

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学 号: 20520091151354

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

氯化富勒烯的化学反应及富勒烯电子受体
材料的合成

Reactions of chlorofullerene and synthesis of fullerene
acceptors

王 帅

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 7 月

论文答辩日期: 2012 年 7 月

学位授予日期: 2012 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2012 年 7 月

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（签名）：

年 月 日

目 录

中文摘要	I
英文摘要	III
第一章 绪 论	1
1.1 引言.....	1
1.2 C ₆₀ Cl ₆ 的传统制备及其化学反应.....	3
1.2.1 C ₆₀ Cl ₆ 的传统制备	3
1.2.2 C ₆₀ Cl ₆ 的亲电芳香取代反应	3
1.2.3 C ₆₀ Cl ₆ 的亲核取代反应	5
1.2.4 C ₆₀ Cl ₆ 的其它反应	7
1.3 富勒烯及其衍生物的应用	9
1.3.1 富勒烯杂化有机太阳能电池.....	9
1.3.2 富勒烯的超导性.....	11
1.3.3 生物医药.....	11
1.3.4 其它应用.....	13
1.4 本课题的提出	14
参 考 文 献	16
第二章 C ₆₀ Cl ₆ 的合成及化学反应.....	23
2.1 引言.....	23
2.2 C ₆₀ Cl ₆ 的制备	23
2.2.1 实验试剂及仪器.....	23
2.2.2 C ₆₀ Cl ₆ 的合成与纯度检测	24
2.3 C ₆₀ Cl ₆ 与芳香乙炔的反应.....	26
2.3.1 引言.....	26
2.3.2 实验部分.....	29
2.3.3 实验结果与讨论.....	31
2.4 C ₆₀ Cl ₆ 与苯乙炔溴化镁的反应.....	54
2.4.1 引言.....	54

2.4.2 实验部分.....	55
2.4.3 实验结果与讨论.....	57
2.5 本章小结	59
参 考 文 献	60
第三章 有机太阳能电池富勒烯电子受体材料的合成.....	63
3.1 引言.....	63
3.1.1 C ₆₀ 衍生物.....	63
3.1.2 C ₇₀ 衍生物.....	72
3.2 PC₆₀BM 的合成、表征及光伏性能测定	76
3.2.1 实验部分.....	76
3.2.2 实验结果与讨论.....	78
3.3 PC₇₀BM 和 bisPC₇₀BM 的合成与表征.....	83
3.3.1 实验部分.....	83
3.3.2 实验结果与讨论.....	85
3.4 本章小结	89
参 考 文 献	90
第四章 今后工作的展望	93
附 录.....	94
致 谢.....	95

Table of contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Background	1
1.2 Traditional synthesis and chemical reactions of C₆₀Cl₆	3
1.2.1 Traditional synthesis of C ₆₀ Cl ₆	3
1.2.2 Electrophilic aromatic substitution reactions of C ₆₀ Cl ₆	3
1.2.3 Nucleophilic substitution reactions of C ₆₀ Cl ₆	5
1.2.4 Other reactions of C ₆₀ Cl ₆	7
1.3 Applications of fullerenes and their derivatives	9
1.3.1 Organic solar cells.....	9
1.3.2 Superconductivity	11
1.3.3 Biomedical applications.....	11
1.3.4 Other applications	13
1.4 The working out of the subject	14
References	16
Chapter 2 Synthesis and chemical reactions of C₆₀Cl₆	23
2.1 Introduction	23
2.2 Synthesis of C₆₀Cl₆	23
2.2.1 Reagents and instruments	23
2.2.2 Synthesis and purity of C ₆₀ Cl ₆	24
2.3 Reaction of C₆₀Cl₆ with arylacetylenes	26
2.3.1 Introduction.....	26
2.3.2 Experimental section.....	29
2.3.3 Experimental results and discussion	31
2.4 Reaction of C₆₀Cl₆ with phenylethynylmagnesium bromide	54
2.4.1 Introduction.....	54

2.4.2 Experimental section.....	55
2.4.3 Experimental results and discussion	57
2.5 Conclusions	59
References	60
Chapter 3 Synthesis of fullerene acceptors for solar cells	63
3.1 Introduction.....	63
3.1.1 C ₆₀ derivatives.....	63
3.1.2 C ₇₀ derivatives.....	72
3.2 Synthesis, characterization and photovoltaic property of PC₆₀BM	76
3.2.1 Experimental section.....	76
3.2.2 Experimental results and discussion	78
3.3 Synthesis and characterization of PC₇₀BM and bisPC₇₀BM.....	83
3.3.1 Experimental section.....	83
3.3.2 Experimental results and discussion	85
3.4 Conclusions	89
References	90
Chapter 4 Prospects of future work.....	93
Appendix.....	94
Acknowledgement	95

摘要

早在 1991 年经典富勒烯 C_{60} 得到宏量合成后,富勒烯化学的研究就开始迅速发展,并在人们生活中具有潜在的应用价值。

氯化富勒烯是富勒烯化学反应中重要的中间体并吸引了广泛地关注。 C_{60} 与 ICl 反应生成产率高、性质稳定的产物 $C_{60}Cl_6$, 该产物不需要分离可以直接进行下一步的反应。文献中报道的 $C_{60}Cl_6$ 的化学反应主要有亲电芳香取代反应和亲核取代反应,但是自由基反应却未曾有报道过。本文以 $C_{60}Cl_6$ 为反应底物,分别研究了它与芳香乙炔和苯乙炔格式试剂的反应。其中 $C_{60}Cl_6$ 与芳香乙炔是在 CuI 的参与下进行反应,生成富勒环丁烯衍生物(图 1),因产物中的四元环结构较难构建而很少有文献报道。我们对该反应进行研究,发现生成的富勒环丁烯衍生物的路径是通过自由基机理而非传统的[2+2]环加成的方法。此外,我们发现该反应需要两个当量的 CuI ,反应产率(36%—53%)受苯环上取代基的电子效应的影响。我们对产物进行了核磁、红外、紫外和质谱的表征,提出了反应可能发生的自由基机理,并对产物中两个氯原子的位置进行了分析确定。这一自由基机理的提出对进一步研究和优化氯化富勒烯的反应起着重要的作用。

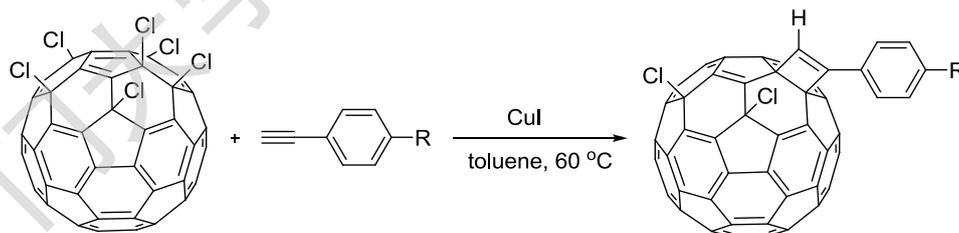


图 1 CuI 参与的 $C_{60}Cl_6$ 与芳香乙炔的自由基反应

有机太阳能电池因材料柔性好、制作容易、材料来源广泛和成本低等优势而得到人们广泛关注。目前,人们主要致力于给体材料的研究,而对于受体材料的研究却比较少。目前使用的最普遍的电子受体材料仍然是[6,6]-苯基- C_{61} -丁酸甲酯(PC₆₀BM)和与其相对应的 C_{70} 衍生物(PC₇₀BM),而对于 C_{70} 二加成产物 bisPC₇₀BM 多种异构体的分离及性能表征还未曾有过报道。本文合成了有机太阳

能电池富勒烯电子受体材料[6,6]-PC₆₀BM、[6,6]-PC₇₀BM和[6,6]-bisPC₇₀BM,并通过 APCI 质谱和核磁等对相关产物进行了表征,为进一步进行[6,6]-bisPC₇₀BM异构体的分离和性质研究奠定了基础。

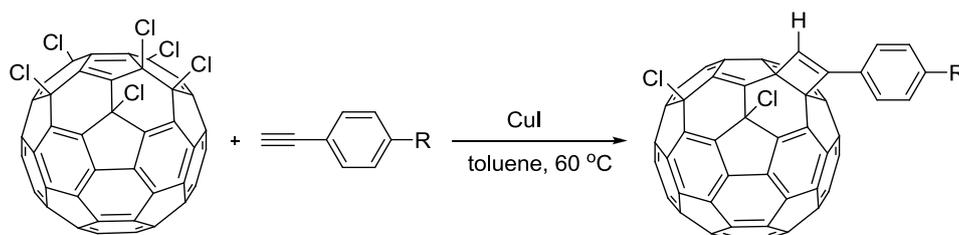
关键词: 富勒烯; C₆₀Cl₆; 富勒环丁烯衍生物; 电子受体

厦门大学博硕士论文摘要库

Abstract

Fullerene chemistry has been widely developed since 1991 when C₆₀ was synthesized in macroscopic quantities. Many functional fullerene derivatives have been synthesized hitherto and have potential applications in our lives.

Chlorofullerene is a valuable synthol for further preparation of novel fullerene derivatives and attracts considerable attention. Chlorination of C₆₀ using ICl as a reagent produces an individual isomer of C₆₀Cl₆ in excellent yield, and the product may be directly used in the subsequent reaction without further purification. Traditionally, the reactions involving C₆₀Cl₆ can be achieved by electrophilic aromatic substitution or nucleophilic substitution reactions. However, selective substitution of C₆₀Cl₆ producing fullerene derivatives through a radical way has rarely been reported heretofore. Herein we report the reaction of C₆₀Cl₆ with arylacetylenes and phenylethynylmagnesium bromide respectively. Especially, the reaction involving C₆₀Cl₆ with arylacetylenes in the presence of copper(I) iodide produces fullerocyclobutene derivatives (Scheme 1), which is challenging due to the strong tension of four-membered ring. We find that cyclobutene moiety is effectively constructed in the fullerene skeleton by a radical mechanism rather than a [2+2] cycloaddition route. In two equivalents of copper(I) iodide, the reactions involving C₆₀Cl₆ with arylacetylenes afford fullerocyclobutenes in 36-53% yields, depending on the electronic effect of the substituted group at the phenyl ring. The complete characterization of fullerocyclobutene derivatives is carried out by APCI mass spectrometry, ¹H and ¹³C NMR spectroscopy, UV-vis spectroscopy and IR spectroscopy. A possible radical mechanism responsible for the formation of fullerocyclobutenes is proposed, which is of great importance for the reactions of chlorofullerene.



Scheme 1. Copper(I)-mediated radical reaction involving C₆₀Cl₆ with arylacetylenes

Polymer solar cells have attracted great attention due to their advantages of flexibility, easy fabrication, wide variety of sources and low cost. While people make efforts to optimize the donor materials, significantly less attention has been placed on acceptor materials which to date remain dominated by fullerene derivatives [6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester (PC₆₀BM) and its corresponding C₇₀ derivative (PC₇₀BM). However, isolation and characterization of the isomers of bisPC₇₀BM has rarely been reported heretofore. Herein a large number of [6,6]-PC₆₀BM, [6,6]-PC₇₀BM, [6,6]-bisPC₇₀BM have been synthesized and the structural identification of products is carried out by APCI mass spectrometry, ¹H and ¹³C NMR spectroscopy. Studies on the isolation and photovoltaic property of the isomers of [6,6]-bisPC₇₀BM are in progress.

Keywords: Fullerenes; C₆₀Cl₆; Fullerocyclobutene derivatives; Electron acceptors

第一章 绪论

1.1 引言

富勒烯是完全由碳组成的原子簇的总称。它是人们发现的除了金刚石和石墨以外存在的碳的第三种同分异构体。1985年,美国的Smalley、Curl和英国的Kroto等^[1]为了研究星际空间长链碳分子的形成机理,在激光脉冲蒸发石墨的实验过程中,首次发现了C₆₀分子(如图1-1)^[1]。他们由建筑学家Buckminster Fuller设计的网格球形屋顶得到灵感,推断出C₆₀分子的足球形结构。为了纪念Fuller,这个后来为人们所熟悉的C₆₀分子被命名为Buckminsterfullerene。



图 1-1 C₆₀ 的分子结构

这个新分子的发现刷新了人们对这一最为熟悉的元素的认识,但是在C₆₀发现后长达5年的时间里,科学家们对这个漂亮“足球”的研究仅仅停留在质谱信号和理论计算上。直到1990年, Kräschmer和Hoffman等^[2]利用电阻蒸发石墨的方法实现富勒烯的宏量合成,这才使得富勒烯的研究得以发展,这一发现为这股热潮起到推波助澜的作用。随后,又相继发现了C₇₆^[3,4]、C₇₈^[5]、C₈₀^[6]、C₈₄^[3]、C₉₀^[3]、C₉₄^[3]等由更多碳原子组成的碳笼分子,并且还发现了管状结构的碳原子簇,即碳纳米管^[7],自此形成富勒烯大家族,并且其成员正在不断增加。

二十多年来,富勒烯以其完美的结构对称性、三维共轭化学反应特性和缺电子特性以及还原性等物理化学特性吸引了科学界和产业界的关注。C₆₀具有的独特性质表明这类物质很有可能实用化,并在太阳能电池、超导材料、气体存储、

火箭发动机燃料、润滑材料、半导体以及生物医药方面显示出潜在应用前景^[8-10]。它们的功能化应用一旦取得突破，很可能带来科学技术的长足进步，并为人类带来物美价廉的新产品。正因为如此，发现富勒烯的三个科学家Smalley、Curl和Kroto获得了1996年的诺贝尔化学奖，以表彰他们对人类发展做出的贡献。

目前富勒烯的合成方法主要有电弧法、火焰燃烧法和等离子体法等等，在所有合成方法中，仍以电弧法最有效，且成本最低。以各种方法合成得到的碳灰中，以C₆₀的产量为最高，C₇₀的产量次之，其他富勒烯分子的产量则非常少，因此，C₆₀和C₇₀成为科学家们开展研究的主要对象。

由于C₆₀在普通溶剂中溶解度不好，单独对C₆₀分子性质的研究也难以展开，因此常采用化学方法对其进行修饰，将含有不同功能的官能团引入C₆₀分子，合成出具有特殊结构或特殊性能的富勒烯衍生物，是富勒烯实现应用的前提。富勒烯的化学修饰是富勒烯研究中最活跃的领域之一，正如前面提到的各种功能材料，都是通过衍生化修饰的方法，使富勒烯自身的优势才能得以体现。

C₆₀分子可以看作是具有球形大 π 电子结构的共轭多烯烃，含有30个共轭双键，它的性质比人们最初预测的要活泼得多，可以发生氧化反应、还原反应、环加成反应、包合反应和卤化反应等等。例如：富勒烯在氧气、臭氧或过氧化物的作用下可以得到环氧或开环的富勒烯氧化物或过氧化物^[11-14]；采用Birch还原等方法可以得到富勒烯氢化物^[15,16]，但是产物性质不稳定，很容易受空气、光照的影响发生分解，并且分离提纯相当困难，³He NMR技术^[17,18]是区分它们的一个重要手段；目前研究得最多、最成功的是环加成反应中的1, 3-偶极环加成反应^[19-22]，它具有反应条件温和、产率高和易于得到单一产物等特点，并且产物的稳定性好，同时表现出优异的光、电及生物活性，在当今高科技领域有着不可替代的作用和应用潜力；包合反应是采用将富勒烯开孔或电弧放电等方法，得到富勒烯的空腔内包入小分子或金属簇的包合化合物^[23-27]，这类化合物在材料、生命医学等领域具有潜在的应用价值，但是反应条件很苛刻，而且产率很低；富勒烯的卤化反应早在富勒烯发现之初就已经开始研究，但是结构能完全表征清楚的化合物并不多，还有很多工作正待开展。卤素是一类很好的加成离去基团，使得卤化富勒烯可以作为富勒烯进一步修饰的媒介物，可以发生二次衍生化反应，得到种类更多的富勒烯衍生物，因此卤化反应也是科学家们研究的热点。

本课题组在研究富勒烯形成机理的过程中，用氯化的方法陆续捕捉到不少含相邻五元环结构的碳原子团簇的氯化物，它们在通常情况下是不能稳定存在的。由于这些化合物本身制备非常困难，很难从含成百上千种混合物中提取出足够用于研究表征的量，因而对其功能化修饰的研究更是科研领域的空白，这就使得对氯化富勒烯性质的研究迫在眉睫。首先有必要对富勒烯的氯化及其二次衍生化的研究进展作一个系统的介绍。

1.2 C₆₀Cl₆的传统制备及其化学反应

在众多的富勒烯衍生物中，氯化富勒烯由于可以作为进一步衍生化的中间体而备受科学家的关注，并且很快成为富勒烯化学修饰的一个重要组成部分。在所有的氯化富勒烯中，由于 C₆₀Cl₆ 具有合成步骤简单、产率高、易表征等特点，因此它备受科学家们的青睐。目前报道的 C₆₀Cl₆ 的主要反应有亲电芳香取代反应、亲核取代反应等等，下面将对其逐一介绍。

1.2.1 C₆₀Cl₆的传统制备

C₆₀Cl₆ 的传统制备方法如图1-2所示，将C₆₀溶解在苯中，与一氯化碘(ICl)室温反应一定时间就析出C₆₀Cl₆的红色固体，适于大量制备^[28]。根据¹³C NMR数据确定了其C_s对称结构，而后来在其进一步衍生化反应中得到苯基、烷基富勒烯化合物的晶体结构，间接证明其结构的正确性，直到2006年才有关于C₆₀Cl₆晶体结构的报道^[29]。

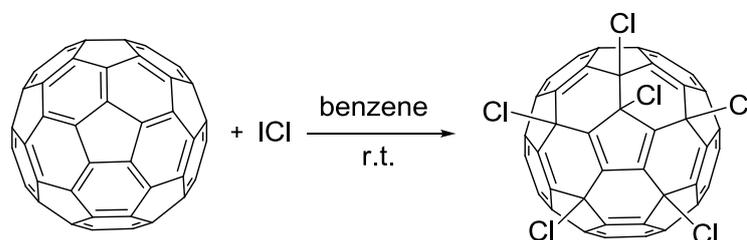


图1-2 C₆₀Cl₆的传统制备方法

1.2.2 C₆₀Cl₆的亲电芳香取代反应

C₆₀Cl₆与苯在FeCl₃的作用下发生亲电芳香取代反应是最早研究的C₆₀Cl₆的化

学反应^[30]，其反应过程如图1-3所示。 $C_{60}Cl_6$ 中其中的5个氯原子被苯环取代，另一个氯原子仍然保留，因为空间位阻的影响而阻止了中间的氯原子没有被进一步地取代。Taylor课题组通过Friedel-Crafts反应，制备出 $C_{60}Ph_5Cl$ ，并对其进一步氯化得到 $C_{60}Ph_5H$ ，通过与 $C_{60}Cl_6$ 的NMR数据比较，推测了其结构。另外分离得到两个副产物 $C_{60}Ph_2$ 和 $C_{60}Ph_4$ ^[31]，由NMR图推测了其形成机理。

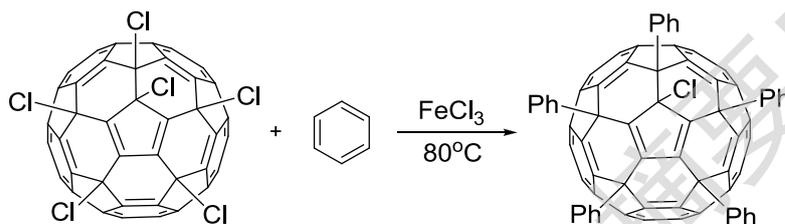


图1-3 $C_{60}Cl_6$ 与苯的反应

随后该组用苯的衍生物来代替苯，同样能发生亲电芳香取代反应，制备了一系列多芳香基富勒烯衍生物 $C_{60}Ar_5Cl$ ^[32]，如图1-4所示。其中Ar代表芳香基，包括甲苯基、苯甲醚基、氟苯基、叔丁基苯基和三甲基硅苯基等等，以苯甲醚基和氟苯基的选择性为优， C_{60} 笼接在它们的对位，其它芳香基在邻、间、对等位置都可能发生取代反应。

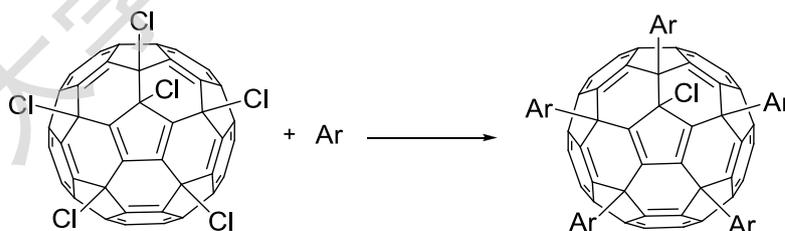


图1-4 $C_{60}Cl_6$ 与芳香化合物的反应

后来Troshin课题组找到一种制备水溶性富勒烯衍生物的方法^[33]：用改良的Friedel-Crafts反应使 $C_{60}Cl_6$ 与芳香酯化合物作用（如图1-5），再通过水解的方法得到富勒烯多酸化合物，该化合物可以用于制备抗HIV的药物。一般酯类化合物对 $C_{60}Cl_6$ 的反应是惰性的，即使采用无溶剂高温反应，也特别耗费原料，并且产率不高。作者采用硝基苯作溶剂，得到带5个酯基的富勒烯化合物，而且提纯方

便，便于大量制备。富勒烯酯类化合物的水解问题也是一个难点，在碱性条件下会生成多羟基化合物。作者采用NaH水解，结果也并不理想，在 CH_3SiI 的温和条件下则完全不水解。最后将含酯基化合物的氯苯溶液用 $\text{CH}_3\text{COOH-HCl}$ 混合酸水解，得到富勒烯羧酸化合物，加入三氟乙酸可以加快这一进程。但是得到的酸几乎不溶于水，而易溶于DMSO，此时再加大量的水也不会析出沉淀。其水溶性可以通过转化为相应的钾盐的形式大大提高，这种钾盐在 $\text{pH}<7.5$ 的条件下，水溶性可达100 mg/ml，其抗HIV活性也很高，但对其他病毒不起作用。这种富勒烯酸性化合物制备的成功，开辟了合成水溶性富勒烯衍生的新道路，对其生物活性与结构的关系具有重要意义。

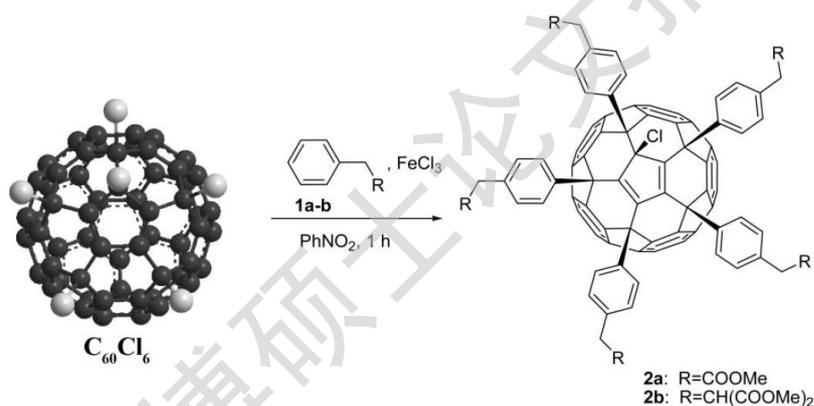


图1-5 C_{60}Cl_6 与芳香酯的反应

1.2.3 C_{60}Cl_6 的亲核取代反应

C_{60}Cl_6 除了能发生亲电芳香取代反应外，还能接受亲核试剂的进攻，发生亲核取代反应。

富勒烯的烷氧基衍生物不容易得到，例如 C_{60} 与过氧化物或过硫化物发生反应生成的 C_{60}RO 虽然通过EPR检测到^[34,35]，但作者并没有分离得到样品。而直接将 C_{60} 与烷氧化合物反应则得到过度加成化的混合物^[36]。Taylor课题组^[37]将 C_{60}Cl_6 在甲醇或异丙醇的溶液中回流140小时，得到 $1,4\text{-(MeO)}_2\text{C}_{60}$ 和 $1,4\text{-(iPrO)}_2\text{C}_{60}$ 。而采用 RONa-ROH 与 C_{60}Cl_6 反应回流43小时，则得到 $\text{C}_{60}(\text{MeO})_5\text{Cl}$ 和 $\text{C}_{60}(\text{EtO})_5\text{Cl}$ ，其结构与 $\text{C}_{60}\text{Ar}_5\text{Cl}$ ^[32]相同（如图1-6），但两者并不是按相同的反应机理进行。烷氧基空间位阻比芳基小，按理应该可以得到6个氯全部被取代的化合物，但实际并

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

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

厦门大学博硕士学位论文摘要库