

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: 20520061151893

UDC _____

碳氢体系团簇的色谱分离与结构表征

厦门大学

硕士学位论文

碳簇氢化物的色谱分离与结构表征

Chromatographic Separation and Structure

Characterization of Carbon Cluster Hydrides

江文生

江文生

指导教师

指导教师姓名: 黄荣彬 教授

谢素原 教授

黄荣彬教授

专业名称: 无机化学

谢素原教授

论文提交日期: 2009年7月

论文答辩日期: 2009年7月

学位授予日期: 2009年 月

答辩委员会主席: _____

评阅人: _____

厦门大学

2009年7月

厦门大学博硕士学位论文摘要库



Chromatographic Separation and Structure Characterization of Carbon Cluster Hydrides

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

Wen-Sheng Jiang

Supervisors

Prof. Rong-Bin Huang & Prof. Su-Yuan Xie

Department of Chemistry

Xiamen University

July, 2009

厦门大学博硕士学位论文摘要库

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

摘 要.....	i
Abstract.....	ii
第一章 绪 论	1
1.1 富勒烯的合成	2
1.2 产物的提取	2
1.3 产物的分离	3
1.3.1 非色谱法.....	3
1.3.1.1 升华法.....	3
1.3.1.2 重结晶法.....	3
1.3.1.3 化学法.....	4
1.3.2 色谱法.....	4
1.3.2.1 经典柱层析法.....	5
1.3.2.2 高效液相色谱法.....	5
1.3.2.2.1 反相型.....	6
1.3.2.2.2 电荷转移型.....	7
1.3.2.2.3 包容络合型.....	9
1.4 非经典富勒烯	10
1.4.1 “独立五元环”规则(IPR 规则).....	10
1.4.2 稳定非经典富勒烯的途径.....	11
1.4.2.1 内嵌方式.....	11
1.4.2.2 外接方式.....	12
1.4.2.3 其它方式.....	13
1.5 本课题的提出	14
参考文献	15
第二章 碳灰合成及产物 HPLC-MS 分析	24
2.1 引言	24
2.2 碳灰合成方法	25
2.2.1 燃烧法合成.....	25
2.2.1.1 合成装置.....	25
2.2.1.2 碳灰合成条件.....	28
2.2.2 电弧法合成.....	29
2.2.2.1 合成装置.....	29
2.2.2.2 碳灰合成条件.....	30
2.3 合成碳灰产物分析	30
2.3.1 实验试剂.....	30
2.3.2 实验仪器.....	30

2.3.3 实验条件.....	31
2.3.3.1 色谱条件.....	31
2.3.3.2 质谱分析条件.....	32
2.3.4 碳灰结果分析.....	33
2.3.4.1 燃烧产物分析.....	33
2.3.4.2 电弧产物分析.....	35
2.4 制备性分离条件探索	37
2.4.1 燃烧碳灰.....	37
2.4.1.1 燃烧碳灰第一轮分离.....	37
2.4.1.2 燃烧产物的 HPLC-MS 分析.....	38
2.4.2 电弧碳灰.....	42
2.4.2.1 电弧碳灰第一轮分离.....	42
2.4.2.2 电弧产物的 HPLC-MS 分析.....	43
2.5 本章小结	45
参考文献	46
第三章 多环芳烃（酮）的分离及表征	47
3.1 引言	47
3.2 实验部分	47
3.2.1 实验试剂.....	47
3.2.2 实验仪器.....	48
3.2.3 实验色谱柱.....	48
3.3 结果与讨论	49
3.3.1 质谱分析.....	49
3.3.2 C ₂₆ H ₁₂ 的分离及表征.....	49
3.3.2.1 C ₂₆ H ₁₂ 的晶体结构表征.....	50
3.3.2.2 C ₂₆ H ₁₂ 的光谱性质.....	53
3.3.3 C ₁₉ H ₁₀ O（苯并芘酮）的分离及表征.....	55
3.3.3.1 C ₁₉ H ₁₀ O 的晶体结构表征.....	55
3.3.3.2 C ₁₉ H ₁₀ O 的光谱性质.....	58
3.3.4 其它一些多环芳烃（酮）的分离及表征.....	59
3.3.4.1 C ₂₅ H ₁₂ O 的色谱分离.....	59
3.3.4.1.1 C ₂₅ H ₁₂ O 的核磁共振（NMR）表征.....	60
3.3.4.1.2 C ₂₅ H ₁₂ O 的光谱性质.....	62
3.3.4.2 C ₂₈ H ₁₂ 的分离及表征.....	63
3.3.4.2.1 C ₂₈ H ₁₂ 的色谱分离.....	63
3.3.4.2.2 C ₂₈ H ₁₂ 的光谱性质及结构预测.....	64
3.4 本章小结	66
参考文献	67
第四章 富勒烯氢化物的分离及表征	69
4.1 引言	69
4.2 实验部分	70

4.2.1 实验试剂.....	70
4.2.2 实验仪器.....	70
4.2.3 实验色谱柱.....	70
4.3 结果与讨论	70
4.3.1 富勒烯氢化物的分析.....	70
4.3.2 C ₆₀ H ₄ 的分离及表征.....	72
4.3.2.1 C ₆₀ H ₄ 的色谱分离.....	72
4.3.2.2 C ₆₀ H ₄ 的光谱性质及热稳定性.....	73
4.3.2.3 C ₆₀ H ₄ 的核磁共振 (NMR) 表征及结构.....	75
4.3.3 C ₆₀ H ₈ 的分离及表征.....	76
4.3.3.1 C ₆₀ H ₈ 的色谱分离.....	76
4.3.3.2 C ₆₀ H ₈ 的质谱及光谱表征.....	77
4.3.3.2 C ₆₀ H ₈ 的核磁共振 (NMR) 表征及结构预测.....	78
4.3.3.3 C ₆₀ H ₈ 的稳定性研究.....	80
4.3.4 其它富勒烯氢化物的分离.....	82
4.3.4.1 其他富勒烯氢化物的色谱分离.....	82
4.3.4.2 质谱表征.....	82
4.3.5 C ₆₄ H ₄ 的色谱分离及结构确定.....	83
4.3.5.1 燃烧产物中 C ₆₄ H ₄ 的分离表征.....	83
4.3.5.2 电弧产物中 C ₆₄ H ₄ 的分离表征.....	84
4.3.5.3 C ₆₄ H ₄ 的结构确定.....	87
4.3.6 C ₆₀ 衍生物的分离及表征.....	88
4.3.6.1 C ₆₀ (C ₁₄ H ₁₀) 的分离及表征.....	88
4.3.6.1.1 C ₆₀ (C ₁₄ H ₁₀) 的色谱分离.....	88
4.3.6.1.2 C ₆₀ (C ₁₄ H ₁₀) 的 MSn 及光谱表征.....	89
4.3.6.1.3 C ₆₀ (C ₁₄ H ₁₀) 的核磁共振 (NMR) 表征及结构预测.....	90
4.3.6.2 C ₆₀ (C ₇ H ₇) ₂ 的分离及表征.....	91
4.3.6.2.1 C ₆₀ (C ₇ H ₇) ₂ 的色谱分离.....	91
4.3.6.2.2 C ₆₀ (C ₇ H ₇) ₂ 的质谱及光谱表征.....	92
4.3.7 C ₇₀ 衍生物的分离及表征.....	92
4.3.7.1 C ₇₀ (C ₂₂ H ₁₆) 的分离及表征.....	93
4.3.7.1.1 C ₇₀ (C ₂₂ H ₁₆) 的色谱分离.....	93
4.3.7.1.2 C ₇₀ (C ₂₂ H ₁₆) 的 MSn 及光谱表征.....	93
4.3.7.2 C ₇₀ (C ₂₀ H ₁₄) 的分离及表征.....	94
4.3.7.2.1 C ₇₀ (C ₂₀ H ₁₄) 的色谱分离.....	94
4.3.7.2.2 C ₇₀ (C ₂₀ H ₁₄) 的质谱及光谱表征.....	95
4.3.8 其它富勒烯衍生物的分离及表征.....	96
4.4 燃烧法和电弧法合成富勒烯的机理探讨	98
4.5 本章小结	100
参考文献	101
今后工作的展望	104
致 谢	105

Table of Contents

Abstract in Chinese	i
Abstract in English	ii
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Synthesis of Fullerenes	2
1.2 Extraction of fullerenes	2
1.3 Separation of fullerenes	3
1.3.1 Non-chromatographic method	3
1.3.2 Chromatography method	4
1.4 Non-classical fullerene	10
1.4.1 “Isolation Pentagon Rule”(IPR)	10
1.4.2 Stabilizing method for non-classical fullerenes	11
1.5 The Working-out of the Subject	14
References	15
Chapter 2 The synthesis and HPLC-MS analysis of soot	24
2.1 Introduction	24
2.2 The synthesis methods of soot	25
2.2.1 Combustion synthesis	25
2.2.2 Arc-discharge synthesis	29
2.3 HPLC-MS analysis of the soot	30
2.3.1 Reagents	30
2.3.2 Experimental instruments	30
2.3.3 Experimental conditions	31
2.3.4 Results of the soot	33
2.4 The exploration for the preparative separation	37
2.4.1 Combustion soot	37
2.4.2 Arc-discharge soot	42
2.5 Conclusions	45

References	46
Chapter 3 Separation and Characterization of PAHs and PAKs	47
3.1 Introduction	47
3.2 Experimental section	47
3.2.1 Reagents	47
3.2.2 Experimental instruments	48
3.2.3 Experimental columns	48
3.3 Results and discussion	49
3.3.1 Mass Spectrometric analysis	49
3.3.2 Separation and Characterization of C ₂₆ H ₁₂	49
3.3.3 Separation and Characterization of C ₁₉ H ₁₀ O	55
3.3.4 Separation and Characterization of other PAHs and PAKs	59
3.4 Conclusions	66
References	67
Chapter 4 Separation and Characterization of fullerene hydrides	69
4.1 Introduction	69
4.2 Experimental section	70
4.2.1 Reagents	70
4.2.2 Experimental instruments	70
4.2.3 Experimental columns	70
4.3 Results and discussion	70
4.3.1 Analysis of the fullerene hydrides	70
4.3.2 Separation and Characterization of C ₆₀ H ₄	72
4.3.3 Separation and Characterization of C ₆₀ H ₈	76
4.3.4 Separation and Characterization of other fullerenes hydrides	82
4.3.5 Separation and Structure comfirmation of C ₆₄ H ₄	83
4.3.6 Separation and Characterization of C ₆₀ derivatives	88
4.3.7 Separation and Characterization of C ₇₀ derivatives	92
4.3.8 Separation and Characterization of other fullerene derivatives	96

4.4 Discussion of formation mechanism of combustion and arc-discharge	98
4.5 Conclusions	100
References	101
Prospects of the future work	104
Acknowledgements	105

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘要

自从1985年C₆₀被发现以来，人们一直致力于富勒烯新物种的发现和表征，以及它们的物理和化学性质在各个领域的应用。具有独立五元环的富勒烯如C₆₀、C₇₀等已经能够大量合成，而具有相邻五元环的非经典富勒烯，由于非常不稳定，只能以衍生化的形态合成、分离和表征。

石墨电弧法实现了C₆₀等经典富勒烯的宏量合成，苯燃烧法则实现了规模化生产。对于非经典富勒烯，如果能够通过燃烧的方法生产，则也可能实现大量生产。为了探索合成非经典富勒烯的途径，本工作在自制的玻璃燃烧装置上进行苯氧低压扩散燃烧实验，另外还在石墨电弧条件下掺入不同量的苯进行放电，获得的烟灰提取物。通过Buckyprep-M柱、Buckyprep柱以及5PBB柱进行色谱分离，获得以下结果。

从燃烧的产物提纯得到了(环戊[bc]六苯并苯)C₂₆H₁₂、(苯并茚酮)C₁₉H₁₀O的晶体，进行了晶体结构分析。C₂₆H₁₂是含有一个五元环的多环芳烃，分子呈C_{2v}对称，分子通过C-H \cdots π 作用堆积。C₁₉H₁₀O是一个多环芳酮分子，呈C_{2v}对称结构，分子间通过 π - π 堆积作用。同时，还对其他一些多环芳烃(酮)进行了核磁、质谱、光谱等表征，并对所得的多环芳烃(酮)进行了荧光量子产率的测定。从燃烧产物中分离的富勒烯除了C₆₀、C₇₀外，还有经典的富勒烯氢化物，如C₆₀H₄、C₆₀(C₁₄H₁₀)，以及非经典的富勒烯氢化物及其他非经典的富勒烯，如C₆₀H₈、C₆₄H₄等，通过质谱、光谱、核磁等，对这些得到的物质进行相关的表征。

电弧的产物主要也是多环芳烃(酮)和富勒烯，多环芳烃(酮)基本和燃烧产物相同。电弧产物中的富勒烯，除了发现在燃烧中含有的C₆₄H₄、C₆₀(C₁₄H₁₀)外，我们还发现了其他C₆₀和C₇₀的富勒烯衍生物，如C₆₀(C₇H₇)₂、C₇₀(C₂₂H₁₆)、C₇₀(C₂₀H₁₄)等。通过质谱、光谱、核磁等手段表征，但是，还不能确定其结构是否为非经典的富勒烯。

通过比较两种方法合成富勒烯，我们发现，燃烧法更加倾向于得到C₆₀的氢化富勒烯，如C₆₀H₄、C₆₀H₈等；而电弧法则更加倾向于得到更高碳数的富勒烯及衍生物，如C₆₄H₄、C₇₀(C₂₂H₁₆)、C₇₀(C₂₀H₁₄)等。两种方法合成富勒烯及衍生物的机理，值得我们继续研究。

关键词：富勒烯；非经典富勒烯；燃烧合成；电弧合成

Abstract

Since the discovery of C_{60} in 1985, the effort of scientists have been devoted to the discovery and characterization of new species of fullerenes, as well as the physical and chemical properties and their applications in a wide range of fields. The fullerenes obeying the isolated pentagon rule, such as C_{60} and C_{70} etc., can be produced in bulk already. For the non-classical fullerenes with abutting pentagons, so they were synthesized in a derivatization status to be separated and characterized because of their instabilities.

However, synthesis in macroscopic quantities is required for further understand and application of these fullerenes. The classical fullerenes such as C_{60} can be synthesized macroscopically from the arc method, while the flame method can realize the continuous production in industrial scale. If non-classical fullerenes can also be formed from flame, the largely synthesizing of the non-classical fullerenes is possible. For the exploration of the largely synthesizing of the non-classical fullerenes, the present works synthesized fullerenes in benzene/oxygen flame at reduced pressure, which was performed using the homemade glass setup. Besides, we also synthesized the soot by arc method with different amount of benzene. The extract of the soot are separated mainly performed on Buckyprep-M column, Buckyprep column and 5PBB column, and obtained the following results.

From the combustion products, we got the crystal of (cyclopenta[bc]coronene) $C_{26}H_{12}$ and (6H-Benzo[cd]pyren-6-one) $C_{19}H_{10}O$. $C_{26}H_{12}$ is a polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) with a pentagon ring, which is a C_{2v} symmetrical molecule and through the role of C-H $\cdots\pi$ stacking. $C_{19}H_{10}O$ is a polycyclic aromatic ketone (PAK) that also a C_{2v} symmetrical molecule and through the role of π - π stacking. Meanwhile, some other PAHs and PAKs were identified by mass spectra and UV spectra, and detected the fluorescence quantum yield for the PAHs and PAKs that we obtained. Besides C_{60} and C_{70} , we obtained some classical fullerenes, such as $C_{60}H_4$, $C_{60}(C_{14}H_{10})$, some non-classical fullerenes and derivatives, such as $C_{60}H_8$, $C_{64}H_4$ and so on, which were all characterized by Mass spectrum (MS) and UV spectrum and

nuclear magnetic resonance (NMR).

The products of arc are also mainly PAHs, PAKs and fullerenes. And the PAHs (PAKs) are mostly the same with the flame soot. But the fullerenes in the arc products, besides the $C_{64}H_4$, $C_{60}(C_{14}H_{10})$ were also found in the combustion soot, we also found the different kind of C_{60} and C_{70} fullerene derivatives, such as $C_{60}(C_7H_7)_2$, $C_{70}(C_{22}H_{16})$, $C_{70}(C_{20}H_{14})$ and so on, which were characterized by Mass spectrum (MS) and UV spectrum and nuclear magnetic resonance (NMR), but we can not make sure whether they were non-classical fullerenes.

Comparing the flame method and the arc method to synthesis the fullerene hydrides, we discover that, combustion method was found to be more inclined to synthesis hydrogenated C_{60} fullerenes, such as $C_{60}H_4$, $C_{60}H_8$, etc.; and arc method to be more inclined to synthesis the higher number carbon fullerenes and derivatives, such as $C_{64}H_4$, $C_{70}(C_{22}H_{16})$, $C_{70}(C_{20}H_{14})$ and so on. These two methods mechanism for synthesizing fullerenes and derivatives are still worthy of our study in future.

Key words: fullerenes; non-classical fullerenes; flame synthesis; arc synthesis.

厦门大学博硕士学位论文摘要库

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