

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 20520071150995

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

苯-乙炔燃烧合成富勒烯及其衍生物

Benzene-Acetylene Combustion Synthesis of Fullerenes
and Their Derivatives

翁群红

指导教师姓名: 黄荣彬 教授

谢素原 教授

专 业 名 称: 无 机 化 学

论文提交日期: 2010 年 5 月

论文答辩时间: 2010 年 月

学位授予日期: 2010 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2010 年 5 月

苯-乙炔燃烧合成富勒烯及其衍生物

翁群红

指导教师

黄荣彬教授

谢素原教授

厦门大学



Benzene-Acetylene Combustion Synthesis of Fullerenes and Their Derivatives

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

By

Qun-Hong Weng

Supervised by

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

Department of Chemistry

Xiamen University

June, 2010

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 富勒烯的合成和分离	1
1.1.1 合成方法	1
1.1.1.1 石墨激光汽化法.....	1
1.1.1.2 石墨电弧蒸发法.....	2
1.1.1.3 石墨高频电阻炉蒸发法.....	2
1.1.1.4 石墨太阳能蒸发法.....	2
1.1.1.5 火焰燃烧法.....	2
1.1.1.6 多环芳烃热裂解法.....	4
1.1.1.7 其它低温等离子体合成法.....	4
1.1.1.8 有机合成法.....	5
1.1.2 产物的提取	5
1.1.3 产物的分离	6
1.1.3.1 非色谱法.....	6
1.1.3.2 色谱法.....	6
1.2 非经典富勒烯	8
1.2.1 “独立五元环”规则(IPR 规则).....	9
1.2.2 稳定非经典富勒烯的途径	10
1.2.2.1 内嵌方式.....	10
1.2.2.2 外接方式.....	11
1.2.2.3 其它方式.....	12
1.3 本课题的提出	13
参考文献.....	14
第二章 燃烧合成装置的设计与使用	24
2.1 引言	24
2.2 燃烧装置的要求	25
2.3 不锈钢燃烧装置的设计和使用	25

2.3.1 装置的构成以及各部分的作用	25
2.3.2 具体装置各部分的连接和装置的构造	27
2.3.3 本装置的使用方法	30
2.4 本装置的优点	31
2.5 合成条件的优化	32
2.5.1 燃料的选择	32
2.5.2 维持真空度的方式选择	33
2.5.3 真空度对富勒烯生成的影响	33
2.5.4 气体流速的选择	34
2.5.5 连续合成时间的控制	35
2.6 本章小结	36
参考文献	36
第三章 烟灰的分析及初步分离	38
3.1 引言	38
3.2 实验与结果讨论	39
3.2.1 实验试剂	39
3.2.2 碳灰的合成	39
3.2.3 烟灰元素组成	39
3.2.4 烟灰的热重分析	39
3.2.5 烟灰分步提取初探	40
3.2.5.1 利用不同溶剂对碳灰分步提取	40
3.2.5.2 碳灰分步提取	42
3.2.6 烟灰甲苯提取液的 LC-MS 分析条件	43
3.2.7 烟灰甲苯提取液的 LC-MS 结果分析	45
3.2.8 制备性初步分离	46
3.3 本章小结	53
参考文献	54
第四章 C₆₀H₈ 的分离与表征	56
4.1 引言	56

4.2 实验部分	56
4.2.1 试剂	56
4.2.2 分离及表征的仪器	57
4.2.2.1 高效液相色谱	57
4.2.2.2 质谱	57
4.2.2.3 核磁共振波谱	58
4.2.2.4 其它光谱仪器	58
4.2.3 产物的合成及提取	58
4.2.4 产物的分离	58
4.3 结果与讨论	60
4.3.1 $^{1809}\text{C}_{60}\text{H}_8$ 的分离	60
4.3.2 $^{1809}\text{C}_{60}\text{H}_8$ 的质谱图	61
4.3.3 $^{1809}\text{C}_{60}\text{H}_8$ 的核磁表征	62
4.3.4 C_{60}H_8 的结构计算	64
4.3.5 $^{1809}\text{C}_{60}\text{H}_8$ 的光谱性质	67
4.3.6 $^{1809}\text{C}_{60}\text{H}_8$ 的热稳定性研究	67
4.4 本章小结	72
参考文献	72
第五章 富勒烯衍生物分离表征	75
5.1 引言	75
5.2 实验部分	75
5.2.1 试剂	75
5.2.2 分离及表征仪器	76
5.2.2.1 高效液相色谱	76
5.2.2.2 质谱	76
5.2.2.3 核磁共振波谱	76
5.2.2.4 单晶衍射	76
5.2.3 产物合成及提取	77
5.3 结果与讨论	77

5.3.1 C ₇₁ H ₂ 的分离与表征	77
5.3.1.1 C ₇₁ H ₂ 的色谱分离.....	77
5.3.1.2 C ₇₁ H ₂ 的质谱.....	78
5.3.1.3 C ₇₁ H ₂ 的核磁与结构.....	79
5.3.1.4 C ₇₁ H ₂ 的晶体表征尝试.....	80
5.3.2 C ₇₀ (C ₅ H ₆)的分离与表征	82
5.3.2.1 C ₇₀ (C ₅ H ₆)的色谱分离.....	82
5.3.2.2 C ₇₀ (C ₅ H ₆)的质谱.....	83
5.3.2.3 C ₇₀ (C ₅ H ₆)的核磁表征.....	84
5.3.2.4 C ₇₀ (C ₅ H ₆)的结构.....	87
5.3.2.5 C ₇₀ (C ₅ H ₆)的光谱性质.....	88
5.3.3 C ₇₆ (C ₅ H ₆)的分离与表征	90
5.3.3.1 C ₇₆ (C ₅ H ₆)的色谱分离.....	90
5.3.3.2 C ₇₆ (C ₅ H ₆)的质谱.....	91
5.3.3.3 C ₇₆ (C ₅ H ₆)的核磁表征及讨论.....	92
5.4 本章小结	93
参考文献.....	93
致 谢.....	97

Catalog

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	II
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Synthesis and separations of fullerenes.....	1
1.1.1 Synthesis methods.....	1
1.1.1.1 Laser vaporization method.....	1
1.1.1.2 Carbon (graphite) vaporization method	2
1.1.1.3 High frequency furnace vaporization of graphite	2
1.1.1.4 Solar vaporization of graphite.....	2
1.1.1.5 Combustion method	2
1.1.1.6 Pyrolysis of PAHs	4
1.1.1.7 Other low temperature plasma method	4
1.1.1.8 Synthetic method of organic chemistry.....	5
1.1.2 Extraction of soot.....	5
1.1.3 Separation of soot	6
1.1.3.1 Non-HPLC methods.....	6
1.1.3.2 HPLC methods	8
1.2 Non classical fullerenes.....	9
1.2.1 “Isolation pentagon rule” IPR.....	10
1.2.2 Stabilization method for non-classical fullerenes.....	12
1.3 The working-out of the subject	13
References.....	14
Chapter 2 Design and usage of combustion apparatus	24
2.1 Introduction	24
2.2 Requirement of the combustion setup.....	25
2.3 Design and usage of steel combustion apparatus	25
2.3.1 Parts of the setup.....	25
2.3.2 Detailed conformation and connection of all parts.....	27

2.3.3 Operation of the combustion setup	30
2.4 Merits of the combustion apparatus	31
2.5 Optimizing experimental conditions on fullerenes synthesis.....	31
2.5.1 Fuel selection	31
2.5.2 Method to sustain the vacuum of the system.....	33
2.5.3 Impact of vacuum on fullerene formation	33
2.5.4 Gas velocity selection	34
2.5.5 Control of consecutive synthesis time	34
2.6 Conclusion.....	36
References	36
Chapter 3 Analysis and preparative separation of flame products	38
3.1 Introduction	38
3.2 Experiment and results discussion	39
3.2.1 Reagents.....	39
3.2.2 Synthesis of soot.....	39
3.2.3 Elemental component of soot	39
3.2.4 TG analysis of soot	39
3.2.5 Experiment of soot extraction in stages.....	40
3.2.6 LC-MS analytical condition of toluene extraction of soot	43
3.2.7 Results and discussion on the LC-MS analysis	45
3.2.8 Preparative separation.....	46
3.3 Conclusion.....	53
References	54
Chapter 4 Separation and characterization of C₆₀H₈	56
4.1 Introduction	56
4.2 Experiment	56
4.2.1 Reagents.....	56
4.2.2 Experimental instrument.....	57
4.2.3 Soot synthesis and extractions	58
4.2.3 Separation of products	60

4.3 Experimental results and discussion.....	60
4.3.1 Separation of $^{1809}\text{C}_{60}\text{H}_8$	60
4.3.2 MS of $^{1809}\text{C}_{60}\text{H}_8$	61
4.3.3 NMR of $^{1809}\text{C}_{60}\text{H}_8$	62
4.3.4 Theoretical calculations of C_{60}H_8	64
4.3.5 Spectral property of $^{1809}\text{C}_{60}\text{H}_8$	67
4.4 Conclusion.....	72
References.....	72
Chapter 5 Separation and characterization of fullerene derivatives.....	75
5.1 Introduction.....	75
5.2 Experiment.....	75
5.2.1 Reagents.....	76
5.2.2 Experimental instrument.....	76
5.2.3 Soot synthesis and extractions.....	77
5.3 Experimental results and discussion.....	77
5.3.1 Separation and characterization of C_{71}H_2	77
5.3.1.1 HPLC separation of C_{71}H_2	77
5.3.1.2 MS of C_{71}H_2	78
5.3.1.3 NMR and molecular structure of C_{71}H_2	79
5.3.1.4 X-ray diffraction of C_{71}H_2	80
5.3.2 Separation and characterization of $\text{C}_{70}(\text{C}_5\text{H}_6)$	82
5.3.2.1 HPLC separation of $\text{C}_{70}(\text{C}_5\text{H}_6)$	82
5.3.2.2 MS of $\text{C}_{70}(\text{C}_5\text{H}_6)$	83
5.3.2.3 NMR of $\text{C}_{70}(\text{C}_5\text{H}_6)$	84
5.3.2.4 Molecular structure of $\text{C}_{70}(\text{C}_5\text{H}_6)$	87
5.3.2.5 Spectral property of $\text{C}_{70}(\text{C}_5\text{H}_6)$	88
5.3.3 Separation and characterization of $\text{C}_{76}(\text{C}_5\text{H}_6)$	90
5.3.3.1 HPLC separation of $\text{C}_{76}(\text{C}_5\text{H}_6)$	90
5.3.3.2 MS of $\text{C}_{76}(\text{C}_5\text{H}_6)$	91
5.3.3.3 NMR data and discussion of $\text{C}_{76}(\text{C}_5\text{H}_6)$	92

5.4 Conclusion.....	93
References.....	93
Acknowledgement	97

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘要

自 1985 年 C_{60} 发现以来, 违背“独立五元环”规则(IPR)的富勒烯就引起了科学界的广泛关注。然而, 包含相邻五元环的富勒烯本身所具有的高度活性造成了其合成、分离与化学修饰上的困难。到目前为止, non-IPR 富勒烯主要是通过内嵌和外接的方法来稳定。

这一类 non-IPR 富勒烯化合物主要是通过石墨电弧放电法合成得到的, 但在富勒烯的宏量合成方面, 石墨电弧放电法的合成效率远低于火焰燃烧法。后者在合成的可操作性、富勒烯的产量以及可持续性等方面具有前者不能比拟的优势。

本文的工作主要是通过火焰燃烧法合成了一系列富勒烯及其衍生物, 分离并明确表征了氢化富勒烯- $C_{60}H_8$, 其碳笼包含有一对相邻五元环(碳笼的螺旋编码为 #1809)。含有 $C_{60}H_8$ 的烟灰是通过乙炔-苯-氧气的真空扩散燃烧合成的, 使用的装置为改进后的不锈钢真空燃烧装置, 其优化后的燃烧条件为: 0.55 L/min O_2 ; 1.10 L/min C_2H_2 ; 1.0-1.1 L/min 苯蒸气; 真空度为 15~20Torr。在优化的合成条件下烟灰的产率可达 5g/h 以上。烟灰经溶剂提取后在高效液相色谱逐步分离, 纯化后的 $C_{60}H_8$ 通过 MS、UV/vis、IR 以及 NMR 等进行表征, 结构最后通过密度泛函理论(DFT)计算确认。

此外, 烟灰中还分离得到了另外三种富勒烯的衍生物, 分别为 $C_{71}H_2$ 、 $C_{70}(C_5H_6)$ 和 $C_{76}(C_5H_6)$ 。并对其进行了一系列的结构表征, 如 MS、UV/Vis、IR、X-ray diffraction 以及 NMR 等。

关键词: 非独立五元环富勒烯; 燃烧; 衍生物; $C_{60}H_8$

Abstract

Fullerenes violating the isolated pentagon rule (IPR) have caught much attention since the discovery of the first buckyball molecule C_{60} . However, the inherent instability of non-IPR fullerenes pertaining to their abutting pentagons poses difficulties in the synthesis, isolation and chemical manipulation of pristine non-IPR fullerenes. Nowadays, non-IPR fullerenes can only be stabilized by endohedral encapsulation or exohedral functionalization.

Most of the non-IPR fullerene derivatives were produced by means of graphite arc-discharge. In the macroscopic production of fullerenes, graphite arc-discharge is far less efficient than the combustion method. The latter merits in easier operable synthetic device, higher productivity of fullerenes, and consecutive synthesis.

Herein we synthesized and characterized hydro[60]fullerene $C_{60}H_8$ with a non-IPR cage (C_{60} isomer #1809 termed by the spiral algorithm) by the efficient combustion method. Soot containing $C_{60}H_8$ was produced by a modified diffusion combustion approach, in which the mixtures of acetylene, benzene with oxygen were burnt at 15~20 Torr in a steel chamber. The optimized gas flow rates are 0.55 L/min for O_2 , 1.10 L/min for C_2H_2 , and 1.0-1.1 L/min for vaporous benzene. The soot productivity can be up to 5 g per hour efficiently. Separation of soot was conducted by using a high performance liquid chromatography (HPLC). The structure of this novel fullride has been characterized by MS, UV/Vis, IR and NMR spectroscopies in combination with density functional theory (DFT) calculations.

Besides, another three fullerene derivatives were successfully isolated by HPLC from the same soot, including $C_{71}H_2$, $C_{70}(C_5H_6)$ and $C_{76}(C_5H_6)$. Characterizations such as MS, UV/Vis, IR, X-ray diffraction and NMR spectroscopies were carried out.

Keyword: non-IPR Fullerenes; combustion; separation; $C_{60}H_8$

第一章 绪论

一直以来,人们始终认为自然界中的碳存在着两种同分异构体:金刚石和石墨。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,揭开了碳的第三种同分异构体—富勒烯研究的序幕。1990年, Krätsschmer和 Huffman等^[2,3]利用电阻蒸发石墨的方法,得到了毫克量级的C₆₀富勒烯,为研究富勒烯奠定了基础。

二十多年来,富勒烯以完美的结构对称性、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。相关的研究几乎涉及物理、化学和材料科学的各个领域,同时对生物学、医学、天文学以及地质学等也产生了强烈的影响,极大地丰富和提高了科学理论,并且在光伏特材料、超导材料、光限制材料、储氢材料、红外传感器、润滑材料、高性能包覆材料、半导体及生物医药方面包括抗癌、抗爱滋治疗、治疗神经退化、抗皮肤老化等方面显示出潜在应用前景。可以说,自富勒烯发现以来,投入到富勒烯等碳簇研究的科学家之多,涉及的学科范围之广,发表的论文之多,在科学史上都是少有的,近几十年来,还没有哪个分子能像富勒烯一样如此深刻地影响着化学领域。正因为如此,发现富勒烯的三个科学家获得了1996年的诺贝尔化学奖,以表彰他们对人类发展做出的贡献。

富勒烯科学的发展,使人们意识到,降低富勒烯的生产成本是实现其应用与开发的关键。为了寻找高产率的大规模制备方法,人们进行了广泛而深入的探索和研究。整个90年代,电弧放电法可基本满足化学工作者在实验室中用于研究的富勒烯的产量,随后发展起来的燃烧法使富勒烯的大规模生产得以实现,并通过不断改进工艺使生产成本逐渐降低。此外,富勒烯的形成机理仍然不够明朗,对于富勒烯的形成机理的研究,还需要继续探索。

1.1 富勒烯的合成和分离

1.1.1 合成方法

1.1.1.1 石墨激光汽化法

在发现C₆₀分子的质谱信号之后不久, KROTO^[1]等就开始了激光制备C₆₀的研究, 通过原位飞行时间质谱仪能够检测到C₆₀的生成, Smalley等改进了该方法^[4], 将石墨靶预热到1200 °C, 可以提高C₆₀的产率, 但仍然收集不到常量的样品, 不能用于宏量合成。

1.1.1.2 石墨电弧蒸发法

1990年 Krättschmer 和 Hoffman 等^[2,3]所用的电阻蒸发石墨的方法为电弧等离子体放电法合成富勒烯开辟了道路, 这种加热电阻的方法后来被改进成为接触式电弧方法^[5]。石墨电弧法是以等离子体蒸发石墨固体, 然后在 He 气氛下冷却得到产物 C₆₀。此方法可以方便地改变电极间距、转换电源类型和输出功率、调整辅助气体种类及其压力、改变石墨电极的形状和尺寸等多种参数, 对装置的反应条件进行优化, 能够得到较高产率的产物。优化后的^[6-11]实验参数通常是: He 气压力 100 Torr—400 Torr, 直流电流 80 A~100 A, 富勒烯就存在于电弧反应器的内壁上所得的碳灰之中, 产率在 10%~30%之间。

1.1.1.3 石墨高频电阻炉蒸发法

1992年 Peter 等^[12]利用高频炉在 2700 °C、150 kPa 的 He 气氛中加热石墨样品, 得到其中有富勒烯的产率为 8~12% 的碳灰。这是一种直接加热石墨的方式, 所用石墨尺寸比 Krättschmer-Huffman 法大得多。但是辐射能量利用率和产率不及石墨电弧放电法。

1.1.1.4 石墨太阳能蒸发法

Smalley^[13]等还尝试了使用高密度太阳光墨进行蒸发, 在安装了石墨棒的耐热玻璃管内充有 50 Torr Ar 气, 从石墨棒顶端蒸发的碳被 Ar 气带出太阳光照射区, 沉积在耐热玻璃管上部管壁的阳光非直射区域, 收集后经提取、分析得到主要产物为 C₆₀ 和 C₇₀。

Laplaze 等^[14]用太阳能法制备 C₆₀ 和 C₇₀ 时, 通过一种立式太阳炉在 He 气氛下直接蒸发石墨(温度达 3000 K), 产率可达 20%。同样的装置还可以用来合成单壁碳纳米管, 不过需要在 Co、Ni、Y 等催化剂条件下制得, 他们后来致力于将太阳炉生产富勒烯规模化^[15]。

1.1.1.5 火焰燃烧法

Homann 等人在 1985-1989 年之间首先建立了一系列碳氢化合物火焰法制

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