

石墨电弧中 C₅ 环的原位捕获与形成

石祥美, 田寒蕊, 谢芳芳, 姚阳榕, 张美林, 谢素原*,

黄荣彬, 郑兰荪

(厦门大学化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 五元环是富勒烯的重要构筑基元, 是形成凸多面体碳笼的关键因素, 研究 C₅ 环的形成对理解富勒烯自下而上的生长机理有着重要的意义。该文通过在石墨电弧放电体系中引入氯源, 原位捕获到了 C₅ 与 C₆₀ 的[4+2]环加成衍生物 C₆₀(C₅Cl₆)。对该分子进行了质谱和紫外-可见吸收光谱的表征, 并利用 X-射线单晶衍射明确了 C₆₀(C₅Cl₆)的分子结构。此外, 还通过一系列 C₆₀ 衍生物的质谱表征, 对 C₅ 环和 C₆₀(C₅Cl₆)结构的演进路线进行了分析。

关键词: 环戊二烯; 富勒烯; 电弧放电; 环加成反应

中图分类号: O 613.42; O 613.71

文献标志码: A

碳元素位于周期表的第 6 位, 因其多种类型的化学键而构筑了丰富多彩的碳质材料世界。其中, 碳原子呈 sp² 杂化形成的五元环、六元环和七元环, 是构成众多纳米碳材料的基本结构单元^[1]。仅由六元环排列组合构成的碳材料为平面型, 五元环和七元环的引入会引起其几何结构的正曲率或负曲率。根据欧拉定理, 经典的富勒烯^[2]是由 12 个五元环和 $(n-20)/2$ 个 (n 为碳原子数, $n \geq 20$ 且 $\neq 22$) 六元环组成的中空笼状结构。正是由于五元环的存在, 使得笼状富勒烯具有不同于平面石墨烯独特的物理性质和化学性质。

迄今为止, 燃烧法^[3-5]和电弧放电法^[6-7]是合成富勒烯的最常用方法。在低压火焰燃烧合成富勒烯的反应中, 多环芳烃(PAHs)被认为是富勒烯形成过程的前驱体^[8], 而五元环和六元环则是通过“拉链机理”^[9]或“芳烃分布反应机理”^[10]生长成较大多环芳烃的初始基元。早在 1993 年, Vincent 等^[11]通过低压苯火焰燃烧首次捕获到 C₆₀(C₅H₆), 环戊二烯分子通过环加成外接在 C₆₀ 的碳笼上。2011 年, Weng 等^[12]又在苯-乙炔燃烧生成富勒烯的产物中, 成功分离并表征出了 C₇₀(C₅H₆), 进一步证实了环戊二烯在富勒烯生长过程中的特殊地位。2016 年, Wu 等^[13]通过燃烧法原位捕获了一系列 C₆₀ 的[4+2]环加成衍生物: C₆₀(C₅H₆)(CH₃)、C₆₀(C₅H₆)(CH₃)₂、C₆₀(C₅H₆)(CH₃)₃ 和 C₆₀(C₅H₆)(CH₃)₄, 并通过 C₁ 取代机理和 C₂ 加成机理解

收稿日期: 2019-04-16

录用日期: 2019-05-20

基金项目: 国家自然科学基金 (21721001, 21827801 和 51572231)

*通信作者: syxie@xmu.edu.cn

释了 $C_{12}H_8$ 、 $C_{15}H_{10}$ 、 $C_{18}H_{10}$ 和 $C_{20}H_{10}$ 的生成路径。然而，在电弧放电合成富勒烯的方法中，有关环戊二烯的捕获还鲜有报道。直到近期，Gao 等^[14]通过在电弧放电中引入活性反应气体 CCl_4 ，成功合成了一例氯原子和六氯代环戊二烯双功能化的富勒烯衍生物 $C_{2v}(2)-C_{78}Cl_6(C_5Cl_6)$ 。随后，Zhong 等^[15]又在同样的条件下合成、表征出了 $C_{2v}(2)-C_{78}Cl_6(C_5Cl_6)$ 的生长中间体 $C_{2v}(2)-C_{78}Cl_6$ ，说明了 6 个氯原子先于 C_5Cl_6 加成到 $C_{2v}(2)-C_{78}$ 的碳笼上。

本文中在氯原子参与的石墨电弧放电实验中原位捕获到了 $C_{60}(C_5Cl_6)$ ，对其进行了质谱、紫外-可见吸收光谱的表征，并利用 X 射线单晶衍射确定了其分子结构。此外，还通过一系列 C_{60} 衍生物的质谱表征，对 C_5 和 $C_{60}(C_5Cl_6)$ 的结构演进路线进行了分析。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

甲苯和二硫化碳 (CS_2) 均为分析纯，购于国药集团药业股份有限公司，均蒸馏后使用；甲醇为色谱纯，德国默克公司生产。

改进的 Kr äschmer–Huff man 电弧放电合成装置，EYELA OSB-2100 旋转蒸发仪，岛津 LC908W-C60 型可循环式高效液相色谱仪，CBM-20A 色谱控制器，LC-6AD 型高效液相色谱泵，SPD-M20A 紫外可见检测器，Bruker HCT 液相质谱仪，Agilent SuperNova X-射线单晶衍射仪，Shimadzu 2550 型紫外可见-近红外吸收光谱仪。

色谱柱：CosmosilBuckyprep [10 mm (i.d.) \times 250 mm]；Cosmosil 5PBB [10 mm (i.d.) \times 250 mm]。

1.2 产物的合成

本实验产物是利用本课题组改进的 Kr äschmer–Huff man 电弧放电法^[6-7]进行合成的。采用 33 V 和 100 A 的直流电源进行供电，反应腔体中氦气和四氯化碳的压力分别为 20.00 和 4.00 kPa，电弧反应可消耗阳极石墨棒（直径 8 mm）而产生含富勒烯、小碳簇等的碳灰，待反应结束后收集生成的碳灰。

1.3 产物的提取与分离

1.3.1 $C_{60}(C_5Cl_6)$ 的提取

将合成得到的碳灰 200 g，用甲苯进行超声提取，砂芯抽滤后收集可溶解的部分。多次进行以上操作，直至滤渣不再溶解为止。将提取液旋蒸浓缩后，用 0.22 μ m 的有机滤膜进行抽滤，收集滤液等待进一步分离。

1.3.2 C₆₀(C₅Cl₆)的分离

本实验采用可循环式高效液相色谱仪来分离目标产物，分离过程中均使用重蒸后的甲苯作流动相，流速设为 4 mL/min，检测波长设为 330 nm。具体的分离过程如图 1 所示，阴影部分表示需要收集的组分。

第一轮分离(图 1-a)采用一根 Cosmosil 5PBB 柱，进样量为每次 3 mL，样品在 30 min 内全部流出。收集保留时间为 6.40~7.20 min 的组分，富集、浓缩后进行下一轮的分离。第二轮分离(图 1-b)采用一根 Cosmosil Buckyprep 柱，进样量为每次 2 mL，收集保留时间为 7.22~8.05 min 的组分，富集、浓缩后进行下一轮的分离。第三轮分离(图 1-c)采用两根串联的 Cosmosil 5PBB 柱，进样量减少为每次 1 mL，收集保留时间为 14.00~15.32 min 的组分，进行最后一轮的分离纯化。最后一轮(图 1-d)通过循环的方式来分离纯化，采用一根 Cosmosil Buckyprep 柱，进样量为每次 1 mL。每一次循环分离，都对主峰前后出现的侧峰进行切割，而将主峰切换到 Buckyprep 柱中进行下一次的循环，经过 5 次循环分离后，收集阴影部分，得到具有较高纯度的 C₆₀(C₅Cl₆)。

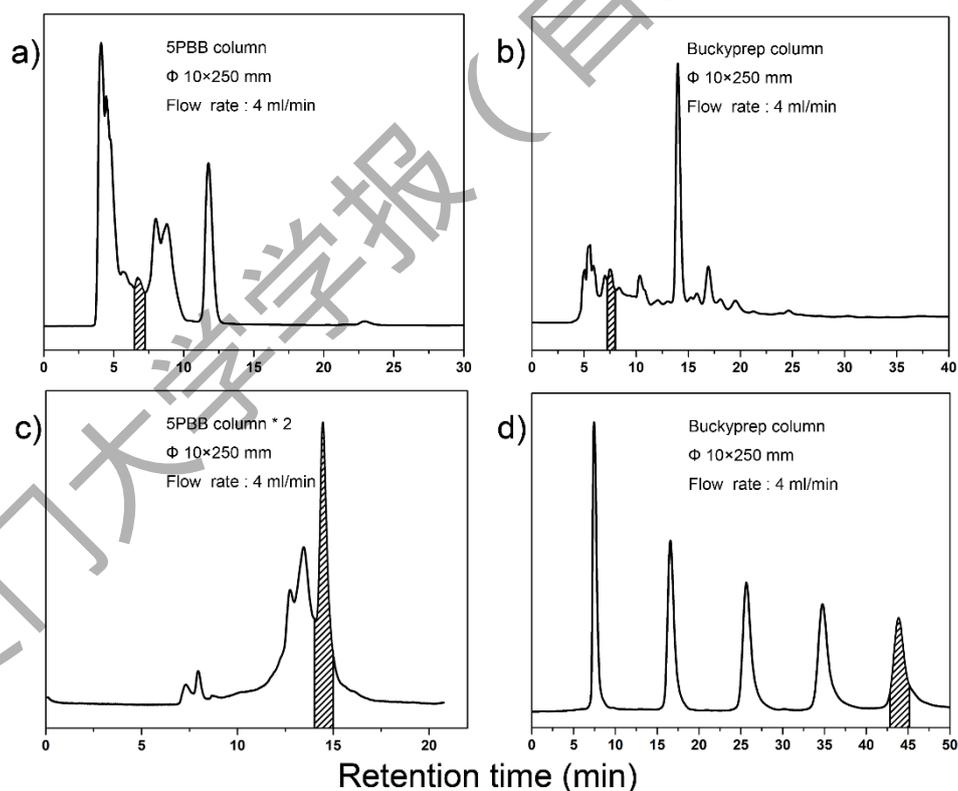


图 1 C₆₀(C₅Cl₆)的高效液相色谱分离过程图

Fig.1 HPLC chromatograms for the separation of C₆₀(C₅Cl₆)

1.4 产物的表征

质谱表征采用 Bruker HCT 液质联用仪，选用大气压化学电离源（APCI），检测模式为负离子模式；色谱流动相流速设为 0.2 mL/min；雾化气体压力：275.80 kPa 干燥气体流速：4 L/min；干燥气体温度：200 °C；APCI 气化温度：250 °C；优化检测离子数：1 000。

紫外-可见吸收光谱表征采用 Shimadzu 2550 型紫外可见-近红外吸收光谱仪，溶解样品的溶剂为重蒸甲苯，测定扫描波长范围为：300~800 nm。

晶体表征采用 Agilent SuperNova 衍射仪于 100 K 温度下测试。该仪器采用镜面单色器单色化的 Cu K α ($\lambda=0.154\ 184\ \text{nm}$) 作为入射光源，以 ω - 2θ 扫描方式收集衍射点。收集得到的衍射数据使用 CrysAlisPro 软件进行还原，结构解析和精修使用 OLEX2 软件中 SHELXT-2016 和 SHELXL-2016 程序。

2 结果与讨论

2.1 C₆₀(C₅Cl₆)的质谱分析

图 2 是 C₆₀(C₅Cl₆)的质谱图，插入部分是分子离子峰的同位素分布图。从图中可以看出，除了质荷比 (m/z) 为 991.8 的质谱峰对应于 C₆₀(C₅Cl₆)的分子量，以及 720.0 的质谱峰对应于 C₆₀ 外，几乎再无其他质谱信号。这说明通过四轮高效液相色谱分离，已经得到具有较高纯度的 C₆₀(C₅Cl₆)。图中出现的 C₆₀ 峰，是由于 C₆₀(C₅Cl₆)在电离源的轰击下，脱掉 C₅Cl₆ 而出现。另外，从插入部分来看，C₆₀(C₅Cl₆)的质谱峰的同位素分布图样及丰度与模拟结果基本一致。

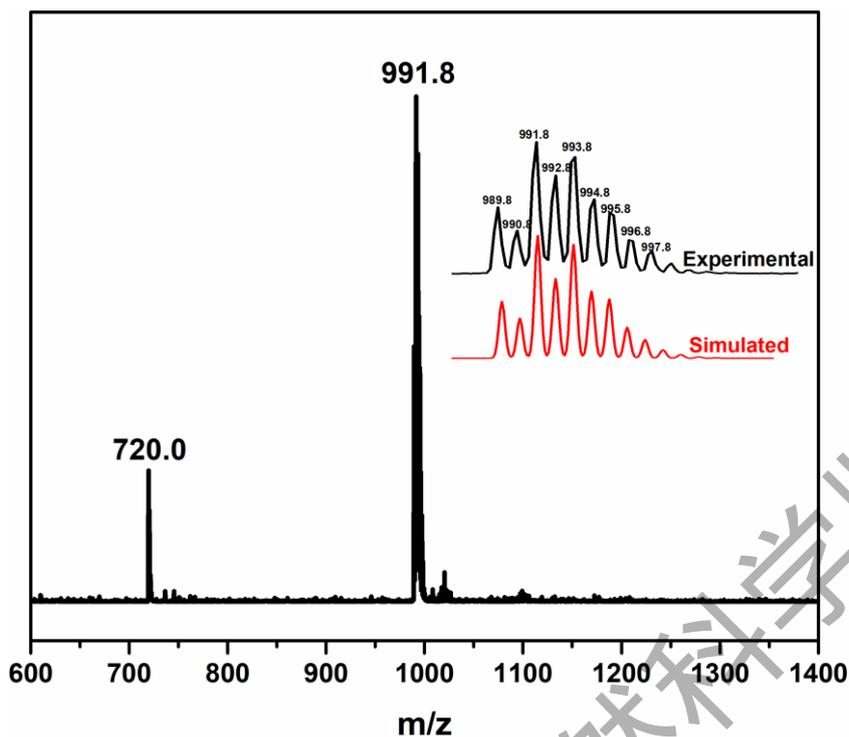


图 2 C₆₀(C₅Cl₆)的质谱图

Fig.2 Mass spectrum of C₆₀(C₅Cl₆)

2.2 C₆₀(C₅Cl₆)的紫外-可见吸收光谱

对纯化后的 C₆₀(C₅Cl₆)进行紫外-可见吸收光谱表征，溶剂为重蒸甲苯。光谱图如图 3 所示，红色部分是放大了 5 倍的谱图。可以看出，C₆₀(C₅Cl₆)的吸收峰主要为 321, 431, 469, 610 和 690 nm，根据高斯软件在 B3LYP/6-31G(d)方法和基组下运用含时密度泛函 (TDDFT) 方法计算的结果可以得到：690 nm 处的出峰可以归属为最高占据轨道 (HOMO) 到最低非占据轨道 (LUMO) 的跃迁；610 nm 处则属于 HOMO-3 和 HOMO-2 到 LUMO 的跃迁以及 HOMO 到 LUMO+1 的跃迁；469 nm 处源于 HOMO-4 到 LUMO 和 LUMO+1 的跃迁以及 HOMO-3 和 HOMO-2 到 LUMO+2 的跃迁；431 nm 处源于 HOMO-4 和 LUMO+2 的跃迁；321 nm 处的归属比较复杂，主要由 HOMO-3 到 LUMO+6 轨道的跃迁贡献。C₆₀(C₅Cl₆)的起始吸收波长为 709 nm，其对应的 HOMO-LUMO 能隙为 1.75 eV。

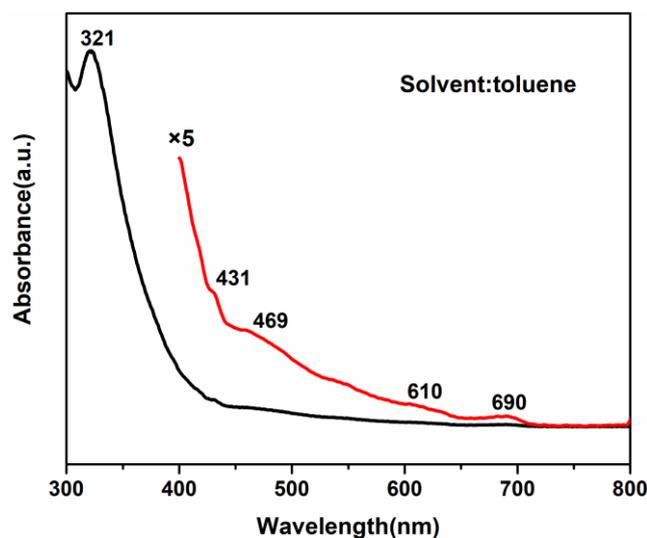


图 3 $C_{60}(C_5Cl_6)$ 的紫外-可见吸收光谱

Fig.3 UV-Vis absorption spectrum of $C_{60}(C_5Cl_6)$

2.3 $C_{60}(C_5Cl_6)$ 的晶体结构分析

将纯化后的 $C_{60}(C_5Cl_6)$ 样品用 0.5 mL CS_2 溶解, 转移到 5 mL 玻璃离心管内, 用封口膜封上管口, 避光静置。大约一周后, CS_2 溶剂挥发, 有黄绿色块状晶体在离心管底部析出。在光学显微镜下选取一颗外形规整的晶体, 进行 X-射线单晶衍射分析, 晶体参数见表 1, 分子结构如图 4 所示。

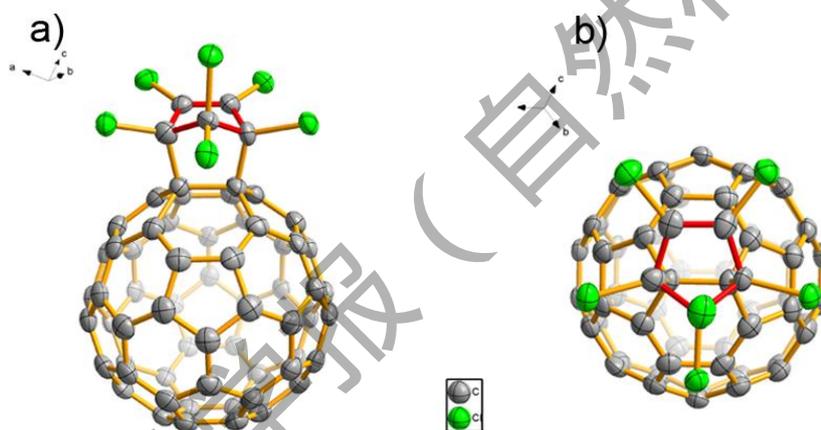
表 1 的晶体参数显示该分子属于三斜晶系, $P-1$ 空间群, 晶胞参数 $a=1.00543\text{ nm}$, $b=1.00982\text{ nm}$, $c=1.94399\text{ nm}$, $\alpha=93.49^\circ$, $\beta=97.14^\circ$, $\gamma=106.39^\circ$ 。为了更好地观察, 图 4 的晶体结构中省略了溶剂分子。从 $C_{60}(C_5Cl_6)$ 的分子结构可以看到, C_5Cl_6 以 [4+2] 环加成的方式加成到 C_{60} 的 [6,6] 键上。其中, C_{60} 骨架上呈 sp^3-sp^3 杂化的 [6,6] 键键长被拉长至 0.1607 nm , 与之相邻的呈 sp^2-sp^3 杂化的 [5,6] 键平均键长为 0.1513 nm , 与之前报道的富勒烯单加成衍生物的情况基本一致^[16-17]。因 C_{60} 具有 I_h 对称性, 30 个 [6,6] 键等同, 所以 $C_{60}(C_5Cl_6)$ 的构型仅此一种, 无同分异构体。

表 1 $C_{60}(C_5Cl_6)$ 的晶体参数

Tab.1 Crystallographic data of $C_{60}(C_5Cl_6)$

晶体参数 (Data CCDC1910027)	$C_{60}(C_5Cl_6)$
晶系	三斜型
空间群	$P-1$
a / nm	1.00543(9)

b / nm	1.009 82(8)
c / nm	1.943 99(14)
$\alpha / (^\circ)$	93.491(6)
$\beta / (^\circ)$	97.144(7)
$\gamma / (^\circ)$	106.390(7)
$V / \text{\AA}^3$	1 869.3(3)
不对称单元的个数 Z	2
密度 $\rho_{\text{calc}} / (\text{g cm}^{-3})$	1.900
衍射点收集	17 571
独立衍射点	6 307
残差因子 $R[\text{所有数据}]$	$R_1 = 0.114 5, wR_2 = 0.212 0$



a) $\text{C}_{60}(\text{C}_5\text{Cl}_6)$ 的侧视图； b) $\text{C}_{60}(\text{C}_5\text{Cl}_6)$ 的俯视图

图 4 $\text{C}_{60}(\text{C}_5\text{Cl}_6)$ 的分子结构图

Fig.4 Molecular structure of $\text{C}_{60}(\text{C}_5\text{Cl}_6)$

2.4 $\text{C}_{60}(\text{C}_5\text{Cl}_6)$ 的结构演进分析

Howard 等^[18]认为，在富勒烯的形成过程中，弯曲的多环芳烃和平面的多环芳烃存在着生长竞争， C_5 环骨架是成功合成富勒烯碳笼的关键单元。在本次实验的碳灰产物中，除了成功分离出 $\text{C}_{60}(\text{C}_5\text{Cl}_6)$ 外，还发现了其他一系列外接小碳簇 C_2 、 C_3 和 C_4 的富勒烯衍生物，它们的质谱峰如图 5 所示。由这些原位捕获到的小碳簇分子，可以推测在富勒烯形成的早期，

石墨通过电弧放电蒸发为高度活泼的小碳簇自由基，从 C_1 依次生长为 C_2 、 C_3 、 C_4 ，直到 5 个碳原子组成环状自由基。 C_5 环很有可能是富勒烯形成路径中的第一个环，对理解富勒烯自下而上的生长机理有着重要的意义。

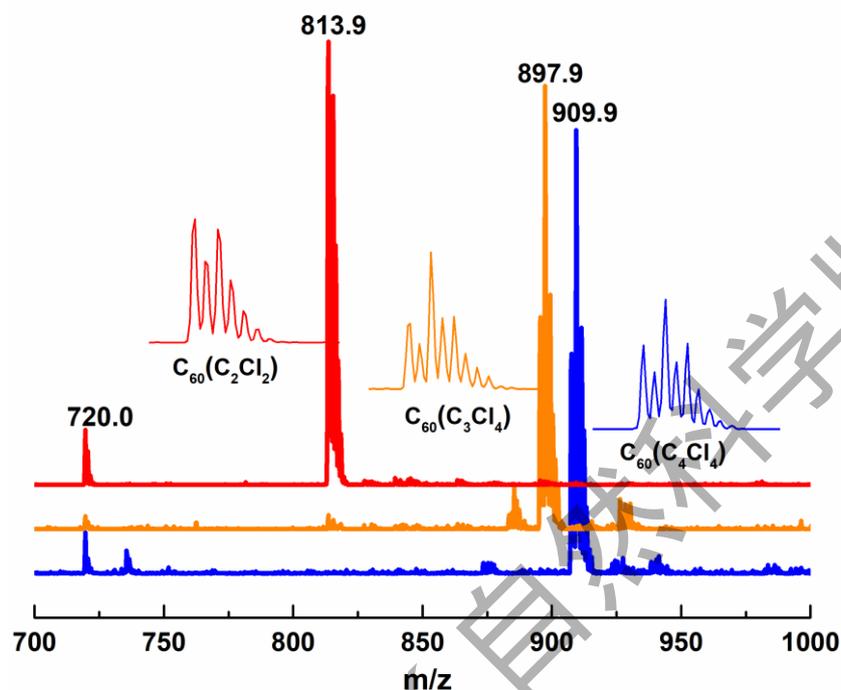


图 5 $C_{60}(C_2Cl_2)$ 、 $C_{60}(C_3Cl_4)$ 和 $C_{60}(C_4Cl_4)$ 的质谱图

Fig.5 Mass spectra of $C_{60}(C_2Cl_2)$, $C_{60}(C_3Cl_4)$ and $C_{60}(C_4Cl_4)$

对于此前报道的 $C_{2v}(2)-C_{78}Cl_6(C_5Cl_6)$ ^[14]，通过理论计算以及中间体 $C_{2v}(2)-C_{78}Cl_6$ ^[15]的成功表征，可以得出 $C_{2v}(2)-C_{78}$ 的裸笼先与 6 个氯原子加成再与六氯代环戊二烯发生 Diels-Alder 环加成反应的结论。而对于本次捕获的 $C_{60}(C_5Cl_6)$ ，对其形成过程作出两种推测：1) 电弧放电使石墨原子化，5 个碳原子形成环状的 C_5 自由基结构， C_5 自由基与 C_{60} 的 [6,6] 键发生 [4+2] 环加成反应，剩余的悬挂自由基最终被 6 个氯原子稳定下来；2) 环状的 C_5 自由基先与氯原子结合，生成六氯代环戊二烯，然后六氯代环戊二烯通过 [4+2] 环加成反应结合在 C_{60} 的 [6,6] 键上。然而，确定 $C_{60}(C_5Cl_6)$ 的确切形成过程还需更多的实验证据。

3 结 论

本文中通过电弧放电法成功合成并分离出了 $C_{60}(C_5Cl_6)$ ，对其进行了质谱、紫外-可见吸收光谱的表征，且通过 X-射线单晶衍射明确了它的分子结构。我们还通过一系列 C_{60} 衍生物

的质谱分析, 对环戊二烯自由基单元的形成进行了演进路线分析。总之, $C_{60}(C_5Cl_6)$ 的原位捕获和结构表征, 为理解富勒烯自下而上的形成机理提供了新的线索。

参考文献:

- [1] MOSTOFIZADEH A, LI Y, SONG B, et al. Synthesis, properties, and applications of low-dimensional carbon-related nanomaterials[J]. *J Nanomater*, 2011, 2011(16): 1-21.
- [2] KROTO H W, HEATH J R, O'BRIEN S C, et al. C_{60} : Buckminsterfullerene[J]. *Nature*, 1985, 318(6042): 162-163.
- [3] GERHARDT P, LOEFFLER S, HOMANN K H, et al. Polyhedral carbon ions in hydrocarbon flames[J]. *Chem Phys Lett*, 1987, 137(4): 306-310.
- [4] HOWARD J B, MCKINNON J T, JOHNSON M E, et al. Production of C_{60} and C_{70} fullerenes in benzene-oxygen flames[J]. *J Phys Chem*, 1992, 96(16): 6657-6662.
- [5] GAO ZY, JIANG WS, SUN D, et al. Synthesis of $C_{3v-#1911}C_{64}H_4$ using a low-pressure benzene/oxygen diffusion flame: Another pathway toward non-IPR fullerenes[J]. *Combust Flame*, 2010, 157(5): 966-969.
- [6] KRÄTSCHMER W, LAMB L D, FOSTIROPOULOS K, et al. Solid C_{60} : a new form of carbon[J]. *Nature*, 1990, 347-354.
- [7] GAO F, XIE SY, HUANG RB, et al. Significant promotional effect of CCl_4 on fullerene yield in the graphite arc-discharge reaction[J]. *Chem Commun*, 2003, (21): 2676-2677.
- [8] CHANG T M, NAIM A, AHMED S N, et al. On the mechanism of fullerene formation. Trapping of some possible intermediates[J]. *J Am Chem Soc*, 1992, 114(19): 7603-7604.
- [9] BAUM T, LOEFFLER S, LOEFFLER P, et al. Fullerene ions and their relation to PAH and soot in low-pressure hydrocarbon flames[J]. *Ber Bunsen-Ges Phys Chem*, 1992, 96(7): 841-857.
- [10] POPE C J, MARR J A, HOWARD J B. Chemistry of fullerenes C_{60} and C_{70} formation in flames[J]. *J Phys Chem*, 1993, 97(42): 11001-11013.
- [11] ROTELLO V M, HOWARD J B, YADAV T, et al. Isolation of fullerene products from flames: structure and synthesis of the C_{60} -cyclopentadiene adduct[J]. *Tetrahedron Lett*, 1993, 34(10): 1561-1562.
- [12] WENG QH, HE Q, SUN D, et al. Separation and characterization of $C_{70}(C_{14}H_{10})$ and $C_{70}(C_5H_6)$ from an acetylene-benzene-oxygen flame[J]. *J Phys Chem C*, 2011, 115(22): 11016-11022.
- [13] WU X Z, YAO Y R, CHEN M M, et al. Formation of curvature subunit of carbon in combustion[J]. *J Am*

Chem Soc, 2016, 138(30): 9629-9633.

[14] GAO CL, ABELLA L, TIAN HR, et al. Double functionalization of a fullerene in drastic arc-discharge conditions: synthesis and formation mechanism of $C_{2v}(2)-C_{78}Cl_6(C_5Cl_6)$ [J]. Carbon, 2018, 129, 286-292.

[15] 钟圆圆,田寒蕊,姚阳榕,等.碳电弧中 $^{24106}C_{78}Cl_6$ 的捕获与结构表征[J].厦门大学学报(自然科学版),2019,58(1):27-33.

[16] RUBIN Y, KHAN S, FREEDBERG D. I, et al. Synthesis and X-ray structure of a Diels-Alder adduct of fullerene C_{60} [J]. J Am Chem Soc, 1993, 115(1): 344-345.

[17] MILLER G P, BRIGGS J, MACK J, et al. Fullerene-acene chemistry: single-crystal X-ray structures for a [60] fullerene-pentacene monoadduct and a cis-bis[60] fullerene adduct of 6,13-diphenylpentacene[J]. Org Lett 2003, 5(22): 4199-4202.

[18] RICHTER H, HOWARD J B. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot- A review of chemical reaction pathways[J]. Prog Energy Combust Sci, 2000, 26 (46): 565-608.

***In-situ* capture and formation of C_5 ring in graphite arc**

SHI Xiangmei, TIAN Hanrui, XIE Fangfang, YAO Yangrong,
ZHANG Meilin, XIE Suyuan*, HUANG Rongbin, ZHENG Lansun

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Five-membered ring is an important building block of fullerenes and the key to form a convex polyhedron carbon cage. The study on the formation of C_5 ring is of significance to understand the bottom-up growth mechanism of fullerenes. In this paper, $C_{60}(C_5Cl_6)$, the [4+2] cycloaddition derivative of C_{60} was captured in situ by introducing chlorine atoms into the arc discharge of graphite. The molecular structure of $C_{60}(C_5Cl_6)$ was characterized using mass spectrum and UV-Vis absorption spectrum. In addition, the structure formation of C_5 ring and $C_{60}(C_5Cl_6)$ was analyzed via mass spectra of a series of C_{60} derivatives.

Keywords: cyclopentadiene; fullerenes; arc discharge; cycloaddition reaction