

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 20520091151357

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

镧内嵌金属富勒烯的优化合成及其形成机理
的初步探索

Study of Synthesis and Formation Mechanism of La
Endohedral Metallofullerenes

袁 超

指导教师姓名: 谢素原 教授

专 业 名 称: 无 机 化 学

论文提交日期: 2012 年 9 月

论文答辩时间: 2012 年 9 月

学位授予日期: 2012 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2012 年 9 月

5 内嵌金属富勒烯的合成及其形成机理的初步探索

袁 超

指导教师

谢素原 教授

厦门大学



Study of Synthesis and Formation Mechanism of La Endohedral Metallofullerenes

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

By

Chao Yuan

Supervised by

Prof. Su-Yuan Xie

Department of Chemistry

Xiamen University

September, 2012

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，独立完成的研究成果。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）》。

另外，该学位论文为（ ）课题（组）的研究成果，获得（ ）课题（组）经费或实验室的资助，在（ ）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）：

年 月 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：

年 月 日

摘要.....	I
Abstract	II
第一章 绪论	1
1.1 内嵌金属富勒烯的分类	1
1.1.1 经典内嵌金属富勒烯.....	2
1.1.2 内嵌金属原子簇富勒烯.....	6
1.2 内嵌金属富勒烯的合成	12
1.2.1 电弧放电法.....	12
1.2.2 激光蒸发法.....	12
1.2.3 离子束轰击法.....	13
1.2.4 爆炸法.....	14
1.3 内嵌金属富勒烯的提取与分离	15
1.3.1 经典内嵌金属富勒烯的提取和分离.....	15
1.3.2 内嵌金属氮化物富勒烯的提取和分离.....	21
1.4 内嵌金属富勒烯的应用	23
1.4.1 内嵌金属富勒烯在有机太阳能电池中的应用.....	23
1.4.2 内嵌金属富勒烯在生物学中的应用.....	24
1.4.3 内嵌金属富勒烯与碳纳米管“nanotube peapods”	26
1.5 本课题的拟定	26
1.5.1 内嵌金属富勒烯的合成与机理研究.....	26
1.5.2 氯化稳定新型内嵌金属富勒烯.....	27
参考文献	28
第二章 镧内嵌金属富勒烯的优化合成.....	38
2.1 引言.....	38
2.2 实验.....	39
2.2.1 化学试剂.....	39

2.2.2 合成装置与仪器.....	40
2.2.3 不锈钢石墨电弧放电装置的调试和检修.....	41
2.2.4 不锈钢石墨电弧炉的操作.....	42
2.2.5 产物的分离分析.....	43
2.2.6 内嵌金属富勒烯的合成条件研究.....	45
2.3 结果与讨论	47
2.3.1 溶剂提取的影响.....	47
2.3.2 C/La 比例的影响.....	55
2.3.3 He 气压力的影响.....	56
2.3.4 直流电流的影响.....	58
2.3.5 石墨阳极的影响.....	59
2.4 本章小结	60
参考文献	61
第三章 内嵌金属富勒烯形成机理的初步探索	63
3.1 引言	63
3.2 实验	65
3.2.1 化学试剂.....	65
3.2.2 合成装置与仪器.....	66
3.2.3 产物的分离分析.....	67
3.2.4 玻璃电弧装置合成 La 内嵌金属富勒烯	67
3.2.5 全氯代多环芳烃的标定.....	68
3.2.6 原位捕获法实验方案.....	69
3.2.7 后捕获法实验方案.....	69
3.2.8 验证实验.....	70
3.3 结果与讨论	71
3.3.1 原位捕获法探索.....	71
3.3.2 后捕获法探索.....	73
3.3.3 C ₆₀ 与 ICl 反应	74
3.3.4 镧内嵌金属富勒烯烟灰提取液与 ICl 反应	79

3.3.5 “多环芳烃”形成道路	80
3.4 本章小结	81
参考文献	82
致谢.....	83

厦门大学博硕士论文摘要库

Table of Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	II
Chapter 1 Introduction.....	1
1.1 Category of endohedral metallofullerenes	1
1.1.1 Classical EMFs	2
1.1.2 Metal cluster EMFs.....	6
1.2 Synthesis of EMFs.....	12
1.2.1 Arc discharge method	12
1.2.2 Laser vaporation method.....	12
1.2.3 Ion beam irradiation method.....	13
1.2.4 Explosion method	14
1.3 Extration and purification of EMFs.....	15
1.3.1 Extration and purification of classical EMFs.....	15
1.3.2 Extration and purification of metal nitride EMFs.....	21
1.4 Applications of EMFs	23
1.4.1 Applications of EMFs in organic solar cell.....	23
1.4.2 Applications of EMFs in medical science.....	24
1.4.3 EMFs inside nanotube.....	26
1.5 The working-out of the subject.....	26
1.5.1 EMFs production and its formation mechanism exploration.....	26
1.5.2 Capturing new EMFs through chlorination	27
References	28
Chapter 2 Improved production of La EMFs	38
2.1 Introduction.....	38
2.2 Experimental section	39
2.2.1 Chemical reagents.....	39

2.2.2 Apparatus. and synthesis	40
2.2.3 Ajustment and maintenance of stainless steel arc discharge apparatus	41
2.2.4 Operation of stainless steel arc discharge apparatus	42
2.2.5 Separation and analysis	43
2.2.6 Investigation of parameters in stainless steel arc discharge apparatus	45
2.3 Results and discussion	47
2.3.1 Influence of solvants	47
2.3.2 Influence of C/La ratio	55
2.3.3 Influence of He pressure	56
2.3.4 Influence of DC	58
2.3.5 Influence of graphite anode	59
2.4 Conclusion	60
References	61
Chapter 3 Exploration of formation mechanism of EMFs.....	63
3.1 Introduction	63
3.2 Experimental section	65
3.2.1 Chemical reagents	65
3.2.2 Apparatus. and synthesis	66
3.2.3 Separation and analysis	67
3.2.4 Synthesis of EMFs in Corrosion-proof arc discharge apparatus.....	67
3.2.5 Calibration of perchlorinated PAHs	68
3.2.6 Experimental scheme of ab initio capturing	69
3.2.7 Experimental scheme of after-capturing	69
3.2.8 Checking experiments	70
3.3 Results and discussion	71
3.3.1 Exploration with ab initio capturing method	71
3.3.2 Exploration with after-capturing method	73
3.3.3 Reaction between C ₆₀ and ICl	78
3.3.4 Reaction between La EMFs extracts and ICl	79

3.3.5 'PAHs' formation pathway.....	79
3.4 Conclusion	81
References	82
Acknowledgement	83

厦门大学博硕士论文摘要库

摘要

1985年, Smalley等人发现了碳的第三个同素异形体——富勒烯, 此后不久, 他们又在质谱中检测出 La@C_{60} 的信号, 证实了内嵌金属富勒烯的存在。随着1991年 La@C_{82} 的宏量合成, 内嵌金属富勒烯家族开启了飞速发展的历程。目前已发现的内嵌金属富勒烯主要集中在 IIA 和 IIIB, 它们包括经典内嵌金属富勒烯以及金属氮化物、金属碳化物、金属氧化物、金属硫化物等内嵌金属原子簇富勒烯。

内嵌金属富勒烯独特的电子特性使得它在太阳能电池、生物医学、材料科学等领域都有着潜在的应用前景。但一直受困于合成产率的制约, 对它的研究还局限在基础科研领域——实现内嵌金属富勒烯的规模化合成并将其应用于实际生产, 是目前亟待解决的科学难题。本论文正是基于这样的研究现状展开工作, 主要研究结果包括以下几个方面:

1. 在合成方面, 本论文通过优化微环境(直流电流、He气压力、C/La比例以及石墨阳极直径), 提高了 La@C_{82} 等 La 内嵌富勒烯的产率。与此同时, 本论文研究了溶剂种类以及萃取方法对内嵌金属富勒烯提取分离的影响, 并发现了一种高效分离提取内嵌富勒烯的方法。

2. 在内嵌金属富勒烯的形成机理方面, 我们通过原位捕获和后捕获的方法得到了一系列全氯代多环芳烃(包括: C_6Cl_6 、 C_{10}Cl_8 、 $\text{C}_{16}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{C}_{24}\text{Cl}_{12}$ 、 $\text{C}_{22}\text{Cl}_{12}$ 以及 $\text{C}_{30}\text{Cl}_{20}$), 通过一些条件实验和理论猜想, 本论文提出了内嵌金属富勒烯“多环芳烃”的形成道路。

关键词: 内嵌金属富勒烯; 优化合成; 金属; 形成机理

Abstract

Fullerenes was first discovered by Kroto, Curl, and Smalley in the experiment of laser-evaporation of graphite. Considering the hollow space inside the C_{60} structure, they claimed that metals could be encapsulated in the fullerene cage, and this hypothesis was clarified with the initial revealing of $La@C_{60}$ in the mass spectrum. Even though lanthanum was the first metal to be successfully encapsulated inside carbon cages, other metals have been also caged, mainly from groups II and III, all the lanthanides as well as their corresponding metallic nitride clusters, metallic carbides, noble gases, phosphorus, nitrogen, and even metal oxides within the last decade.

Endohedral metallofullerenes exhibited interesting and intriguing electronic properties which offered a broad range of fundamental use in different fields, such as materials science and medicine. However, applications had been greatly restrained as the result of low yield. On the other hand, the formation mechanism was still a puzzle for the fullerene scientists. All these two problems made endohedral metallofullerenes a curious subject for us.

My major work had been summarized as follows:

1. Improved the production of La-based endohedral metallofullerenes by adjusting the arc-discharge conditions, such as DC, He pressure, C/La ratio and the diameter of graphite anode.
2. Developed a high efficient extraction scheme for the endohedral metallofullerenes though successive extraction with toluene, aniline and DMF.
3. Captured a series of perchlorinated PAHs in the reaction between ICl and soot and raised a 'PAHs pathway' for the formation mechanism of endohedral metallofullerenes.

Key Words: Endohedral metallofullerenes Fullerenes; Lanthanum; Synthesis; Metal; Formation mechanism

第一章 绪 论

1985年, Smalley、Curl 和 Kroto 等^[1]为了研究星际间长链碳分子的形成, 在激光脉冲蒸发石墨的质谱图中, 意外地发现了 C_{60} 分子(碳的第三个同素异形体), 并将其命名为富勒烯, 三人也因此分享了 1996 年的诺贝尔化学奖。1990 年, Krätschmer 和 Hoffman 等^[2]利用电弧放电的方法, 得到了毫克量级的 C_{60} 富勒烯。这一重大发现激发了全世界科学家研究富勒烯的热情, 大量的论文和专著如雨后春笋般发表, 相关研究涉及物理、化学、生物、材料、医学、天文等多个学科。

富勒烯由于其独特的结构和化学性质, 在许多方面有着潜在的应用前景: 比如, 基于富勒烯衍生物的光伏器件具有成本低、稳定性强等特点, 光电转换效率已经超过 10%^[3], 进入实用阶段指日可待; 内嵌金属富勒烯 $Gd@C_{82}$ 作为核磁共振造影剂比临床使用的 $Gd-DTPA$ 效率高 20 倍^[4,5]; 富勒烯作为催化剂, 可以将硝基苯氢化还原为苯胺, 其效率与贵金属相当^[6]; K_3C_{60} 作为超导材料, 其超导温度达到 18 K^[7]。

富勒烯的发展已有近 30 年的历史, 科研人员运用质谱、离子漂移等实验手段对富勒烯的形成机理进行了大量的研究, 遗憾的是, 至今仍没有一个确切的理论可以完美的解释富勒烯是如何形成的, 这也使得大家无法从理论上解释富勒烯产率较低的问题, 限制了富勒烯研究的发展。

内嵌金属富勒烯的发展可以追溯至上世纪 80 年代。1985 年, Smalley 等人^[8]在飞行时间质谱中检测到 La 内嵌金属富勒烯的信号, 第一次探测到了内嵌金属富勒烯的存在。1991 年之后, 随着 $La@C_{82}$ 的宏量合成^[9], 内嵌金属富勒烯家族开启了飞速发展的历程。

1.1 内嵌金属富勒烯的分类

迄今为止, 实验发现和证实的内嵌金属富勒烯主要集中在 IA、IIA、IIIB 以及 IVB 族。根据金属类型的不同, 它们可以被分为内嵌金属原子富勒烯(即经典内嵌金属富勒烯)和内嵌金属原子簇富勒烯, 而内嵌金属原子簇富勒烯又可以

被分为内嵌金属氮化物富勒烯、内嵌金属碳化物富勒烯、内嵌金属氧化物富勒烯、内嵌金属硫化物富勒烯、内嵌金属碳氢化物富勒烯以及内嵌金属碳氮化物富勒烯。当然，随着内嵌金属富勒烯的不断发展，其家族成员也会逐渐壮大，对它的分类也必然会变得越来越复杂。

1.1.1 经典内嵌金属富勒烯

1985年，Kroto 研究小组用激光蒸发混有 LaCl_3 石墨圆盘的方法，发现灰炭中存在与 La@C_{60} 、 $\text{La}_2\text{@C}_{60}$ 相应的分子离子峰。这是人类历史上第一次发现内包金属的富勒烯，开创了内嵌金属原子富勒烯研究的先河^[10]。

1.1.1.1 单金属内嵌富勒烯

对单金属内嵌富勒烯的研究主要集中在碱金属、碱土金属和镧系金属，其他族金属内嵌的情况则鲜有报道。

1997年，Campbell 等人^[11]用离子轰击法成功合成出 $\text{Li@C}_{60/70}$ ， Li@C_{60} 的产率达到了 30%。他们用高效液相色谱分离得到 Li@C_{60} 试样，紫外-可见光谱（如图 1-1）显示分离得到的 Li@C_{60} 并不纯，可能含有低聚物，这是由于 Li@C_{60} 在空气中很不稳定，几乎瞬间就会发生变质。同年，该课题组^[12]用同样的方法成功合成出一系列的碱金属内嵌富勒烯 $\text{M@C}_{60/70}$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$)。

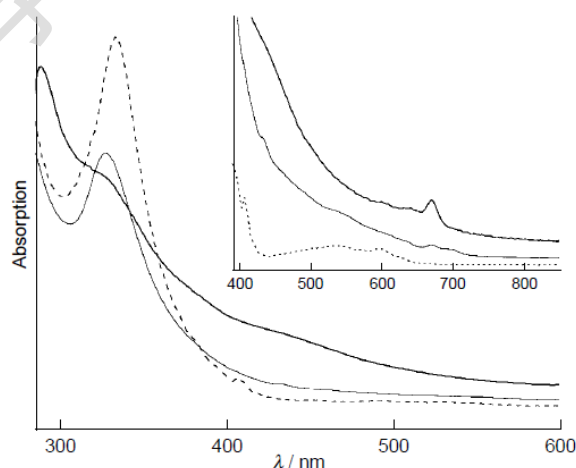


Fig. 4 UV-VIS spectra of fractions 1, 2 and 3 dissolved in toluene. Dashed line: fraction 1 (C_{60}); thin line: fraction 2; thick line: fraction 3.

图 1-1: C_{60} 和 Li@C_{60} 的紫外-可见光谱^[11]

1996年，Tsutomu Ohtsuki 等人^[13]用核反应的方法得到了 $^7\text{Be@C}_{60}$ ，他们用 *ab initio* 分子动力学模拟的方法阐述了 ^7Be 嵌入 C_{60} 的过程，如图 1-2。

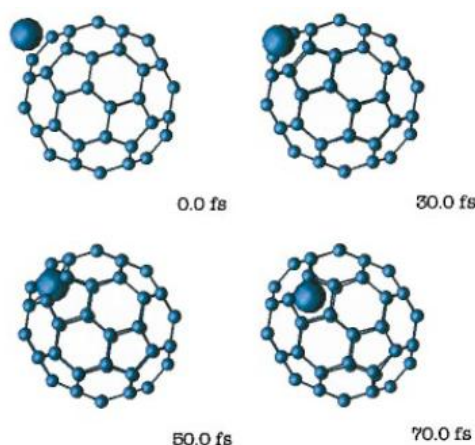


FIG. 2(color). Snapshots of the simulation, where ${}^7\text{Be}^{2+}$ hits with 5 eV kinetic energy the center of a six-membered ring of C_{60}^{2-} . In this case, after 60 fs, ${}^7\text{Be@C}_{60}$ is created.

图 1-2: ${}^7\text{Be}$ 嵌入 C_{60} 的理论计算模拟^[13]

对于碱金属家族，其发展历史可以追溯至上世纪 90 年代。1993 年，Wang 等人^[14]第一次在质谱上发现了 Ca 的单金属富勒烯 Ca@C_{60} 、 Ca@C_{70} 、 Ca@C_{74} 和 Ca@C_{88} 的存在。1996 年，Hisanori Shinohara 等人^[15]第一次分离得到了 Ca 的内嵌金属富勒烯 Ca@C_{82} 和 Ca@C_{84} ，他们尝试用常温和低温的方法测试 Ca@C_{82} 和 Ca@C_{84} 的 ESR 信号，都没有取得成功，这表明 Ca@C_{82} 和 Ca@C_{84} 是反磁性的，结合理论计算，他们推测 Ca 可能呈 +2 价。1998 年，该课题组^[16]又用 UV-VIS-NIR 光谱表征了 Ca@C_{80} 。2006 年，顾振南等人^[17]分离得到 Ca@C_{76} 、 Ca@C_{88} 以及 Ca@C_{90} ，并对 Ca@C_{76} 进行了循环伏安表征，结果表明 Ca@C_{76} 有四组可逆的氧化还原电势。2009 年，刘子阳等人分离得到了 Ca@C_{92} 和 Ca@C_{94} ^[18]，他们用八乙基卟啉镍与 Ca@C_{94} 共结晶（如图 1-3），并对其进行了 X 射线单晶衍射表征，结果表明 C_{94} 碳笼具有 C_{3v} 对称。

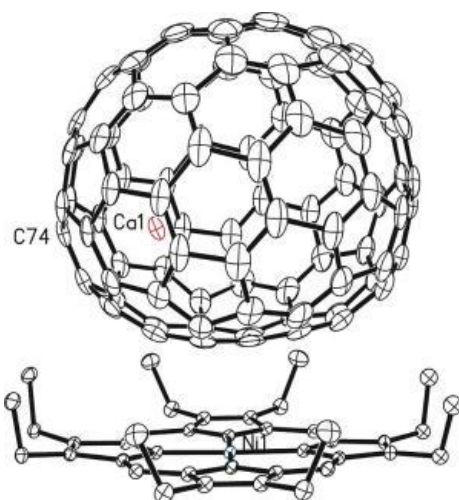


图 1-3: Ca@C_{94} 单晶结构^[18]

1997年, Hisanori Shinohara 等人相继分离得到了 Sr/Ba@C_{82} 、 Sr/Ba@C_{84} ^[19] 和 Sr/Ba@C_{80} ^[16]。2004年, Martin Jansen 等人^[20]分离得到 Ba@C_{74} , 同时他们将八乙基卟啉钴与 Ba@C_{74} 混合培养出晶体, 并进行了单晶衍射表征。理论计算表明, 在单原子碱土金属内嵌富勒烯中, 碱金属倾向于传递 2 个电子给富勒烯碳笼, 呈+2价。

单原子稀土金属内嵌富勒烯可以分为两大类: 一类是二价的内嵌金属富勒烯, 包括 Sm、Eu、Tm 和 Yb, 在这 4 个原子的内嵌富勒烯中, 金属原子转移 2 个电子给碳笼; 一类是三价的内嵌金属富勒烯, 包括除 Pm 及上述 4 种金属外的所有稀土金属, 它们倾向于转移 3 个电子给富勒烯碳笼。实验表明, 这两类稀土金属内嵌富勒烯在结构和性质上有很大的差异, 比如说, 二价的稀土金属内嵌富勒烯的产率远远低于三价的内嵌稀土金属富勒烯, 但其异构体数目却比后者多。

单金属稀土内嵌金属富勒烯的发展有着悠久的历史。1991年, Smalley^[9]等人运用改进的石墨激光蒸发法合成了 La 内嵌金属富勒烯, 并用甲苯提取出 La@C_{82} , 这是第一篇关于宏量合成内嵌金属富勒烯的报道。理论计算表明, La@C_{82} 含有一个孤对电子, 呈顺磁性共振, 因而无法进行 NMR 表征, 这导致其结构在很长一段时间内都无法确定。2000年, Takeshi Akasaka 等人通过电化学还原的方法得到反磁性的 $\text{La@C}_{82}(-)$, 并用 ^{13}C NMR 对其结构进行表征, 确定了其 C_{2v} 对称的碳笼结构^[21] (此处的 La@C_{82} 是电弧放电含量最高的异构体)。随后, 他们^[22]用同样的方法确定了另一种异构体的结构: $\text{La@C}_s\text{-C}_{82}$ 。2010年, 该课题组^[23]又通过 1,4-二氯苯自由基捕获了 La@C_{82} 的第三个异构体 $\text{La@C}_{3v}(7)\text{-C}_{82}$ 。长期以来, Takeshi Akasaka 课题组一直致力于对 La 内嵌金属富勒烯的研究, 除确定了 La@C_{82} 的 3 种异构体结构外, 他们还报道了一系列“missing”的内嵌 La 内嵌富勒烯, 包括 La@C_{72} ^[24]、 La@C_{74} ^[25] 和 $\text{La@C}_{2v}\text{-C}_{80}$ ^[26]。

除 La 外, 其他稀土金属也有比较全面的研究。1992年, Shinohara^[27] 和 Weaver 等人^[28,29]相继发现了 Sc@C_{82} 和 Y@C_{82} , 他们发现这两个分子具有与 La@C_{82} 相似的 ESR 谱图, 这说明内嵌的 Sc、Y 原子也向碳笼转移了部分电子形成顺磁性。同时, 分离结果表明 Y@C_{82} 具有两种异构体, 这两种异构体的 ESR 谱图相似但耦合常数不同。

UCLA 的 Gillan 等人^[30]用电弧放电的方法发现一系列镧系金属原子的内嵌

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.

厦门大学博硕士论文摘要库