

# 碳笼烯( $C_{60}$ ) 在 高 分 子 领 域 中 的 研 究 进 展

段晓芳, 郑 莹, 张中岳

( 中 国 石 油 化 工 集 团 公 司 北 京 化 工 研 究 院, 北 京, 100013)

**摘要:**综述了碳笼烯( $C_{60}$ ) 在 高 分 子 领 域 中 的 研 究 进 展, 包 括 碳 笼 烯 的 高 分 子 化、与 聚 合 物 形 成 电 荷 转 移 复 合 物 以 及 作 为 催 化 聚 合 反 应 的 催 化 剂。

**关键词:**碳笼烯( $C_{60}$ ); 高 分 子; 电 荷 转 移 复 合 物; 催 化 剂

## 1 引 言

### 1.1 碳笼烯( $C_{60}$ ) 的发现和命名

1980 年英国 Sussex 大学的微波光谱学家 Kroto 教授通过研究星际云团和红巨星气团光谱中所见长链聚乙炔信号的契机, 巧合地通过美国 Rice 大学的 Curl 与该校的 Smalley 共同合作, 利用 Smalley 所创制的激光气化超声束流仪进行了相应的探索性研究, 1985 年, 以联合装置中的质谱仪进行分析, 首次发现了质谱中存在着一批相应于偶数碳原子的分子的峰, 导致了碳笼烯的  $C_{60}$  类物质的发现<sup>[1]</sup>。

碳笼烯以其特殊的结构与可能的潜在性能在化学界产生了轰动性的影响, 引起了人们广泛的兴趣, 在正式发现后仅十余年, 即 1996 年, Kroto, Smalley 及 Curl 共同获得了当年的诺贝尔奖。瑞典皇家科学院在宣布获奖时的估价正确地表达了人们的这种兴趣与期待<sup>[2]</sup>。

无论是足以代表这类碳原子簇分子的  $C_{60}$  或是以后又出现的纳米管或菜花状碳原子簇, 都是一类全碳分子, 即有人称之为“第三型态”的碳元素的同分异构体。

在发现它的存在后, Kroto, Smalley 等将其命名为 Buckminsterfullerene, 这是因为他们发现建筑学家 Buckminster Fuller 用五边形和六边形构成的薄壳拱形建筑结构能够很巧妙地描述这种笼状或球形碳。Buckminsterfullerene 中的 Buckminsterfuller 或以后简化而成的 Fullerene 中的 Fuller 表征了那种具有特色的深壳拱形结构, “ene”这所谓“烯”并非是说这种原子簇分子是含有不饱和双键碳氢化合物, 而是含蓄地表达了它含有三维  $\pi$  电子共轭体、电子亲和力和还原性。

由于其结构也像足球, 因此也有“Footballene”、“Buckballen”的俗称。

作为中文名词, 则在上述基础上专家们各有所钟。有人音译为“富勒烯”。有人根据 Footballen 以及本身的形象译为“球碳”, 然而单以球来象形又不能表达其薄壳型的结构, 于是也有人建议译作球壳或球壳烯。有的学者认为实质上这是一种笼形的结构, 故应作“碳笼”为宜。台湾学者干脆提出另建新词“芙”的意见。总之仁智各见。李福绵教授与本文作者(张中岳) 则认为对这样一个不易逻辑命名的新物种, 在命名时应贯例尊重首先发现或提出者的首创权, 而且在掌握其精神实质的基础上加以表述, 据此他们认为“碳笼烯”应是较可取的称呼。“碳笼”取其象形的思维, “烯”则与“ene”的字符对应, 一如原文, 尊重了它意图适当定性描述的设想。现此词已被高分子学报采用, 并收入《高

**作者简介:**段晓芳 硕士研究生, 1996 年中国科学技术大学材料科学与工程专业毕业, 并于同年被免试推荐为中国石油化工集团公司北京化工研究院硕士研究生, 师从于张中岳和郑莹两位教授。主要从事茂金属催化剂催化烯烃聚合的研究。

分子辞典》一书中<sup>[3]</sup>,同时也已报请自然科学名词委的化学名词委员会审定。据此,本文采用并推荐“碳笼烯”作为 Fullerene 的正式同义译名。掇以( $C_x$ ) (式中  $x = 28, 34, 60, 70, \dots$ ) 表示其组成的碳原子数。

由于在所有的碳笼烯分子中, $C_{60}$ 的含量最多,对  $C_{60}$ 的研究也最多,因此以下将主要讨论  $C_{60}$ 。

## 1.2 $C_{60}$ 的合成分离

激光蒸发石墨只能得到极微量  $C_{60}$ 。为寻找高产率大量合成  $C_{60}$ 的方法,人们进行了广泛的探索,直到 1990 年德国马普核物理所的 Kraetschmer 等<sup>[4]</sup>用电弧放电装置生产出毫克量的产品,才有了突破性的进展。他们用电弧法在氦气氛中使石墨蒸发,得到的烟炱中含有约 5%~10%的  $C_{60}$ 和  $C_{70}$ 的混合物。烟炱中的  $C_{60}$ 和  $C_{70}$ 可用苯或甲苯提取出来,提取物中主要成分约 80%为  $C_{60}$ ,20%为  $C_{70}$ 。利用重结晶法和液相色谱法提纯可得到纯的  $C_{60}$ 和  $C_{70}$ 。

1991 年,Howard 等<sup>[5]</sup>用苯在氩气和氧气混合气氛中不完全燃烧,得到的烟炱中含有  $C_{60}/C_{70}$ ,产率约 3%。

此外还有人采用萘热裂解法合成了  $C_{60}$ <sup>[6]</sup>,有机化学家们也正尝试采用有机合成法合成  $C_{60}$ 。

## 1.3 $C_{60}$ 的结构和性质

自从  $C_{60}$ 被合成以来,人们对它的结构和物理化学性质进行了深入细致的研究。

$C_{60}$ 的结构研究表明<sup>[7]</sup>, $C_{60}$ 是一个直径为 1nm,由 12 个五元环和 20 个六元环组成的球形 32 面体。它的外形酷似足球,属于 Ih 群,其中六元环的每个碳原子与其它碳原子的双键结合形成类似苯环的结构。由于  $C_{60}$ 呈球形, $C_{60}$ 的  $\sigma$ 键不同于石墨中  $SP^2$  杂化  $\sigma$ 键和金刚石的  $SP^3$  杂化  $\sigma$ 键, $C_{60}$ 为  $SP^{2.28}$  杂化的  $\sigma$ 键(S 成分为 30%,P 成分为 70%),而垂直球面的  $\pi$ 键含 S 成分 10%,P 成分 90%( $S^{0.1}P^{0.9}$ )。在球形  $C_{60}$ 中两个  $\sigma$ 键间夹角为  $106^\circ$ ;  $\sigma$ 键和  $\pi$ 键夹角为  $101.64^\circ$ 。

由于  $C_{60}$ 的共轭离域大  $\pi$ 体系是非平面的,与休克尔体系相比,这种非平面的  $\pi$ 电子结构芳香性较小,因而有一定的反应活性,如可进行氢化<sup>[8]</sup>、卤化<sup>[9]</sup>、氧化<sup>[10]</sup>等各种反应。在此基础上已合成了大量的  $C_{60}$ 衍生物。

由于  $C_{60}$ 分子独特的结构,它具有许多优异的物理性质,如很强的三阶非线性性、掺入其它金属原子则具有超导性、强磁性等等,因此在光、电、磁、药物化学等方面展示出广阔的应用前景。

## 1.4 $C_{60}$ 在分子领域中的应用

随着对  $C_{60}$ 化学反应性研究的进展, $C_{60}$ 在分子领域中的应用也已成为研究工作的热点之一。

$C_{60}$ 及其衍生物在分子领域中的应用主要可分为三个方面。

第一方面主要是  $C_{60}$ 的高分子化,即合成和制备含  $C_{60}$ 的聚合物。研究发现, $C_{60}$ 及其衍生物具有许多奇异的物理化学性质,如电学性质<sup>[11]</sup>、导电性<sup>[12]</sup>、光化学性质<sup>[13]</sup>、以及磁性<sup>[14]</sup>等。但由于  $C_{60}$ 的加工性能差,因此很难被加工成器件而使它的应用大大受到了限制。为了克服这个问题,人们尝试将  $C_{60}$ 的优异的物理化学性质和高分子良好的加工性能结合起来,因此合成了大量的各式各样的含  $C_{60}$ 的聚合物。 $C_{60}$ 高分子化的主要目的是把它的优异的物理化学性质和高分子的加工性结合起来,达到  $C_{60}$ 应用化的目的。如果能把这两方面很好地结合起来, $C_{60}$ 的工业应用前景是很可观的。因此研究  $C_{60}$ 的高分子化就具有非常重要的意义,这也是它成为人们研究热点的主要原因。

第二方面主要是  $C_{60}$ 与聚合物形成电荷转移复合物。 $C_{60}$ 的电子亲和能和电离能分别为 2.65eV 和 7.61eV,故  $C_{60}$ 既可以作为受电子体得到电子,又可以作为给电子体给予电子,因此  $C_{60}$ 可以与含吸电子或给电子体的聚合物发生电荷转移现象,形成电荷转移复合物。对  $C_{60}$ 电荷转移复合物的结构与物理性能关系、分子间相互作用等的研究,将会给有机导体和超导体研究带来新的活力,具有

开发前景。

C<sub>60</sub> 及其衍生物在分子领域中的第三方面应用是以它们为催化剂的组成部分,催化聚合反应进行,产生聚合物。目前也有许多人正在从事这方面的研究。据第二届国际碳笼烯科学与技术多学科会议来看<sup>[15]</sup>,以碳笼烯为基础的催化剂将可能显示良好的工业应用前景。由于这些催化体系往往具有与常规体系不同的催化特点,因此这方面的研究也已引起了越来越多人的兴趣。

## 2 C<sub>60</sub> 的高分子化

按照聚合物的组成不同,可分为两种类型的聚合物。第一种为聚碳笼烯,即由碳笼烯分子共价连接的全碳聚合物。第二种为含 C<sub>60</sub> 的聚合物。

### 2.1 聚碳笼烯

Rao<sup>[16]</sup>等首先报道了通过用可见或紫外光辐射无氧的面心立方 C<sub>60</sub> 膜,膜中的 C<sub>60</sub> 分子交联得到齐聚物/高聚物。激光解吸质谱测试表明,这些聚合物至少含 21 个 C<sub>60</sub> 单元。聚合物薄膜还用电子镜、热和谱图方法加以表征<sup>[17~20]</sup>。他们提出的反应机理是通过 C<sub>60</sub> 的三重激发态[2+2]环加成。理论计算<sup>[21]</sup>也支持了两个相邻 C<sub>60</sub> 分子的交联过程包括[2+2]环加成的反应机理。

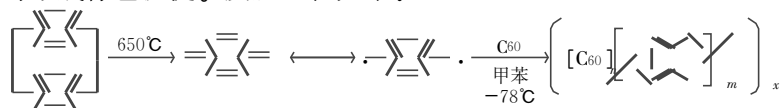
随后,Sun<sup>[22]</sup>等用 C<sub>60</sub> 在甲苯-乙腈混合溶剂中,通过光化学反应得到了一种合成高分子聚碳笼烯的更好方法。准弹性光散射质子相关谱分析表明,产物都是高分子量聚合物。他们认为聚合机理与上相似,但是产物可能有不同的特点。在溶液中,它可能不要求相邻碳笼烯分子的平行双键排布相同,碳笼烯分子可自由移动,因此可以从不同角度进行光辐射。因此,容易得到高分子量的聚碳笼烯,得到的聚合物可能是无规的。

### 2.2 含 C<sub>60</sub> 的聚合物

按照 C<sub>60</sub> 在聚合物中的位置和聚合物形状不同,又可分为以下几种类型。

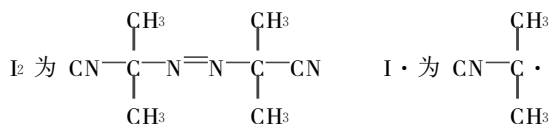
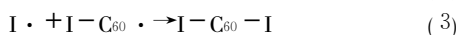
2.2.1 主链上含 C<sub>60</sub> 的聚合物 这种聚合物 C<sub>60</sub> 位于聚合物主链中,故可称为主链型 C<sub>60</sub> 聚合物 (C<sub>60</sub> "in-chain" polymer), 又有人称之为“珠链聚合物”(PNP, Pearl Necklace Polymer)。按照合成途径的不同,又可分为两种情况:(1) C<sub>60</sub> 与其它单体共聚合,产生 C<sub>60</sub> 共聚物;(2) C<sub>60</sub> 与聚合物反应。

2.2.1.1 C<sub>60</sub> 共聚物 Loy<sup>[23]</sup>等利用高温(650℃)在 100Pa 的真空度下分解对位环芳,产生双苄基自由基,将此气相自由基通入溶有 C<sub>60</sub> 的甲苯溶液(-78℃),溶液的颜色立即由紫色变为橄榄绿色。当温度升至室温时形成棕色沉淀。反应过程如下:

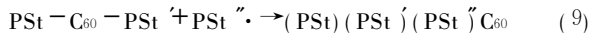
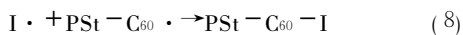
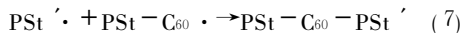
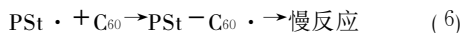


TGA 分析表明,产物是交联的,不溶于常用溶剂,而且产物对空气不稳定。

Cao 等<sup>[24]</sup>用偶氮二异丁氰(AIBN)引发了 C<sub>60</sub> 和苯乙烯(以下简称为 St, 聚合物简称为 PSt) 的自由基共聚。从 UV-Vis 谱他们推测 C<sub>60</sub> 连在聚合物链中。然后,他们详细研究了共聚机理<sup>[25]</sup>,认为在只有 C<sub>60</sub> 和 AIBN 时,发生如下反应:



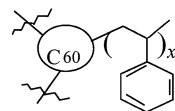
当加入苯乙烯后,可能发生如下反应:



在  $C_{60}$  存在下,  $C_{60}$  与苯乙烯争夺自由基。由体系最早发生颜色变化可认为  $C_{60}$  与  $I \cdot$  反应比苯乙烯快, 因此苯乙烯只有在大量  $C_{60}$  消耗完后才能争夺  $I \cdot$ 。由于  $C_{60}$  自由基比较稳定, 反应速率慢, 因此当  $C_{60}$  含量高时, 聚合速率慢, 聚合产率低。所得的  $C_{60}$ -苯乙烯共聚物荧光强度比  $C_{60}$  强  $10 \sim 20$  倍且蓝移, 可能是由于产物的对称性受到破坏而引起的。

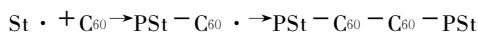
同时期, Bunker 等<sup>[26]</sup>以过氧化苯甲酰(BPO)为引发剂, 引发  $C_{60}$  与苯乙烯自由基共聚, 得到无规共聚物, 它易溶于常用溶剂。他们提出可能的聚合物结构式为:

Camp 等<sup>[27]</sup>以 AIBN 为引发剂, 在邻二氯苯中引发  $C_{60}$  和甲基丙烯酸甲酯(MMA)或 St 共聚, 得到  $C_{60}$ -MMA 和  $C_{60}$ -St 共聚物。他们发现所有 PMMA 样品和 1%  $C_{60}$ PSSt 样品完全可溶于 THF 中, 但 5% 和 10%  $C_{60}$ PSSt 样品只

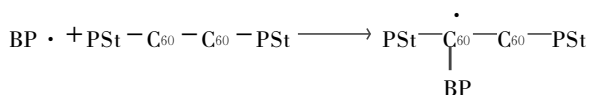


部分可溶。DSC 测试表明, 对 1%  $C_{60}$ PSSt 样品, 只有一个  $T_g$  值, 且随  $C_{60}$  量增加,  $T_g$  值升高。他们认为聚合物是通过多个引发自由基与  $C_{60}$  加成产生的, 多个齐聚链连接在  $C_{60}$  上。由于烷基自由基加成到  $C_{60}$  上的速率常数比 MMA 聚合速率常数大, 因此聚合过程中,  $C_{60}$  反应开始消耗掉, 自由基加成产生的  $C_{60}$  衍生物与更多的自由基反应, 产生多取代的  $C_{60}$ , 并且只有当  $C_{60}$  被高度取代而加成速率减慢时才会产生长的 PMMA 链。终止主要通过两个  $C_{60}$  自由基偶合发生, 因此聚合过程中,  $C_{60}$  自由基浓度比单体浓度和其它自由基浓度高得多。

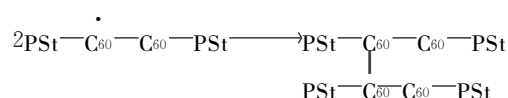
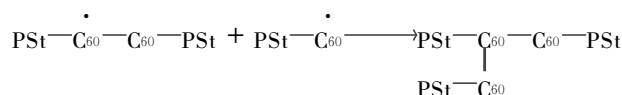
Sun 等<sup>[28]</sup>用 BPO 作引发剂, 在邻二氯苯中引发了  $C_{60}$ -苯乙烯的自由基共聚, 其中  $C_{60}$  含量可达 50% (wt)。并用  $^1H-NMR$ ,  $^{13}C-NMR$ , FT-IR 等方法进行了结构测试和表征。结果表明,  $C_{60}$  与苯乙烯可在不同条件下共聚, 而且  $C_{60}$  分子化学键合于聚合物链中。在聚合中, 由于  $C_{60}$  自由基相对稳定, 它的增长速率很慢, 因而它具有阻聚效应, 引起链终止。如下所示:



这种功能化的  $C_{60}$  笼也可能争夺引发自由基, 如下式所示:



因此可得到链上含多于两个  $C_{60}$  笼的共聚物, 如下式所示:

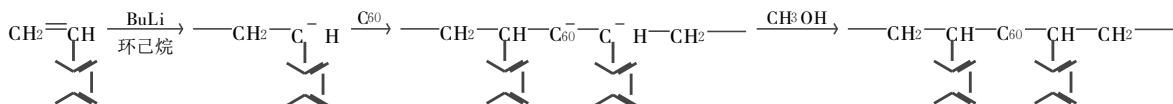


聚合物产物都有一部分不溶于氯仿, 不溶部分  $C_{60}$  含量较高。当  $C_{60}$  含量高达 14% 时, 不溶于氯仿的聚合物也不溶于二甲基亚砷。不同的聚合物,  $C_{60}$  和不同大小的 PSSt 臂排布不同。DSC 测试表明,  $C_{60}$  和 St 共聚物在  $30^\circ C \sim 280^\circ C$  之间无玻璃化转变, 而在同样条件下得到的纯 PSSt  $T_g$  为  $80^\circ C \sim 100^\circ C$ 。

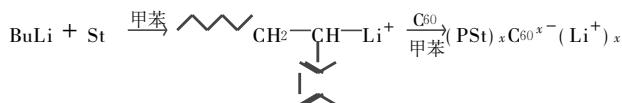
2.2.1.2 C<sub>60</sub>与聚合物反应 Samulski 等<sup>[29]</sup>首次报道了将 C<sub>60</sub>与 PS<sub>t</sub> 负离子反应合成主链上含 C<sub>60</sub>的聚合物的新方法,所得聚合物称之为 Flagellenes。

Wignall 等<sup>[30]</sup>又通过将 C<sub>60</sub>与 PS<sub>t</sub> 负离子反应,得到了一个或多个 PS<sub>t</sub> 取代的 C<sub>60</sub>,可用分子式 C<sub>60</sub>(PS<sub>t</sub>)<sub>f</sub>, 1 ≤ f ≤ 5 来表示。并用 GPC 和小角中子散射(SANS, small-angle neutron scattering)方法加以表征,发现当 C<sub>60</sub>与 PS<sub>t</sub> 的摩尔比不同时, C<sub>60</sub>上连接的 PS<sub>t</sub> 数不同。

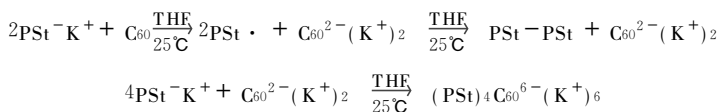
汪长春等<sup>[31,32]</sup>也成功地通过 C<sub>60</sub>与高分子量的 PS<sub>t</sub> 阴离子活性种反应,生成一种 C<sub>60</sub>化学键连于主链上的 PS<sub>t</sub>, C<sub>60</sub>位于 PS<sub>t</sub> 主链的中间。其溶解行为和 PS<sub>t</sub> 相似,易溶于 THF、甲苯、氯仿等常规溶剂中。他们将 C<sub>60</sub>与过量活性阴离子种反应,发现产物主要是二取代的。这可能是由于 PS<sub>t</sub> 链的负电荷和(或) PS<sub>t</sub> 分子链的空间位阻引起的。所产生的材料具有好的光导性,随着 C<sub>60</sub>含量增加,光导性增加。反应过程如下:



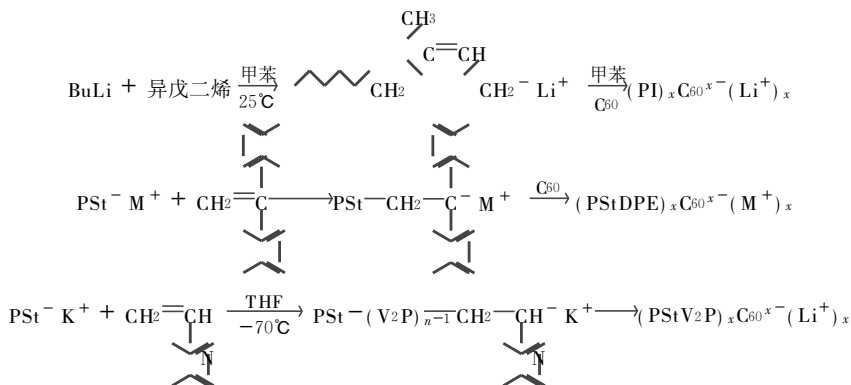
Ederle 等<sup>[33]</sup>详细研究了在极性和非极性溶剂中,连接阴离子的聚合物链到 C<sub>60</sub>笼上的实验。在非极性溶剂如甲苯中, C<sub>60</sub>可溶,因此可最多连接 6 个聚合物链到 C<sub>60</sub>笼上,反应过程如下:



而在极性溶剂如 THF 中, C<sub>60</sub>不溶,最多可连接 4 个聚合链到 C<sub>60</sub>笼上,反应过程如下:



通过控制 PS<sub>t</sub> 和 C<sub>60</sub>的摩尔比,可以控制连接在 C<sub>60</sub>上的聚合链数。另一种控制聚合物链连接数的方法就是降低聚合物链末端碳负离子对双键的反应性,例如采用聚异戊二烯、含有二苯基乙烯基末端的 PS<sub>t</sub> 或含 2-乙烯基吡啶末端的 PS<sub>t</sub> 活性链与 C<sub>60</sub>反应,如下所示:

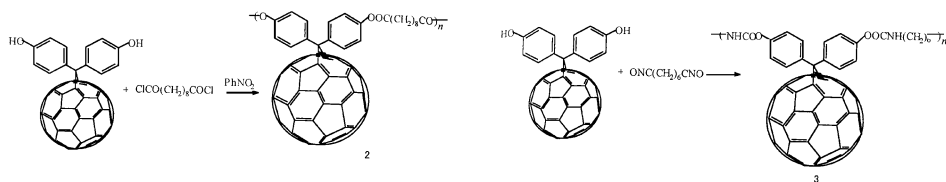


采用不同末端基的 PS<sub>t</sub> 链,连接在 C<sub>60</sub>笼上的聚合链数目也不同。通过这两种方法,可以成功地控制 C<sub>60</sub>连接的聚合链数。

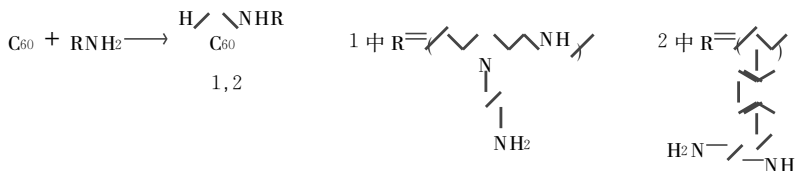
2.2.2 侧基 C<sub>60</sub>聚合物 这种聚合物 C<sub>60</sub>位于聚合物链的侧基上,故可称为侧基型 C<sub>60</sub>聚合物(C<sub>60</sub>

"on-chain" polymer), 也有人称之为"手镯型"聚合物(CBP, Charm Bracelet Polymer)。按照合成途径不同, 又可分为两种情况: (1) 在  $C_{60}$  表面引入可以聚合的基团, 使之成为带有  $C_{60}$  功能基的可聚合单体, 再进行聚合; (2)  $C_{60}$  与聚合物反应。

2.2.2.1 功能性单体聚合 Shi 等<sup>[34]</sup>通过将含  $C_{60}$  的二苯酚基化合物与二酞氯化物或二异氰酸酯化合物进行聚合得到  $C_{60}$  侧链挂接的手镯状聚酯和聚氨酯。从 UV-Vis 和环电流法测试表明所得聚合物仍然保留了  $C_{60}$  的电子结构特征。反应过程如下:

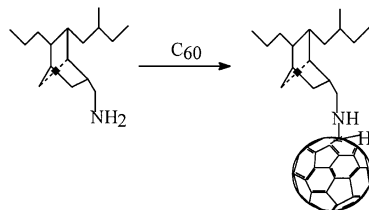
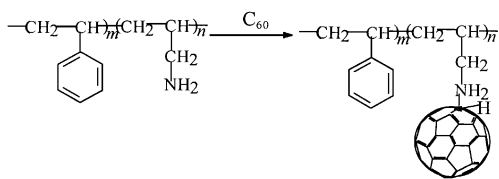


2.2.2.2  $C_{60}$  与聚合物反应 Geckeler 等<sup>[35]</sup>利用  $C_{60}$  易于发生胺化亲核加成的性质, 在常温下于甲苯溶剂中使  $C_{60}$  分别与聚乙烯亚胺 (1)、聚[4-(2-氨基亚胺) 甲基苯乙烯] (2) 反应制得了胺基化的侧链型  $C_{60}$  聚合物。前者的产物不溶于甲苯; 后者的产物能溶于二硫化碳、甲苯。反应过程如下:



Patil 等<sup>[36]</sup>将  $C_{60}$  和胺化的乙丙三元共聚物反应, 将  $C_{60}$  引入侧链。反应机理认为是胺基对  $C_{60}$  上不饱和双键加成, 胺基上的一个氢原子直接加成到  $C_{60}$  上面。产物能溶于常用溶剂。通过调节两个组份的摩尔比, 可以控制  $C_{60}$  连接的乙丙三元共聚胺化物的数目。反应过程如下所示:

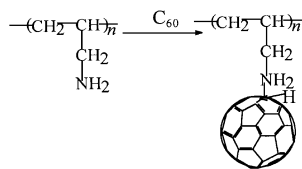
李福绵等<sup>[37]</sup>也利用  $C_{60}$  易于与胺发生亲核反应的性质, 将  $C_{60}$  与苯乙烯-烯丙基胺共聚物进行反应, 得到含  $C_{60}$  侧基的聚合物, 并用 GPC、FT-IR、TGA 等方法进行了表征, 表明  $C_{60}$  与共聚物经化学键合形成了均一的体系。反应过程如下:

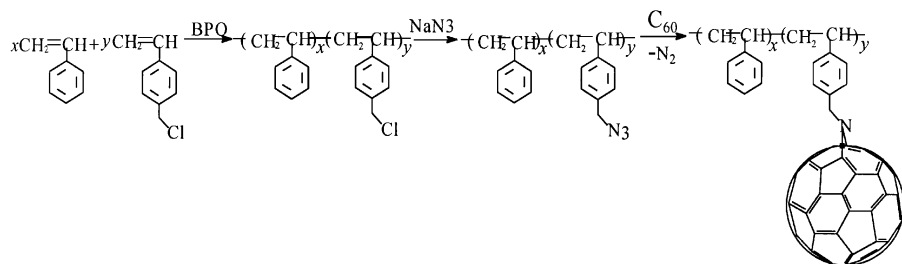


其后李福绵等<sup>[38]</sup>又合成了  $C_{60}$  与聚烯丙基胺反应得到的聚合物, 并对所得聚合物进行了荧光测定。结果表明, 虽然反应前聚烯丙基胺和  $C_{60}$  在室温下均难以观测到荧光现象,

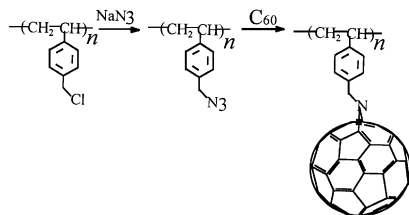
但它们的加合物则观测到了荧光发射。反应过程如下:

Hawker 等<sup>[39]</sup>通过  $C_{60}$  与部分叠氮基取代的聚苯乙烯进行环加成反应得到褐色的侧链上含  $C_{60}$  的聚苯乙烯。该产物能溶于氯仿、THF 等溶剂中。叠氮基取代的聚苯乙烯易于合成, 通过调节两种苯乙烯单体的比例, 可以控制  $C_{60}$  的加入量。产物不交联, 并保持了  $C_{60}$  的电子特性和聚苯乙烯的溶解和加工性。反应过程如下所示:

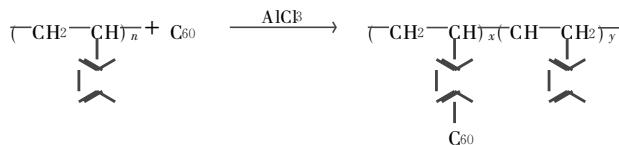




汪长春等<sup>[40]</sup>也利用  $\text{C}_{60}$  与含叠氮基侧基的聚苯乙烯反应, 得到侧基上含有单取代  $\text{C}_{60}$  的聚苯乙烯, 并用 UV-Vis、DSC、GPC、IR、TGA、DTA 等方法对产物进行了详细的表征, 证实  $\text{C}_{60}$  确实以化学键形式连接到聚苯乙烯侧链上。反应过程如下:



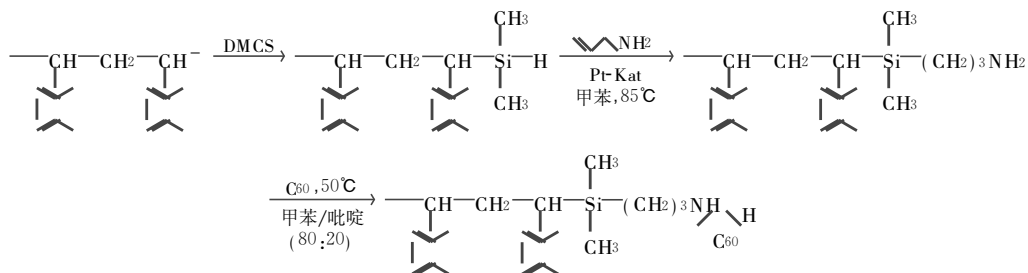
Liu 等<sup>[41]</sup>用  $\text{AlCl}_3$  为催化剂, 催化  $\text{C}_{60}$  与聚苯乙烯发生 Friedel-Crafts 反应, 得到部分  $\text{C}_{60}$  取代的聚苯乙烯, 荧光测试表明这种聚合物与  $\text{C}_{60}$ -苯乙烯自由基共聚物荧光谱图非常相似。反应过程如下:



得到的聚合物溶解性与样品历史有关。刚合成的聚合物可溶于氯仿, 但是当溶剂完全除掉以后所得的样品不溶, 因此可推测发生了交联, DSC 测试表明产物没有玻璃化转变, 因此也可以证明这一点。

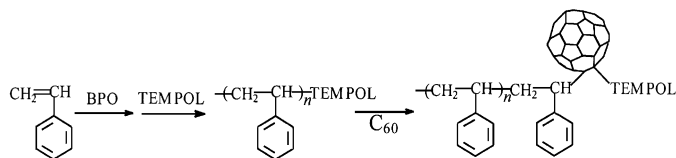
2.2.3 封端基  $\text{C}_{60}$  聚合物 这种聚合物  $\text{C}_{60}$  位于聚合链的末端, 故可称为封端基  $\text{C}_{60}$  聚合物 ("end-capped" polymer)。

Weis 等<sup>[42]</sup>通过将过量  $\text{C}_{60}$  与含氨基端基的聚苯乙烯 ( $\text{PSt}-\text{NH}_2$ ) 反应, 得到了含  $\text{C}_{60}$  端基的聚合物。由于  $\text{C}_{60}$  过量, 因此  $\text{C}_{60}$  是单取代的, 得到的聚合物可形成均匀、透明的薄膜而没有相分离现象, 同时观察到的导电性增加。反应过程如下:

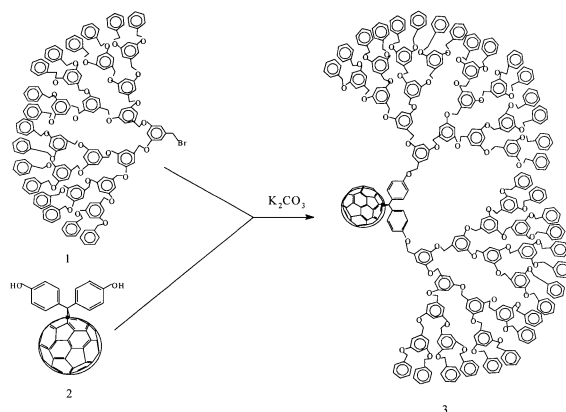


汪长春等<sup>[43]</sup>用活性自由基聚合得到的 4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶基 (TEMPO, 4-hydroxy-

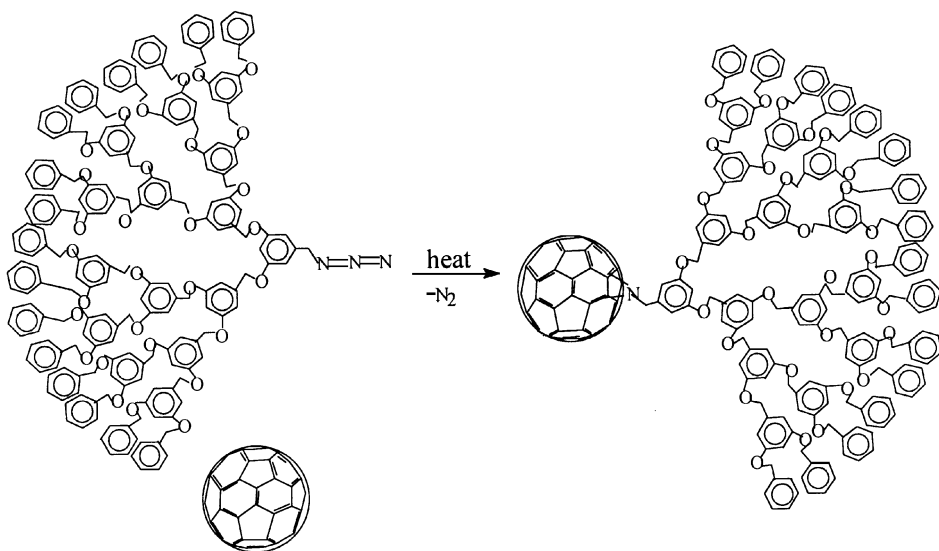
2, 2, 6, 6-tetramethyl-piperdiny) 终止的聚苯乙烯与  $C_{60}$  反应, 得到含  $C_{60}$  端基的聚苯乙烯, 产物可溶于许多溶剂, 如 THF、甲苯、氯仿等等。UV、GPC 和 DSC 测试表明  $C_{60}$  是单取代的。产物还具有很好的光导性, 随着嵌入  $C_{60}$  量的增加, 光导性增加。反应过程如下:



2.2.4 树枝状聚合物 Wooley 等<sup>[44]</sup>在  $K_2CO_3$  存在下, 将二苯酚基功能化的  $C_{60}$  与树枝状聚醚的苄基溴化物(1) ( $M_w = 3355$ ) 的官能团反应, 制得了第一个可溶性的  $C_{60}$  树枝状聚合物。结果表明树枝状大大地增强了溶解度, 在原子簇周围提供一个相对于线性聚合物更紧凑的绝缘层, 并仍然保持了  $C_{60}$  的球形结构。反应过程如下:



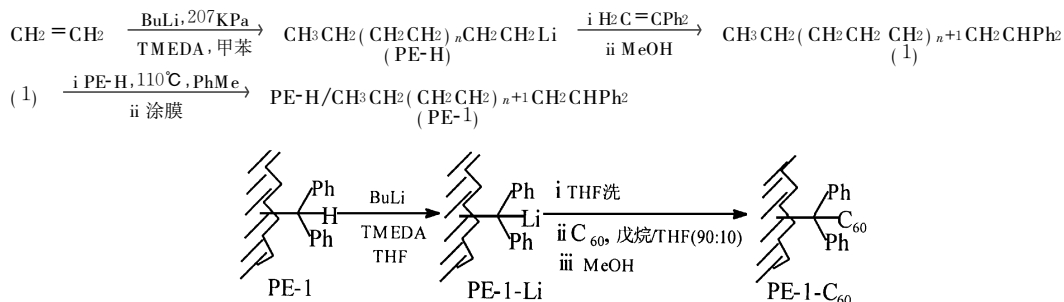
1993 年, 在此基础上, 他们又通过<sup>[45]</sup> $C_{60}$  与叠氮基化合物的环加成反应制得另一种  $C_{60}$  树枝状聚合物。反应过程如下:



通过分析表明, 产物主要是单加成产物, 所得产物比  $C_{60}$  易溶于许多有机溶剂。  $T_g$  比未与  $C_{60}$  反应前的树枝状聚合物高。通过控制叠氮化聚合物的数量, 发现产物主要是单加成或双加成产物, 很

少或几乎没有更高次加成产物。他们认为主要是由于双加成后,  $C_{60}$  笼周围的空间位阻引起的。

2.2.5 C<sub>60</sub>在聚合物载体表面的共价键合 1993年, Bergbreiter等<sup>[46]</sup>首次将亲核性的C<sub>60</sub>分子接枝到预先锂化的含二苯基甲基的聚乙烯表面。实验表明, 由于二苯基甲基的空间位阻及聚乙烯的表面熵制约, 有效地阻止C<sub>60</sub>多取代的发生。反应过程如下:



Guhr 等<sup>[47]</sup>报道了在高分子载体上的可逆性共价键合。他们利用 C<sub>60</sub> 易于发生 Diels-Alder 环加成反应的性质,将 Merrifield's 缩氨酸树脂溶于甲苯,在 -20℃ 下与过量的亚环戊二烯基钠反应得到灰褐色固体,然后室温下该产物与 C<sub>60</sub> 反应得到聚合物。

2.2.6  $C_{60}$ 与聚合物共混 由于 $C_{60}$ 本身具有特殊的物理性质,而且 $C_{60}$ 既能得到电子,又能失去电子,因此将 $C_{60}$ 与聚合物共混可以得到具有特殊性能的聚合物体系,因此也有不少人这方面的研究感兴趣。

Wang<sup>[48]</sup>将 C<sub>60</sub>/C<sub>70</sub> 混合物掺入到发光高分子材料聚乙烯咔唑及苯甲基聚硅烷中,用光进行激发时观察到明显的光电导现象,其光电导性可与某些最好的无机光电导体相媲美。

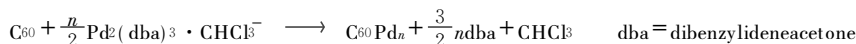
Lee 等<sup>[49]</sup>报道了聚[2-甲氧基-5-(2'-乙基己氧基)-P-亚苯基亚乙烯]/C<sub>60</sub>及[聚(3-烷基噻吩)]/C<sub>60</sub>混合物的瞬态光电导特性。结果表明电荷载流子的光生量子效率和载流子的寿命随着 C<sub>60</sub> 浓度增加而增加,具有明显的光电导现象。

Wei 等<sup>[50]</sup>将 C<sub>60</sub>/C<sub>70</sub> 掺杂到聚苯胺中,发现 C<sub>60</sub>/C<sub>70</sub> 对导电性影响很大。但用 C<sub>60</sub>/C<sub>70</sub> 掺杂的薄膜导电性比用质子酸、碘或三氯化铁掺杂的聚苯胺要低,这可能是由于 C<sub>60</sub>/C<sub>70</sub> 分子体积较大,从而导致聚合物骨架的非平面性与共轭性的扭曲,并增加了链间距,阻碍了链内及链间的电荷转移进程。但随着 C<sub>60</sub>/C<sub>70</sub> 在薄膜中的摩尔含量增加,薄膜导电性增大。

Kost 等<sup>[51]</sup>报道了 C<sub>60</sub>与 PMMA 的掺杂过程。由于 C<sub>60</sub>具有明显的光学反饱和吸收现象,因此这种掺杂物可成为一种很有前途的光学限幅材料。

Lin 等<sup>[52]</sup>将 C<sub>60</sub> 与聚苯乙烯进行了共混。由于 C<sub>60</sub> 具有光学非线性吸收特点, 因此共混物具有光学双稳态行为。

2.2.7 C<sub>60</sub>有机金属聚合物 1992年,日本的 Nagashima 等<sup>[53]</sup>报道了首例 C<sub>60</sub>的有机金属聚合物 C<sub>60</sub>Pd<sub>n</sub>的合成,其合成反应式如下:



$C_{60}Pd_n$  为一黑色固体, 在空气中可稳定存在。改变  $C_{60}$  和  $Pd_2(dba)_3CHCl_3$  的比例, 可得到不同  $n$  值的  $C_{60}Pd_n$ 。 $C_{60}Pd_{2-3}$  也可通过  $C_{60}Pd$  在甲苯中加热回流而得。当  $n > 3$  时,  $C_{60}Pd_n$  中存在着两种 Pd 原子, 一种和  $C_{60}$  键合, 另一种吸附在  $C_{60}Pd_3$  的表面, 后一种 Pd 原子可以催化烯烃和炔烃加氢反应的进行。实验表明<sup>[54]</sup>,  $C_{60}Pd_6$  可在常温常压下催化二苯乙炔的氢化反应, 而  $C_{60}Pd_3$  则无催化活性。

1994年, Nagashima等<sup>[55]</sup>又报道了类似的有机金属聚合物  $C_{60}Pt_n$  的合成, 并发现它具有类似的催化性能。

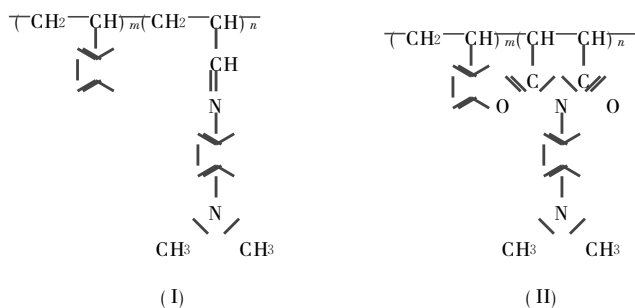
### 3 $C_{60}$ 与高分子形成电荷转移复合物

由于  $C_{60}$  的电子亲和能和电离能分别为 2.65 eV 和 7.61 eV, 因此  $C_{60}$  既是一个强的受电子体, 又是一个强的给电子体, 与含有给电子体或受电子体的聚合物之间就会存在电荷转移现象, 形成电荷转移复合物。对它们之间相互作用的研究, 对探索  $C_{60}$  与聚合物作用形成特殊的光电性能的原理会起到重要的作用, 也将给有机导体和超导体的研究带来新的活力, 因此具有很重要的意义。

根据聚合物的给电子性和受电子性的不同, 又可分为两种: (1)  $C_{60}$  与含给电子体的聚合物形成电荷转移复合物; (2)  $C_{60}$  与含受电子体的聚合物形成电荷转移复合物。

#### 3.1 $C_{60}$ 与含给电子体的聚合物形成电荷转移复合物

李福绵等<sup>[56]</sup>报道了  $C_{60}$  与侧链含有给电子基团的两种聚苯乙烯共聚物在光诱导下发生电荷转移现象。两种苯乙烯共聚物的结构如下:



用荧光测试表明  $C_{60}$  可以作为猝灭剂猝灭共聚物 (I) 及 (II) 的荧光, 并且发现  $C_{60}$  与 (I) 在基态下没有形成电荷转移复合物, 而是在紫外光激发下产生了电荷转移现象, 与 (II) 则形成了基态复合物。

随后他们<sup>[57]</sup>又研究了  $C_{60}$  与对-*N,N*-二甲氨基苯乙烯聚合物的电荷转移现象, 荧光测试表明它们之间既形成了基态复合物, 又形成了激基复合物。

#### 3.2 $C_{60}$ 与含受电子体的聚合物形成电荷转移复合物

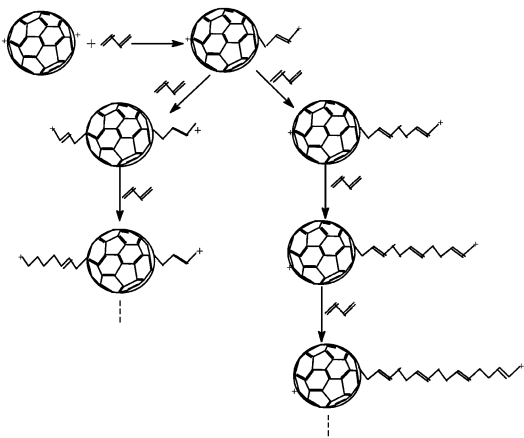
李福绵等<sup>[58]</sup>首次报道了含受电子体的聚[*N*-(4-氰基苯基) 丙烯酰胺]P(CPAA) 与  $C_{60}$  之间的电荷转移现象。荧光光谱表明它们之间不仅生成了激基复合物, 而且生成了基态复合物。

### 4 $C_{60}$ 及其衍生物为催化剂组份

$C_{60}$  及其衍生物为催化剂组份的研究目前也已进行了很多。在有机化学方面, 对它的催化性能的研究进行得较为广泛。例如,  $C_{60}$  的金属配合物可以催化烯烃和炔烃的加氢反应<sup>[54]</sup>、烯烃硅氢反应<sup>[59,60]</sup>、氢氧互换反应<sup>[61]</sup>等多种反应。在这种催化体系中, 由于  $C_{60}$  是一种弱的  $\pi$  电子给予体, 与一般烯烃相比, 它具有独特的球形  $\pi$  电子结构, 而且体积庞大, 配体的电子给予性与受性可影响金属活性中心的局部电荷密度, 而庞大的配体则象一种刚性骨架, 可预先决定底物分子的配位方向和结合方向, 从而决定产物的选择性。因此,  $C_{60}$  催化体系表现出独特的催化特性。

以  $C_{60}$  为组份的催化剂在催化聚合反应方面的研究也开始崭露头角, 并很快成为人们研究的热点。

Wang 等<sup>[62]</sup>首先报道了以  $C_{60}^{2+}$  为引发剂, 引发 1, 3-丁二烯的气相聚合, 并提出反应机理可能如下:



他们提出反应是受静电学控制的, 即  $C_{60}$  的两个正电荷之间库仑排斥力控制。引发丁二烯与  $C_{60}^{2+}$  加成, 形成 C—C 键, 同时,  $C_{60}$  上的两个正电荷之一转移到远离  $C_{60}$  表面四个碳原子的丁二烯端基碳原子上。当更多的丁二烯加成时, 两个正电荷之间的库仑斥力作用进一步减弱。由于丁二烯单体可以通过往两边增长, 或往一边增长, 因此  $C_{60}$  可能成为聚合物的侧基或嵌入聚合物链中。

陈滇宝等<sup>[63]</sup>首次报道了以  $C_{60}/C_{70}$  为载体的钕系催化剂可以催化丁二烯进行聚合。发现在聚合体系中, 随着  $C_{60}/C_{70}$  及其衍生物用量的增加, 催化活

性迅速提高。在  $0^{\circ}\text{C} \sim 70^{\circ}\text{C}$  聚合温度范围内, 活性随温升而不断提高。通过 UV-Vis 测定, 他们提出在催化体系中,  $C_{60}/C_{70}$  既是配体又作为载体, 一个分子上同时连接 Nd、Al 和 Cl 等组份, 可写成  $\text{Nd}_n\text{C}_{60}\text{Al}_m\text{Cl}_s$ , 系数  $n, m, s$  待定, 从而构成一个具有引发丁二烯聚合活性的“微观分子反应器”。用 GPC、FT-IR、 $^{13}\text{C}$ -NMR 等方法对产物的分子量及其微观结构进行分析表明<sup>[64, 65]</sup>, 与无机载体钕系催化剂所得产物相比, 产物的分子量低, 分子量分布窄, 顺式含量很高。

同时, 他们又用  $C_{60}\text{X}/\text{BCl}_3/\text{AlEt}_2\text{Cl}$  催化体系催化异丁烯聚合<sup>[66]</sup>, 并比较了不同催化体系所得的聚异丁烯的  $^1\text{H}$ -NMR 谱图, 推测  $C_{60}\text{X}$  参与了聚合反应, 并具有链引发-转移剂作用。

$C_{60}$  钕系催化剂  $\text{Nd}(\text{naph})_3 - C_{60}\text{X} - \text{Al}(i\text{-Bu})_3$ <sup>[67]</sup> 也可以进行异戊二烯聚合, 并发现体系显示了某些准“活性”聚合的特征。研究表明: Al/Nd 及 Cl/Nd 摩尔比对催化体系的活性、聚合物分子量都有较大影响; 活性中心有很好的时间和温度稳定性, 聚合温度升至  $80^{\circ}\text{C}$  时, 仍具有较高的活性; 产物的分子量及其分布都有小于传统体系; 产物顺式含量大于 97%, 聚合条件对其影响较小。

$C_{60}$  钕系催化剂还可以催化丁二烯-异戊二烯共聚合<sup>[68]</sup>, 各种共聚物的序列分布都服从一级 Markov 统计模型, 丁二烯和异戊二烯在聚合链中主要以顺式结构存在, 规整度较好。

李福绵等<sup>[69]</sup>报道了在  $C_{60}$  存在下, 用 Z-N 催化剂 ( $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$ ) 进行乙烯基乙醚配位聚合。发现聚合转化率随体系中加入的  $C_{60}$  量的增加而提高。GPC 测试表明, 随  $C_{60}$  量的增加, 分子量提高, 分子量分布变窄。聚合物的溶解性和 UV-Vis 谱图证明  $C_{60}$  化学键连于聚合物链中。

在  $C_{60}$  存在下, 还可以影响 Z-N 催化剂催化苯乙烯聚合反应的进行<sup>[70]</sup>。发现体系转化率与  $C_{60}/\text{Ti}$  摩尔比密切相关。当  $C_{60}/\text{Ti}$  摩尔比在 0.5% 左右时, 体系有最高转化率, 比不加  $C_{60}$  的体系约高一倍, 当  $C_{60}$  加入量再增加时, 聚合转化率开始下降, 当  $C_{60}/\text{Ti}$  摩尔比大于 2% 时, 聚合转化率则不随  $C_{60}$  添加量的改变而改变。随体系中  $C_{60}$  用量的增加, 无规聚苯乙烯的分子量下降, 且分散度变宽, 这可能是由于  $C_{60}$  对 Al/Ti 形成的活性中心容易发生链转移或链终止作用所致。 $C_{60}$  添加量对于等规聚苯乙烯产物的分子量及其分布影响不如对无规聚苯乙烯明显, 这可能是由于未与  $C_{60}$  作用的 Z-N 催化剂的活性中心发生通常的配位聚合所致。UV-Vis 谱图测定表明  $C_{60}$  以共价键连入聚合物链中。

## 5 结束语

以上较为详尽地总结了  $C_{60}$  在 高分子领域中的应用。我们相信,随着  $C_{60}$  合成工艺的不断完善和更新,  $C_{60}$  基本物理化学性质研究的不断深入,  $C_{60}$  在 高分子领域中的应用将会越来越广泛,其应用前景也会越来越乐观。

## 参考文献:

- [1] Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, et al. Nature, 1985, 318( 6042) : 162~163.
- [2] C&EN, 1996, Oct 14: 7~8.
- [3] 高分子辞典·冯新德主编·北京:中国石油化工出版社, 1998, 623.
- [4] Kraetschmer W, Lamb L D, Fostiropoulos K, et al. Nature, 1990, 347( 6291) : 354~358.
- [5] Howard J B, Mckinnon J T, Makarovsky Y, et al. Nature, 1991, 352( 6331) : 139~141.
- [6] Taylor R, Langley G J, Kroto H W, et al. Nature, 1993, 366( 6457) : 728~731.
- [7] Haddon R C, Brus L E, Ragahavachari K. Chem Phys Lett, 1986, 131( 3) : 165~169.
- [8] Hauffler R E, Conceicao J, Chibante L P F, et al. J Phys Chem, 1990, 94( 24) : 8634~8636.
- [9] Holloway J H, Hope E G, Taylor R, et al. J Chem Soc, Chem Commun, 1991, ( 14) : 966~969.
- [10] Creegan K M, Robbins J L, Robbins W K, et al. J Am Chem Soc, 1992, 114( 3) : 1103~1105.
- [11] Taylor R, Walton D R M. Nature, 1993, 363( 6431) : 685~693.
- [12] Hebard A F, Rosseinsky M J, Haddon R C, et al. Nature, 1991, 350( 6319) : 600~601.
- [13] Jehoulet C, Bard A J, Wudl F. J Am Chem Soc, 1991, 113( 14) : 5456~5457.
- [14] Stephens P W, Cox D, Lauher J W, et al. Nature, 1992, 335( 6358) : 311~332.
- [15] 韩万书, 化学通报, 1997, ( 4) : 61~62.
- [16] Rao A M, Zhou P, Wang K A, et al. Science, 1993, 259( 5097) : 955~957.
- [17] Cornett D S, Amster I J, Duncan M A, et al. J Phys Lett, 1993, 97( 19) : 5036~5039.
- [18] Zhou P, Dong Z H, Rao A M, et al. Chem Phys Lett, 1993, 211( 4-5) : 337~340.
- [19] Wang Y, Holdon J M, Dong Z H, et al. Chem Phys Lett, 1993, 211( 4-5) : 341~345.
- [20] Wang Y, Holden J M, Bi X X, et al. Chem Phys Lett, 1994, 217( 4) : 413~417.
- [21] Strout D L, Murry R L, Xu C H, et al. Chem Phys Lett, 1993, 214( 6) : 576~582.
- [22] Sun Y P, Ma B, Bunker C E, et al. J Am Chem Soc, 1995, 117( 50) : 12705~12711.
- [23] Loy D A, Assink R A. J Am Chem Soc, 1992, 114( 10) : 3977~3978.
- [24] Cao T, Webber S E. Macromolecules, 1995, 28( 10) : 3741~3743.
- [25] Cao T, Webber S E. Macromolecules, 1996, 29( 11) : 3826~3830.
- [26] Bunker C E, Lawson G E, Sun Y P. Macromolecules, 1995, 28( 10) : 3744~3746.
- [27] Canp A G, Lary A, Ford W T. Macromolecules, 1995, 28( 23) : 7959~7961.
- [28] Sun Y P, Lawson G E, Bunker C E, et al. Macromolecules, 1996, 29( 26) : 8441~8444.
- [29] Samulski E T, Desimone J M, Hunt M O Jr, et al. Chem Mater, 1992, 4( 6) : 1153~1157.
- [30] Wignall G D, Affholter K A, Bunick G J, et al. Macromolecules, 1995, 28( 18) : 6000~6006.
- [31] Wang C C, Pan B R, Fu S K. Macromol Chem Phys, 1996, 197( 11) : 3783~3790.
- [32] 汪长春, 潘宝荣, 府寿宽·高等学校化学学报, 1996, 17( 7) : 1151~1153.
- [33] Ederle Y, Mathis C. Macromolecules, 1997, 30( 9) : 2546~2555.
- [34] Shi S, Khemani K C, Li Q C, Wudl F. J Am Chem Soc, 1992, 114( 26) : 10656~10657.
- [35] Geckeler K E, Hirsch A. J Am Chem Soc, 1993, 115( 9) : 3850~3851.
- [36] Patil A O, Schriver G W, Carstensen B, et al. Polymer Bull, 1993, 30( 2) : 187~190.
- [37] 田慧洁, 周锡煌, 李福绵·高分子学报, 1995, ( 5) : 614~617.
- [38] 田慧洁, 陈立桅, 姚光庆等·高分子学报, 1996, ( 3) : 357~360.
- [39] Hawker C J. Macromolecules, 1994, 27( 17) : 4836~4837.

- [40] 汪长春,舒昶,府寿宽.高等学校化学学报,1996,17(7):1634~1637.
- [41] Liu B,Bunker C E,Sun Y P·J Chem Soc,Chem Commun,1996,(10):1241~1242.
- [42] Weis C,Friedrich C,Mulhaupt R,et al·Macromolecules,1995,28(1):403~405.
- [43] Wang C C,He J P,Fu S K,et al·Polym Bull,1996,37(3):305~311.
- [44] Wooley K L,Hawker C J,Frechet J M J·J Am Chem Soc,1993,115(21):9836~9837.
- [45] Hawker C J,Wooley K L,Frechet J M J·J Chem Soc,Chem Commun,1994,(8):925~926.
- [46] Bergbreiter D E,Gray H N·J Chem Soc,Chem Commun,1993,(7):645~646.
- [47] Guhr K I,Greaves M D,Rotello V M·J Am Chem Soc,1994,116(13):5997~5998.
- [48] Wang Y·Nature,192,356(6370):585~587.
- [49] Lee C H,Yu G,Moses D,et al·Phys Rev,1993,48(20):15425~15433.
- [50] Wei Y,Tian J,Macdiarmid A G,et al·J Chem Soc,Chem Commun,1993,(7):603~604.
- [51] Kost A,Tutt L,Klein M B,et al·Opt Lett,1993,18(5):334~336.
- [52] Lin F C,Zhao J R,Luo T,et al·J Appl Phys,1993,74(3):2140~2142.
- [53] Nagashima H,Nakaoka A,Saito Y,et al·J Chem Soc,Chem Commun,1992,(4):377~379.
- [54] Nagashima H,Nakaoka A,Tajima S,et al·Chem Lett,1992,247(7):1361~1364.
- [55] Nagashima H,Kato Y,Yamaguchi H,et al·Chem Lett,1994,(7):1207~1210.
- [56] 喻凤银,周锡煌,李福绵.高分子学报,1994,(5):628~630.
- [57] 邱健,尹芊,杨华铨等.高分子学报,1996,(5):608~611.
- [58] 邱健,姚光庆,周锡煌等.高分子学报,1997,(3):367~370.
- [59] Chen Y Y,Sheng R,Liu Y·Chem Res Chin Univs,1994,10(4):338~340.
- [60] Liu Y,Chen Y Y,Sheng R S·催化学报,1997,18(2):91~92.
- [61] Serizawa S,Gabrielova I,Fujimoto T,et al·J Chem Soc,Chem Commun,1994,(7):799~800.
- [62] Wang J,Javahery G,Petrie S,et al·J Am Chem Soc,1992,114(24):9665~9666.
- [63] 赵春英,陈滇宝,仲崇祺,等.高分子学报,1996,(1):102~105.
- [64] 赵春英,陈滇宝,仲崇祺,等.高分子学报,1996,(3):361~364.
- [65] 于永良,王利峡,华静,等.合成橡胶工业,1998,21(1):28~30.
- [66] 陈滇宝,于永良,王利峡,等.合成橡胶工业,1997,20(40):215~217.
- [67] 华静,张彬,焦玲玲,等.全国高分子学术论文报告会论文集,合肥:中国科学技术大学,1997,a129.
- [68] 华静,于永良,杨增国,等.全国高分子学术论文报告会论文集,合肥:中国科学技术大学,1997,a130.
- [69] 洪翰,周鹏,周锡煌,等.全国高分子学术论文报告会论文集,合肥:中国科学技术大学,1997,a64.
- [70] 洪翰,周锡煌,李福绵.高分子学报,1997,(4):504~507.

## The Research Development of Fullerene in Polymer Chemistry

DUAN Xiao-fang, ZHENG Ying, ZHANG Zhong-yue

(Beijing Research Institute of Chemical Industry, China Petrochemical Corporation, Beijing 100013, China)

**Abstract:** The research achievement and development of fullerene in polymer chemistry including the synthesis of fullerene-containing polymer, the formation of charge-transfer complex of fullerene with polymer and catalyst in polymerization were reviewed.

**Key words:** Fullerene(C<sub>60</sub>); Polymer; Charge-transfer complex; Catalyst

[在本文待刊期间我国吴国庆教授又有将 Fullerene 译为“碳”的建议(化学通讯 1999.1.16),现补入参考,不再讨论]

(本文承李福绵教授给予了热心的关注及有益的提示)