

Conference of Acoustics Proceedings, 1992, CP-31  
 22 张寒琦, 叶冬梅, 于爱民等. 分析化学, 1992, 20(9): 1065  
 23 丘泰球, 李月花, 陈树功. 声学技术, 1993, 1:15  
 24 Zhao YY, Bao CG, Mason TJ. The Study of Isolation

of Effective Compositions from Traditional Chinese Medicines by Ultrasound. Ultrasonics International 91 Conference Proceeding, 87  
 25 Zhao YY, Bao CG, Feng R, et al. Ultrasonics Sonochemistry, (1995), 2(2): S99

## 球烯配合物的研究进展

林永生 吴振奕 詹梦熊\* 郑兰荪

(厦门大学化学系, 厦门 361005)

**摘要** 以  $C_{60}$  为代表的球烯与球烯类的化合物是近年来化学、物理和材料等学科领域的研究热点, 本文综述了三类球烯配合物的合成、结构与性能, 着重介绍其最新研究进展。

**关键词** 球烯 配合物 综述

### 1 前言

继1985年Kroto, Smalley等<sup>[1]</sup>在Nature杂志上发表世纪性的论文5年之后, Kratschmer, Huffman等<sup>[2]</sup>于1990年在同一杂志上又发表

以简单的石墨电极放电法制备宏观量  $C_{60}$  等球烯的方法, 从而在化学、物理、材料等学科领域掀起了如火如荼的球烯研究热潮, 其中化学工作者尤其关注的球烯配合物的合成、结构和性能研究工作也取得迅猛的发展, 至今已报道

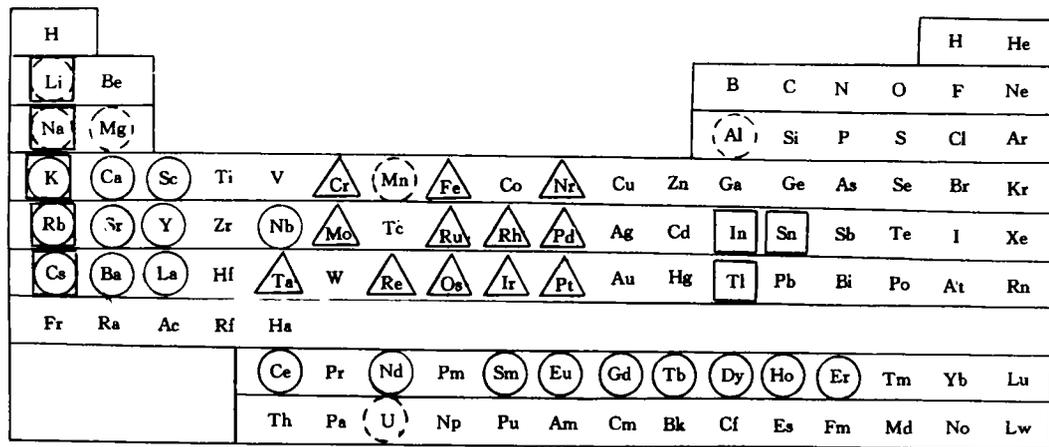


图1 球烯配合物中的中心金属

○ 已合成或检测出内含式配合物中的中心金属    ◊ 理论上预测的

□ 已合成出的简单外接式配合物中的中心金属    Δ 已合成出的混配式配合物中的中心金属

的配合物中的中心金属已遍及元素周期表中的大多数金属元素, 如图1所示。球烯  $C_n$  ( $n$  一般是指大于24的) 是笼状中空的结构。它可能包封一个或多个金属形成的内含式配合物

$M_m @ C_n$  (其中  $M$  表示金属,  $m$  为金属的个数,  $@$  表示内含,  $C_n$  表示球烯)。与此同时,

国家自然科学基金资助课题  
 1995-11-04 收稿

\* 联系人

金属还能处于笼外,与球烯组成简单外接式配合物  $M_m@C_n$ 。此外,它具有一定的芳香性,与烯烃有某些相似的反应活性。其碳笼上的碳碳双键,既可以以  $\eta^2$  形式与金属化合物中的金属直接键合组成较为复杂的球烯金属配合物;也可以与金属化合物中的非金属键合组成球烯金属配合物。

由于球烯和球烯配合物均具有特殊的结构,使得它具有某些独特的物理化学性能,其中最早牵动人心的工作是发现其超导性<sup>[3]</sup>或优良的导电性<sup>[4]</sup>,随后还发现其不等价磁性<sup>[5]</sup>和非线性光学性质<sup>[6]</sup>等等,这使得它在超导、光学、磁学等特殊材料与生物医学工程等高科技领域有着广阔的应用前景。

本文根据已有的文献资料综述了球烯与金属或金属化合物所形成的三类配合物合成、结构与性能。

## 2 内含式金属球烯配合物

球烯是笼状中空的构型。以  $C_{60}$  为例,球笼的内径为 0.71nm,而金属离子的半径一般小于 0.2 nm,为此完全可能把金属离子包封到球笼内以形成具有一定离子性的内含式金属球烯配合物  $M_m@C_n$ (最常见的  $n$  是 60 与 70,  $m$  为 1 ~ 3)。

早在 1988 年 Smalley 等<sup>[7]</sup>就以石墨和镧等金属混合物作靶,从激光超声速喷方法获得烟灰的甲苯提取物中发现  $La@C_{60}$ 、 $La@C_{62}$  等配合物。最近 Yamamoto 等<sup>[8]</sup>在氦气氛中以电弧蒸发含镧、铈的碳棒,并以色谱分离法从提取物中真正分离出  $La@C_{62}$ ,同时 Gillan 等<sup>[9]</sup>采用石墨与镧系金属混合物作靶,以碳电弧蒸发法制得一系列含内包金属的配合物的烟灰,在激光解吸质谱上对烟灰的甲苯提取物进行检测,观察到一系列  $M_m@C_n$  的信号,其中  $M$  为 Ce、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er 等金属,  $m=1, 2, 3$ , 这说明已成功地把大多数镧系金属分别地包封至球烯笼中。此外在实验中还发现,内含金属的个数  $m$  与最初石墨棒中金属-石墨的比例密切相关,较高的

金属比例有利于多个金属的包封,即  $m$  的数值增大。

目前已发现或制得的  $M_m@C_n$  中金属  $M$  的品种是比较多的,图 1 中以  $\bigcirc$  表示的金属均可组成此类配合物。这些金属离子外层电子云皆呈球形对称分布。Bethane 等<sup>[10]</sup>以 EPR 技术检测了  $La@C_{62}$ 、 $Y@C_{62}$ 、 $Sc@C_{62}$  的电子结构,其结果表明,金属与碳笼之间以类离子键形式结合着,其价态为  $La^{3+}@C_{62}^{3-}$ 、 $Y^{2+}@C_{62}^{2-}$ 、 $Sc^{2+}@C_{62}^{2-}$ 。Nagase 等<sup>[11]</sup>则利用分子轨道计算法求  $Y@C_{62}$  和  $La@C_{62}$  的离子价态,其结果为  $La^{3+}@C_{62}^{3-}$ 、 $Y^{2+}@C_{62}^{2-}$ 。

当金属进入碳笼后,原球烯的结构将受到较大程度的影响。Cioslowski 等<sup>[12]</sup>利用从头计算法得出如下结论:正离子进入碳笼后能使碳笼膨胀;负离子则使其收缩;而中性原子对碳笼结构不影响。此外碳笼半径的改变量还与外来离子的电荷有关。

由于球烯的笼状结构能保藏笼内的物质。为此有人设想,若能将 Co-60 等放射元素植入笼内,这对于癌变部位的局部放射性药物植入治疗将可能是很理想的<sup>[13]</sup>。此外若将锂原子和氟原子植入笼内,则可能制造出长效的大功率 Li-F 电池<sup>[13,14]</sup>。显然,内含配合物的可能应用前景是诱人的。

## 3 简单外接式金属球烯配合物

金属离子或原子除了可以包封到碳笼中,也可以处于笼外,直接形成简单外接式球烯金属配合物  $M_mC_n$ ,合成  $M_mC_n$  的方法可概括为如下 3 种:

(1) 碱金属与球烯直接反应。Bufinger 等<sup>[14]</sup>采用在液氨中碱金属和  $C_{60}$  的直接反应而沉淀出  $M_mC_{60}$ ,其中  $M_m$  为  $K_3$ 、 $Rb_4$ 、 $CsRb_2$ 、 $CsRb$  和  $KCsRb$  等。

(2) 利用  $NaN_3$  分解提供的 Na 源来制备含 Na 的  $C_{60}$ ,此法可制得宏观量的  $Na_mC_{60}$ ,其中  $m=3 \sim 4$ <sup>[15]</sup>。

(3) 利用电化学方法合成<sup>[16,17]</sup>。此法的典型做法是以碱金属为负极,正极是包含 60% 的

C<sub>60</sub>和40%的电解质,并以高聚物为电解质,可得到Li<sub>m</sub>C<sub>60</sub>(m=0.5, 2, 3, 4, 12)等配合物。

合成出的M<sub>m</sub>C<sub>60</sub>配合物晶体是按一定的规节堆积的。Stephen等<sup>[18]</sup>利用X-射线四圆衍射仪检测了C<sub>60</sub>及K<sub>3</sub>C<sub>60</sub>晶体,其结果表明它们均为立方面心堆积,其晶胞大小相近,即C<sub>60</sub>1.42nm, K<sub>3</sub>C<sub>60</sub>1.42nm, K处于C<sub>60</sub>的正四面体空隙中。此外还提出K<sub>3</sub>C<sub>60</sub>属于离子型晶体,即K<sub>3</sub><sup>+</sup>C<sub>60</sub><sup>3-</sup>。对于后者Sparn等<sup>[19]</sup>曾提出异议,他们从K<sub>3</sub>C<sub>60</sub>晶体具有压缩性的实验结果认为, K<sub>3</sub>C<sub>60</sub>并非是完全离子性的晶体。

外接式金属球烯配合物的显著特性是具有惊人的导电性或超导性, Imaeda等<sup>[15]</sup>以强磁场微波技术对Na<sub>m</sub>C<sub>60</sub>进行检测,发现它具有明显的超导性,其临界温度T<sub>c</sub>=12K。Benning等<sup>[20]</sup>以光发射能谱研究K<sub>m</sub>C<sub>60</sub>具有超导性的原因,认为K<sub>3</sub>C<sub>60</sub>中K有3个电子进入C<sub>60</sub>的LUMO并使其满充,从而出现十分显著的导电性能和超导性。K<sub>3</sub>C<sub>60</sub>的超导临界温度T<sub>c</sub>已接近50K<sup>[34]</sup>。

## 4 混配式金属球烯配合物

### 4.1 球烯通过非金属原子桥与金属形成配合物

通过氧原子桥形成的配合物已在早期的报道<sup>[21]</sup>和综述性文章<sup>[22]</sup>中论及,其典型的例子是C<sub>60</sub>O<sub>2</sub>OsO<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>,该化合物经X-射线结构分析表明:O-Os-O的两端和C<sub>60</sub>的一个碳碳双键(两个六员环相邻的)两端相连,而且该碳碳双键稍被拉离C<sub>60</sub>球笼的表面。

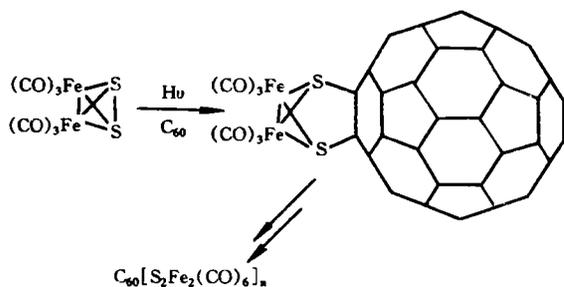


图2 C<sub>60</sub>[S<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>]<sub>n</sub>配合物的形成过程

最近还发现通过硫原子桥也能形成此类配合物<sup>[23]</sup>,它是由紫外光诱发球烯的碳碳双键与

Fe<sub>2</sub>S<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>的硫硫双键加成而制得的,其反应过程如图2所示。质谱法证实了存在C<sub>60</sub>[S<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>]<sub>n</sub>(n=1~6),并用色谱法从反应混合产物中分离出C<sub>60</sub>S<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>,在该配合物的红外光谱图中出现四个ν<sub>∞</sub>吸收带,说明该分子具有C<sub>2v</sub>对称性。

### 4.2 球烯以η<sup>2</sup>形式与金属组成配合物

球烯上六员环间的碳碳双键是富电子区,为此它常以η<sup>2</sup>形式与过渡金属络合,生成η<sup>2</sup>配合物<sup>[22,24]</sup>。目前此类配合物主要采用如下两种方法合成:

#### 4.2.1 取代法

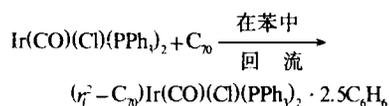
以球烯取代金属有机配合物中的烯烃以形成η<sup>2</sup>配合物是最常见的方法。最近Ishii等<sup>[25]</sup>提出的合成(η<sup>2</sup>-C<sub>60</sub>)Rh(acac)(Py)<sub>2</sub>等配合物就是一个典型的例子,其反应过程如图3所示。其产物3,4是反应物1被C<sub>60</sub>部分取代或完全取代的结果,产物3,4仍可与二甲基吡啶、吡啶、甲基吡啶等继续反应生成相应的球烯配合物。

类似于上述反应形式曾合成出一系列含磷的有机配体与球烯配体的配合物,如[(Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>M]<sub>6</sub>C<sub>60</sub><sup>[26]</sup>(M=Ni, Pd, Pt; Et=ethyl), [(X<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>M]<sub>n</sub>C<sub>60</sub><sup>[27,28]</sup>(M=Ni, Pd, Pt; X=Ph, n-Bu; n=1~6)。

此外,最近张杰等<sup>[29,30]</sup>以紫外激光诱导C<sub>60</sub>与M(CO)<sub>6</sub>(M=Cr, Mo, W等)作用产生络合取代反应,以制备含C<sub>60</sub>的(η<sup>2</sup>-C<sub>60</sub>)M(CO)<sub>5</sub>(M=Cr, Mo, W等)配合物。

#### 4.2.2 插入法

此法是Bolch等<sup>[31]</sup>首先提出来的,所进行的插入反应如式3所示:



随后Usatov等<sup>[32]</sup>也采用此类反应使HRh(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>与C<sub>60</sub>或C<sub>70</sub>络合,以合成(η<sup>2</sup>-C<sub>n</sub>)RhH(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>n</sub>=C<sub>60</sub>或C<sub>70</sub>)。此类反应能较快进行的原因是由于中心金属Ir(或Rh)从四配位变为六配位。

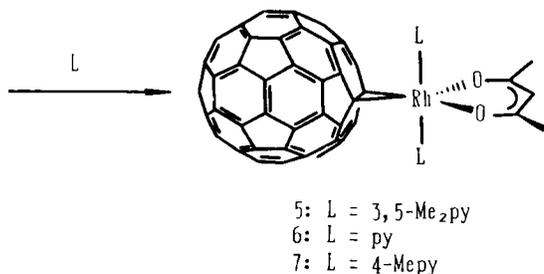
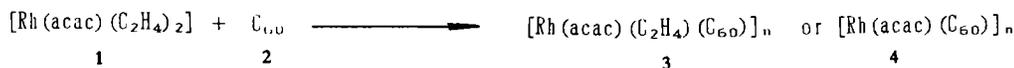


图3  $(\eta^2-\text{C}_{60})\text{Rh}(\text{acac})(\text{Py})_2$  等配合物的形成过程

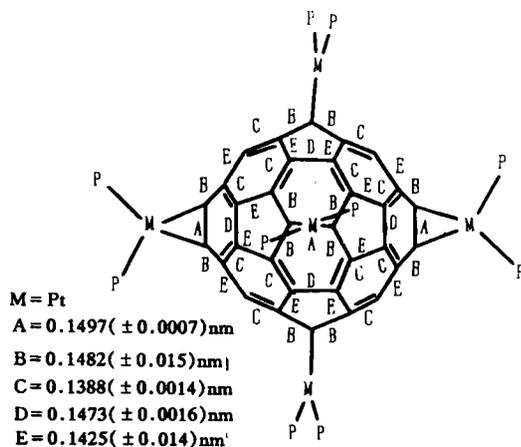


图4  $[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{M}]_6\text{C}_{60}$  (M = Pd, Pt) 的结构与键距

(若不考虑 Et 基, 该分子属 Th 对称性)

在合成出的一系列  $\eta^2$  球烯配合物中, 已有一部分培养成晶体, 并由 X-射线四圆衍射仪进行结构分析<sup>[22,25]</sup>。其结果表明: 与金属键合的碳碳双键端点稍微被拉离球烯表面, 而且碳碳双键的键长也拉长了一些, 其拉长的程度因化合物不同而异。例如, 在  $(\eta^2-\text{C}_{60})\text{Rh}(\text{Me}_2\text{Py})_2(\text{acac})$  中碳碳键的键距从原来的 0.1400 nm 拉长至 0.1503 nm, 而在  $(\eta^2-\text{C}_{60})[\text{Pt}(\text{Et}_3\text{P})_2]_6$  中则拉长至 0.1497 nm, 与此同时, 也影响邻近的键被拉长, 如图 4 所示, 其中的 B 与 D 键相应地被拉长。

由于  $\eta^2$ -球烯配合物中的过渡金属常常是低价甚至于零价, 这就使得金属-球烯配位键上可能有较多的  $\pi$  电子, 为此它在光照下

电子容易流动, 有可能如金属酞菁或金属卟啉那样具有优良的光电转换性能<sup>[33]</sup>, 成为有实用价值的光电材料。此外, 测定了  $\eta^2$ -球烯配合物的结构也为探索球烯的结构提供重要的信息。

### 参 考 文 献

- 1 Kroto H W, Smalley R E et al. Nature, 1985, 318:162
- 2 Kratschmer W et al. Nature, 1990, 347: 354
- 3 Hebard A F et al. Nature, 1991, 350: 600
- 4 Benning P J et al. Science, 1991, 252: 1417
- 5 Tycko R et al. Science, 1991, 253: 684
- 6 Wood J M et al. J. Am. Chem. Soc., 1991, 113: 5907
- 7 Weiss F O, Smalley R E et al. J. Am. Chem. Soc., 1988, 110: 4464
- 8 Yamamoto K et al. J. Phys. Chem., 1994, 98(8):2008

- 9 Gillan E G et al. J. Phys. Chem., 1992, 96(17): 6869  
 10 Bethune D S et al. Zeitschrift Fur Physik D—Atoms Molecules and Clusters, 1993, 26: 153  
 11 Nagase S. Chem. Phys. Lett., 1993, 214(1): 57  
 12 Cioslowski J et al. J. Chem. Phys., 1991, 94: 3730  
 13 唐森等. 化工新型材料 1992, 12: 22  
 14 Buffinger D R. J. Am. Chem. Soc., 1993, 115(20):9267  
 15 Imaeda K et al. Solid state communications, 1993, 87(5): 375  
 16 Yoshiyama N et al. Applied Superconductivity, 1993, 1: 879  
 17 Yamasaki N et al. Solid state communications, 1994, 92 (7): 547  
 18 Stephen S et al. Nature, 1991, 351: 632  
 19 Sparrn G et al. Science, 1991, 252: 1829  
 20 Benning P J et al. Science, 1991, 252: 1417  
 21 Hahins J M et al. Science, 1991, 252: 312  
 22 Fagan P J et al. Acc. Chem. Res., 1992, 25: 134  
 23 Westmeyer M D et al. Inor. chem., 1994, 33: 4615  
 24 顾镇南等. 大学化学, 1992, 7(2):1  
 25 Ishii Y et al. Chem. Lett., 1994, 4: 801  
 26 Fagan P J et al. J. Am. Chem. Soc., 1991, 113: 9408  
 27 Fagan P J et al. Science, 1991, 252: 1160  
 28 Lerke S A et al. J. Am. Chem. Soc., 1992, 114:7808  
 29 张杰等. 物理化学学报, 1994, 10: 145  
 30 Bo C et al. J. Phys. Chem., 1995, 99: 5914  
 31 Balch A L et al. J. Am. Chem. Soc., 1991, 113:8953  
 32 Usatov A V et al. Mendeleev Communications, 1993, 6: 229  
 33 Penicand A et al. J. Am. Chem. Soc., 1991, 113:6698  
 34 冯孙齐. 物理, 1992, 21(6):333

## CO / 烯烃共聚制聚酮高分子

罗河宽 李达刚 李树本

(中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州 730000)

**摘要** 聚酮作为一种新型的光降解型塑料已引起人们的普遍关注, 高效钨(II) - 双膦催化剂催化 CO / 烯烃共聚制备聚酮高分子在 90 年代有望实现大宗产品工业化, 本文主要对聚酮的制备、共聚机理、产物的结构与表征及其改性等作了简要的综述。

**关键词** 一氧化碳 烯烃 聚酮 综述

### 1 前言

CO / 烯烃共聚制聚酮高分子, 由于其具有以下三个显著的优点而受到人们的普遍关注<sup>[1,2]</sup>。首先共聚单体 CO、烯烃(乙烯, 丙烯等)价廉易得, 尤其以 CO 为原料制备高分子, 可合理利用煤资源和其他化学过程中副产的 CO, 节约石油资源, 降低成本, 这在提倡精细利用煤资源, 石油价格越来越高的今天, 无疑具有比较深远的意义。第二, 聚酮具有良好的光降解性, 可消除其废弃物对环境造成的“白色污染”。不分解型塑料的废弃物对环境造成的危害早已引起世界各国的重视, 70 年代美国、西欧一些国家纷纷提出限制使用不分解

型塑料, 要求使用 120 天以内分解的塑料<sup>[1]</sup>, 聚酮因适应此要求而得到了迅速的发展。第三, 聚酮本身就是一种具有良好的机械性能、热稳定性能、耐腐蚀以及无毒等优良的高分子材料, 而且还可以作为母体, 通过其中羰基的反应, 将其转变为多种功能高分子材料<sup>[2]</sup>, 适应多方需求, 如可以加工成纤维、薄膜、薄板、层压板、管材、泡沫塑料等, 还可以作为颗粒肥料的外衣生产长效化肥, 具有广阔的应用前景。

### 2 聚酮的开发过程<sup>[1,3]</sup>

1947 年西德拜尔公司用自由基引发的方法制

95-10-20 收稿, 96-01-04 修回