maeda Y, Kato T, Kako M, Nakadaira Y, Nagahata R, Gao X, van Caemelbecke E, Kadish K M. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122(38): 9316—9317
- [75] Feng L, Tsuchiya T, Wakahara T, Nakahodo T, Piao Q, Maeda Y, Akasaka T, Kato T, Yoza K, Horn E, Mizorogi N, Nagase S. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128(18): 5990—5991
- [76] Akasaka T, Wakahara T, Nagase S, Kobayashi K, Waelchli M, Yamamoto K, Kondo M, Shirakura S, Maeda Y, Kato T, Kako M, Nakadaira Y, Gao X, van Caemelbecke E, Kadish K M. *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105(15): 2971—2974
- [77] Olmstead M M, de Bettencourt-Dias A, Stevenson S, Dorn H C, Balch A L. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124(16): 4172—4173
- [78] Olmstead M M, Lee H M, Stevenson S, Dorn H C, Balch A L.

- Chem. Commun., 2002, 2688—2689
- [79] Mercado B Q, Beavers C M, Olmstead M M, Chaur M N, Walker K, Holloway B C, Echegoyen L, Balch A L. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130(25): 7854—7855
- [80] Tagmatarchis N, Avent A G, Prassides K, Dennis T J S, Shinohara H. *Chem. Commun.*, 1999, 1023—1024
- [81] Tamm N B, Sidorov L N, Kemnitz E, Troyanov S I. *Chem. Eur. J.*, 2009, 15(40): 10486—10492
- [82] Wang C—R, Kai T, Tomiyama T, Yoshida T, Kobayashi Y, Nishibori E, Takata M, Sakata M, Shinohara H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, 40(2): 397—399
- [83] Dennis T J S, Kai T, Tomiyama T, Shinohara H. *Chem. Commun.*, 1998, 619—620
- [84] Ioffe I N, Chen C, Yang S, Sidorov L N, Kemnitz E, Troyanov S I. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, 49(28): 4784—4787
- [85] Beavers C M, Zuo T, Duchamp J C, Harich K, Dorn H C, Olmstead M M, Balch A L. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128(35): 11352—11353
- [86] Zuo T, Walker K, Olmstead M M, Melin F, Holloway B C, Echegoyen L, Dorn H C, Chaur M N, Chancellor C J, Beavers C M, Balch A L, Athans A J. *Chem. Commun.*, 2008, 1067—1069
- [87] Sun G, Kertesz M. *Chem. Phys.*, 2002, 276(2): 107—114
- [88] Zuo T, Beavers C M, Duchamp J C, Campbell A, Dorn H C, Olmstead M M, Balch A L. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129(7): 2035—2043
- [89] Troyanov S I, Tamm N B. *Chem. Commun.*, 2009, 6035—6037
- [90] Yang H, Beavers C M, Wang Z, Jiang A, Liu Z, Jin H, Mercado B Q, Olmstead M M, Balch A L. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, 49(5): 886—890
- [91] Kareev I E, Popov A A, Kuvychko I V, Shustova N B, Lebedkin S F, Bubnov V P, Anderson O P, Seppelt K, Strauss S H, Boltalina O V. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130(40): 13471—13489
- [92] Kemnitz E, Troyanov S I. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, 48(14): 2584—2587
- [93] Tagmatarchis N, Arcon D, Prato M, Shinohara H. *Chem. Commun.*, 2002, 2992—2993
- [94] Yang H, Lu C, Liu Z, Jin H, Che Y, Olmstead M M, Balch A L. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130(51): 17296—17300
- [95] Che Y, Yang H, Wang Z, Jin H, Liu Z, Lu C, Zuo T, Dorn H C, Beavers C M, Olmstead M M, Balch A L. *Inorg. Chem.*, 2009, 48(13): 6004—6010
- [96] Tamm N B, Sidorov L N, Kemnitz E, Troyanov S I. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, 48(48): 9102—9104
- [97] Mercado B Q, Jiang A, Yang H, Wang Z, Jin H, Liu Z, Olmstead M M, Balch A L. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, 48(48): 9114—9116
- [98] Akasaka T, Nagase S, Kobayashi K, Walchli M, Yamamoto K, Funasaka H, Kako M, Hoshino T, Erata T. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1997, 36(15): 1643—1645
- [99] Aoyagi S, Nishibori E, Sawa H, Sugimoto K, Takata M, Miyata Y, Kitaura R, Shinohara H, Okada H, Sakai T, Ono Y, Kawachi K, Yokoo K, Ono S, Omote K, Kasama Y, Ishikawa S, Komuro T, Tobita H. *Nat. Chem.*, 2010, 2(8): 678—683
- [100] Nikawa H, Kikuchi T, Wakahara T, Nakahodo T, Tsuchiya T, Rahman G M A, Akasaka T, Maeda Y, Yoza K, Horn E, Yamamoto K, Mizorogi N, Nagase S. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127(27): 9684—9685
- [101] Wang C R, Kai T, Tomiyama T, Yoshida T, Kobayashi Y, Nishibori E, Takata M, Sakata M, Shinohara H. *Nature*, 2000, 408(6811): 426—427
- [102] Yang S, Dunsch L. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109(25): 12320—12328
- [103] Yang S, Dunsch L. *Chem. Eur. J.*, 2006, 12(2): 413—419
- [104] Yang S, Troyanov S I, Popov A A, Krause M, Dunsch L. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128(51): 16733—16739
- [105] Wang T S, Chen N, Xiang J F, Li B, Wu J Y, Xu W, Jiang L, Tan K, Shu C Y, Lu X, Wang C R. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131(46): 16646—16647
- [106] Iiduka Y, Wakahara T, Nakajima K, Tsuchiya T, Nakahodo T, Maeda Y, Akasaka T, Mizorogi N, Nagase S. *Chem. Commun.*, 2006, 19): 2057—2059
- [107] Inoue T, Tomiyama T, Sugai T, Okazaki T, Suematsu T, Fujii N, Utsumi H, Nojima K, Shinohara H. *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108(23): 7573—7579
- [108] Shinohara H, Inakuma M, Hayashi N, Sato H, Saito Y, Kato T, Bandow S. *J. Phys. Chem.*, 1994, 98(35): 8597—8599
- [109] Stevenson S, Mackey M A, Stuart M A, Phillips J P, Easterling M L, Chancellor C J, Olmstead M M, Balch A L. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130(36): 11844—11845
- [110] Mercado B Q, Olmstead M M, Beavers C M, Easterling M L, Stevenson S, Mackey M A, Coumbe C E, Phillips J D, Phillips J P, Poblet J M, Balch A L. *Chem. Commun.*, 2010, 279—281
- [111] Krause M, Ziegls F, Popov A A, Dunsch L. *ChemPhysChem*, 2007, 8(4): 537—540
- [112] Dunsch L, Yang S, Zhang L, Svitova A, Oswald S, Popov A A. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132(15): 5413—5421
- [113] Chen N, Chaur M N, Moore C, Pinzon J R, Valencia R, Rodriguez-Fortea A, Poblet J M, Echegoyen L. *Chem. Commun.*, 2010, 4818—4820
- [114] Yang S, Chen C, Popov A A, Zhang W, Liu F, Dunsch L. *Chem. Commun.*, 2009, 6391—6393
- [115] 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, ASAP
- [116] Pradeep T, Vijayakrishnan V, Santra A K, Rao C N R. *J. Phys. Chem.*, 1991, 95(26): 10564—10565
- [117] Averdung J, Luftmann H, Schlachter I, Mattay J. *Tetrahedron*, 1995, 51(25): 6977—6982
- [118] Lamparth I, Nuber B, Schick G, Skiebe A, Groesser T, Hirsch A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1995, 34(20): 2257—2259
- [119] Hasharoni K, Bellavia-Lund C, Keshavarz K M, Srdanov G, Wudl F. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119(45): 11128—11129
- [120] Nuber B, Hirsch A. *Chem. Commun.*, 1996, 1421—1422
- [121] Tagmatarchis N, Okada K, Tomiyama T, Shinohara H. *Synlett.*, 2000, 1761—1764