

富勒烯科学的若干研究进展

李玉良¹ 刘辉彪² 朱道本³(中国科学院化学研究所, 研究员、博士生导师¹; 副研究员²; 研究员、中国科学院院士³
北京 100080)

〔摘要〕 富勒烯的三维空间构型和众多的双键为富勒烯科学的发展提供了广阔的空间, 内嵌富勒烯则可以通过控制笼内包含的原子来调节富勒烯的电子结构和还原性质。目前, 富勒烯的研究主要集中在富勒烯和金属富勒烯基新型功能材料的合成表征以及应用, 其中以设计新的富勒烯/金属富勒烯材料用于化学传感器、太阳能电池及其它器件为主要研究焦点。旨在对目前富勒烯科学的发展与应用研究作一综述介绍。

〔关键词〕 富勒烯 功能材料 合成表征

〔中图分类号〕 G3 06

〔文献标识码〕 A

〔文章编号〕 1000-7857(2004)10-0022-07

PROGRESS IN THE STUDY ON FULLERENE SCIENCE

LI Yu-liang LIU Hui-biao ZHU Dao-ben

(Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: The discovery of fullerene offers opportunities to explore the beautiful chemistry on the fullerenes' curved surfaces and design novel fullerene-based materials for numerous applications. Another appeal of fullerenes is that it is possible to execute endohedral chemistry by the encapsulation of atoms or groups of atoms, creating the possibility of further control of the electronic structures and redox properties of fullerenes. Recently the main goals are on the synthesis, characterization, and applications of novel functional materials based on fullerene and metallofullerene derivatives. Some new research projects are proposed on the rational design of new fullerene/metallofullerene materials useful in chemosensors, solar energy converters and devices. The purpose of this paper is to provide a survey on the current development of the investigation on fullerene and its applications

Key Words: Fullerene, functional materials, applications, synthesis characterization**CLC Numbers:** G3 06**Document Code:** A**Article ID:** 1000-7857(2004)10-0022-07

自 1985 年发现富勒烯以来, 我们的眼前展开了一个新的化学世界, 其代表是 C_{60} 及 C_{70} , 它们均为具有独特的笼形结构的三维芳香化合物。其独特的分子立体构型属于 D_{5h} 点群对称性, 赋予了它们一些特殊的物理及化学性质。富勒烯的三维空间结构和众多的双键为富勒烯科学的发展提供了广阔的空间, 隐含了许多有待发现的新性质、新功能。它们的奇特特性也为材料科学、药物科学、电子学和微电子学等的发展开辟了广阔的前景。本文着重介绍最近几年来富勒烯科学的一些重要进展。

1 有机 C_{60} 富勒烯

自 C_{60} 富勒烯能够大量制备以来, 化学修饰一直是富勒烯的一个重要研究领域。随着富勒烯化学研究的蓬勃发展, 大量的单加成及多加成反应得以实现, 最近几年来, 又出现了一些涉及富勒烯开环的化学反应。

富勒烯具有中空的结构, 将富勒烯开环形成开口结构从而能够将原子直接引入中空内形成富勒烯包合物一直是

富勒烯化学和物理的一个期待实现的方向。这对通过化学方法在富勒烯的球壳表面形成具有合适尺寸的开环结构提出了挑战。最早的富勒烯开环现象是 Wudl 研究组于 1995 年发现的^[1]。开环富勒烯衍生物 1 的球壳表面含有十一元环结构, 它是由氮杂富勒烯通过光氧化反应得到的。中科院化学所通过空气中的氧参与的室温光化学反应也得到了具有类似十一元环结构的环酮内酰胺富勒烯衍生物^[2]。Rubin 等设计了可以对 C_{60} 连续三加成的化合物, 在同一个刚性分子内含有两个叠氮基团和 1 个可以进行 Diels-Alder 反应的二烯结构, 可以实现对 C_{60} 的在同一个六元环内的加成反应, 从而能够促进[2+2+2]的开环反应并最终得到具有较大开环结构的富勒烯衍生物^[3]。

经过 10 多年的发展, 大量的化学衍生手段使得富勒烯的单加成衍生物的制备越来越容易, 但有关 C_{60} 的多加成研究一直开展得很少。近几年来, C_{60} 多加成物质不同一般的物理化学性质引起研究者们极大的兴趣, 使得对它的制备和性质的研究也逐渐深入。Nakamura 等通过有机铜试剂

收稿日期: 2004-09-03

基金项目: 国家自然科学基金委员会(20131040、50372070、90101025), 国家重大基础研究发展规划(973)项目和中国科学院知识创新工程项目。

作者简介: 李玉良, 男, 1949~, 北京中关村北一街 2 号中科院化学所有机固体室(100080), 主要从事有机功能分子体系的设计、合成及组装, 共价、非共价超分子体系, 富勒烯化学, 有机纳米结构和材料等研究, E-mail: ylli@iccas.ac.cn。

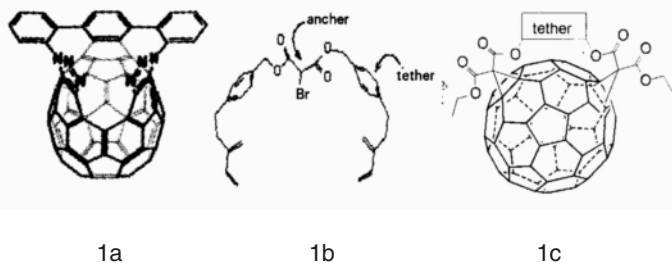


图1 几种典型富勒烯衍生物

ArMgBr/CuBr·SMe₂(1:1)与C₆₀的定量五加成反应等报道了一系列的1,4,11,15,30-五芳基-2-氢-C₆₀富勒烯(图1a)的合成方法^[4]。甘良兵等^[5]以叔丁基氢过氧化物在催化剂Ru(PPh₃)₃Cl₂的作用下与C₆₀反应,实现了过氧自由基对富勒烯的加成,得到了含过氧醚的C₆₀多加成产物(图1b),并对可能的加成机理进行了探讨。Rubin等通过[3+2]偶极环加成反应得到了具有T_h对称性的C₆₀吡咯烷六加成产物^[6]。这两种六加成产物表现出异乎寻常的光物理性质,不仅具有较高的荧光量子产率而且在77K时可以观察到强的亮橙色磷光。

Hirsch等以1,9-二甲基蒽(DMA)为模板,与C₆₀之间进行可逆的Diels-Alder反应,从而使得溴代丙二酸二乙酯的加成全部被定位在e位上,得到C₆₀亲核加成区域异构体并且易于从反应混合物中分离^[7]。1,9-二甲基蒽对C₆₀亲核加成的e位[6,6]的激活模板作用对实现C₆₀单加成产物进一步多加成反应同样适用。对C₆₀的位点进行定向远程功能化可以获得通过非位点定向试剂与C₆₀进行热力学或动力学控制的反应等常规手段难以得到的富勒烯衍生物。Tether-Directed Remote Functionalization可以实现对C₆₀多加成区域的选择性控制,(图1b)是一个非常经典的用于这一类反应的位点定向试剂^[8],通过2-溴代丙二酸酯基团与C₆₀进行Bingel反应的位点定向作用,得到了完全区域选择性的三加成产物,再与大大过量的2-溴代丙二酸二乙酯反应得到了e位被加成的六加成产物;也可以实现逐步加成,分别得到在e位上加成的四取代或五取代的加成产物。Rubin等成功地利用Diels-Alder加成反应的可逆性去除tether基团^[9],最终得到了四加成产物,同样,可得到三加成产物。Hirsch等以烷基链连接的大环丙二酸酯与C₆₀反应,通过调节连接链的长短,很好地实现了对C₆₀的Bingel反应多加成产物的区域选择性的控制,C₆₀与带两个丙二酸二酯单元的有机分子之间通过两次Bingel反应得到大环化的二加成产物,具有高的区域选择性和立体选择性。除了cis-1异构体外,几乎所有可能的二加成异构体都已从tether定向的实验中得到,图1c所示的化合物是一个典型例子。也有其它加成方法见诸报道,如Nishimura等利用α,ω-dioxamethylene tethers联接的bis(o-quinodimethanes)实现了对C₆₀的二次加成,之后通过醚链的断裂去除tether单元^[10]。以上的多加成反应都是发生在[6,6]键上的。Rubin等则以二苯炔为tether的二环丁烯酯与C₆₀反应最终得到了在[5,6]键上加成的产物^[11]。

2 金属富勒烯包合物

C₆₀被发现不久,科学家就预言富勒烯笼内可容纳1个或几个原子而形成富勒烯包合物。1985年,Kroto和Smalley

在用激光蒸发掺有La的碳靶时,利用时间飞行质谱仪发现了富勒烯包合物La@C₆₀以及La₂@C₆₀。1990年随着C₆₀宏观量合成方法的解决,第一个富勒烯包合物La@C₈₂也被制备出来,从而掀起了富勒烯包合物的研究热潮^[12]。

富勒烯包合物可分为金属包合物(Endohedral metallofullerenes,简称EMF)Mn@C_{2n}、惰性气体包合物(He、Ne、Ar、Xe)@C_{2n}和非金属分子包合物(CO、CN)@C_{2n},其中对金属富勒烯包合物的研究最为广泛。金属富勒烯包合物既具有金属原子的性质,又具有富勒烯的性质,这赋予了金属富勒烯包合物特殊的物理化学性质。迄今报道的金属富勒烯包合物主要集中在第二和第三族如Ca、Sr、Ba、Sc、Y和La以及镧系金属(Ce-Lu)和部分铜系金属(Th-Am),这些金属原子通常被包入高级富勒烯,尤其是C₈₂。用同步加速X衍射、¹³C NMR、超高真空的扫描隧道显微镜(UHV-STM)研究的结果表明金属原子确实包在碳笼内,而且金属原子并不位于碳笼的中心而是靠近碳笼的一侧,这表明了金属原子与碳笼之间存在很强的相互作用,存在从金属到碳笼的电子转移。比如La和Y的金属包合物具有La³⁺@C₈₂³⁻和Y³⁺@C₈₂³⁻的电荷结构。

金属富勒烯包合物通常用电弧、激光或电阻加热法蒸发含有金属氧化物、碳化物或金属合金与碳的混合物来制备,其特点是空心富勒烯和金属包合物同步生成,其中最常用的是电弧法。即以金属和石墨的混合棒作为阳极,在一定压力的氦气条件下,通直流电进行电弧放电,在得到的烟炆中主要含有C₆₀和C₇₀,其中的金属富勒烯包合物只占相当小的比例(通常小于烟炆质量的1.5%)。由于金属富勒烯包合物的产率较低,且分离困难,因此如何大量合成和分离金属富勒烯包合物仍然是当前这一领域研究的重点。

M@C₆₀的分离提纯是金属包合物研究中的一个尚未解决的问题,虽然C₆₀的金属包合物在烟炆的质谱检测中含量最高,但由于其几乎不溶于常用有机溶剂而很难被提取出来。通常是用甲苯或CS₂为萃取剂,用索氏提取器提取,但提取效率仍很低。Ogawa等先用升华法升华出含Er@C₆₀的混合物,再以苯胺提取并以苯胺作为流动相利用Buckyclutcher柱经HPLC分离纯化Er@C₆₀^[13]。Bubnov亦报道DMF、N,N'-二甲基乙酰胺(DMA)和二甲基亚砷(DMSO)可以高选择性地提取金属富勒烯包合物^[14]。Cao测定了Ti₂@C₈₀的¹³C NMR谱^[15],结果表明所分离得到的Ti₂@C₈₀为两种异构体的混合物(D_{5h}:I_h=3:1);由于两种异构体的结构极其相似,故很难用HPLC分离纯化。

Olmstead^[16]测得了90K时ErSc₂N@C₈₀·Co^{II}(OEP)·1.5C₆H₆·0.3CHCl₃的晶体结构,其中ErSc₂N原子簇以平面形式存在于C₈₀(I_h)碳笼中,并不断运动;由于形成晶体,原子间距和碳笼都发生了扭曲。在单晶体中,碳笼与钴原子之间的距离在2.7Å以上,两者之间不能形成共价键。Olmstead还获得了113K[Er₂@C₈₂]·{Co^{II}(OEP)}·1.4(C₆H₆)·0.3(CHCl₃)的晶体结构^[17],其中C₈₂碳笼具有Cs对称性,碳笼具有有序的结构,但其中所包入的Er原子是无序的,图2中显示的是Er原子最可能出现的位置。Sun报道了Sm@C₈₂和Gd@C₈₂的循环伏安和微分脉冲伏安图,表明在碳笼中Sm为+2价而Gd为+3价。Sm@C₈₂和Gd@C₈₂均具有良好的接受电子的能力,最多可接受6~7个电子。通过电化学的方法可以得到La@C₈₂⁻阴离子,其具有反铁磁性;La@C₈₂⁻的化学性质相当稳

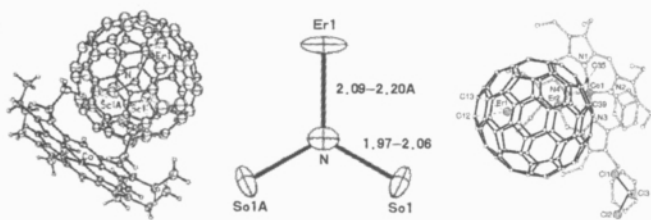


图2 $\text{ErSc}_2\text{N}@\text{C}_{80}\cdot\text{Co}^{\text{II}}(\text{OEP})\cdot 1.5\text{C}_6\text{H}_6\cdot 0.3\text{CHCl}_3$ 的晶体结构及 ErSc_2N 原子簇的结构, $\{\text{Er}_2@\text{C}_{82}\}\cdot\{\text{Co}^{\text{II}}(\text{OEP})\}\cdot 1.4(\text{C}_6\text{H}_6)\cdot 0.3(\text{CHCl}_3)$ 的晶体结构

定^[18]。

有关金属富勒烯包合物的化学衍生物也见于文献^[19]。如:对具有二十面体对称性(Ih)的 $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{80}$, 用 1-位 ^{13}C 标记的 6,7-二甲氧基苯并二氢吡喃-3-酮进行[4+2]反应得到单加成的产物,并通过质谱、氢谱和碳谱表征了单加成产物的结构。水溶性的金属富勒烯一直是人们感兴趣的化合物,其制备方法也多种多样。如用两相法进行制备,在相转移催化剂四丁基氢氧化铵存在下,在 NaOH 水溶液中进行反应,生成多羟基化的金属包合物 $\text{HO}_x@\text{C}_{82}(\text{OH})_y(x=1\sim 2; y=16)$ ^[20]。Sun 等将 $\text{Pr}@\text{C}_{82}$ 于浓硝酸中回流,然后水解所得的多硝基化合物同样获得了水溶性的 $\text{Pr}@\text{C}_{82}(\text{O})_m(\text{OH})_n(m\approx 10, n\approx 10)$ ^[21]。Iezzi 等则用钠还原 $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{80}$, 然后再用水和空气处理,即得 $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{80}(\text{OH})_{10}(\text{O})_{10}$ 的水溶液^[22]。

近年来金属富勒烯包合物在医学上的潜在应用引起了人们的关注^[23]。因为:金属包合物为具有很大表面积($200\text{\AA}^2$)的全碳的笼形结构;笼中有 $7\sim 8\text{\AA}$ 的空腔,可以包入多个金属原子;碳笼分子本身是无毒的,而且是非代谢性的分子,中间的金属离子的解离常数 $K=0$;分子整体是电中性的;碳笼表面可以进行化学修饰;金属富勒烯表面多羟基的衍生物可以从小白鼠体内彻底排除等。上述优点使得金属包合物在医学上非常适合用作新型的诊断和治疗的放射性药物以及质子磁共振成像(Magnetic Resonance Imaging, MRI)的对比剂。Shinohara 报道了 $\text{Gd}@\text{C}_{82}$ 多羟基化物($\text{Gd}@\text{C}_{82}(\text{OH})_n$)做 MRI 对比剂的性质^[23]。体内实验表明, $\text{Gd}@\text{C}_{82}(\text{OH})_n$ 在 1.0T 时,其弛豫率比商业化的对比剂 Magnevist($\text{Gd}-\text{DTPA}$)高出近 20 倍,这使得其在很低浓度时就可可在 MRI 研究中呈现很强的信号。他们还报道了镧系其它金属形成的金属包合物 $\text{M}@\text{C}_{82}(\text{OH})_n$ (M, La, Ce, Dy, and Er) 作为 MRI 对比剂的研究^[24],其中以 $\text{Gd}@\text{C}_{82}(\text{OH})_n$ 性质最为优越。Bolskar 报道了水溶性的 $\text{Gd}@\text{C}_{60}[\text{C}(\text{COOH})_2]_{10}$ 的制备以及其作为 MRI 对比剂的性质,在 20MHz 和 40°C 时其弛豫率为 $4.6\text{mM}^{-1}\text{s}^{-1}$,与目前已商业化的对比剂的弛豫率相似。由于 $\text{Gd}@\text{C}_{60}[\text{C}(\text{COOH})_2]_{10}$ 分子之间没有聚集倾向,其在体内实验中被证实不会在网状内皮组织中滞留,因此更适合在生物和医学上应用^[25]。

3 富勒烯超分子化学

目前,富勒烯超分子化学成了又一个新的研究热点。氢键是弱相互作用中最重要的一种,被认为是在定义化学和生物体系中三维结构的一个基本手段,在生物细胞中以及作为一种组装手段在交叉科学中发挥了极为重要的作用。 C_{60} 作为一个具有三维结构的分子能否通过功能化,产生氢键自组装前体,形成基于氢键的新的聚集态超分子结构,是备受关注的。Wilson 首次报道了基于 C_{60} 与苯并-18-冠-6 的加合物超分子氢键自组装^[26],结合离子偶极化作用和铵盐在金表面上形成了有序的自组装单层膜。中科院化学所合成了含有 2,6-二酰胺基吡啶的 C_{60} 衍生物^[27],研究了通过氢键自组装的自聚以及与有机小分子及共轭高分子的氢键相互作用,并对聚集体的聚集态结构和光物理性质进行了研究。Prato 小组报道了 4 种离子化的 C_{60} 衍生物^[28]通过自组装可以控制形成具有不同维数的纳米结构。化合物 1 可形成球形的纳米粒子,化合物 2 和 3 则可以获得纳米棒,化合物 4 组装成了纳米管,他们提出了理论模型给予解释(图 3),认为这是由于富勒烯以及吡啶的 $\pi-\pi$ 相互作用,通过自组装以及静电作用等所致。许多含有阳离子基团的 C_{60} 分子与 DNA 主链上的磷酸盐基团通过静电作用构成了一种层状的超分子薄膜体系^[29]。

目前有多个研究小组应用层层组装技术将官能团化的 C_{60} 分子组装到 ITO 电极上,并研究这类自组装膜的光电转换性质。Guldi 小组合成了一种水溶性带正电荷的含联吡啶钌(II)富勒烯的衍生物,通过交替将 ITO 电极浸没在聚苯乙烯磺酸盐(PSS)的水溶液和富勒烯水溶液中,制得高度有序的致密的层状薄膜^[30]。中科院化学所一研究组^[31]在 ITO 透明电极上,制备了一种新型水溶性聚对苯乙烯和 C_{60} 磺酸盐的自组装膜(图 4),并观察到多层膜通过可见光照射形成开关效应,通过开/关这一过程可以获得稳态的、快速的阴极光电

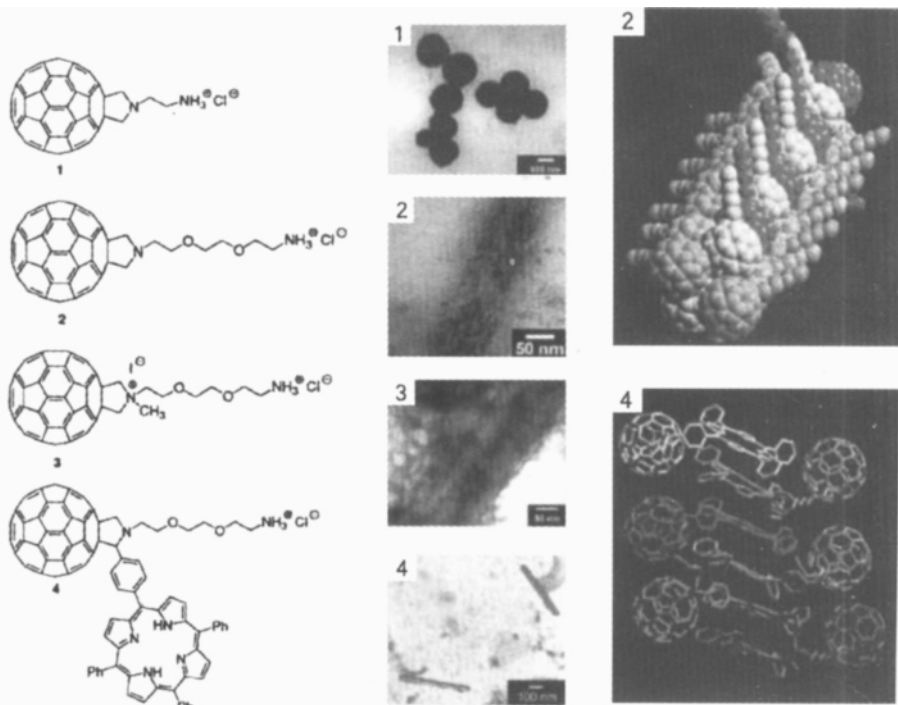
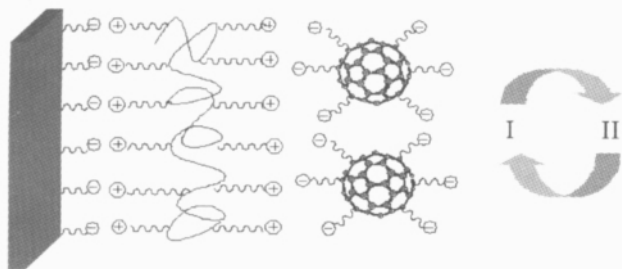


图3 合成的富勒烯衍生物和对应的聚集体的 TEM 图像以及相应的理论模型

图4 水溶性聚对苯撑乙烯和 C_{60} 磺酸盐的超分子体系

流。在多次开/关循环下,多层自组装膜的光电流在电解质中展示了相当好的稳定性。

在过去的几年中, C_{60} 和它的衍生物的光化学和光物理性质得到了广泛的研究,发现了各种有意义的激发态性质。许多电子给体,如有机胺、半导体胶体等可以把电子转移给 C_{60} 的激发三重态,在溶液中 C_{60} 光激发单重态几乎定量地经系间窜越到三重态。当非光活性基团加成到 C_{60} 分子上后,系间窜越会稍稍地减慢,而且随加成基团数目的增多而变得愈加明显。而当把光活性分子与 C_{60} 共价相连时,观测到分子内的电子转移则是从激发态的光活性分子到 C_{60} 的激发单重态。近几年来报道了各种共价键连接的(富勒烯/发色团)组装体系,并对光诱导电子转移及能量转移进行了研究。在溶液状态下,通过对共价键连接的富勒烯与二茂铁基二元体系的皮秒分辨光解过程的分析表明,其中存在着富勒烯激发单重态的分子内淬灭,并导致电荷分离自由对的形成。同样,在一系列(卟啉/富勒烯)光活性二元体系中均观察到了光致电荷分离以及电荷复合现象。

4 富勒烯新的聚集态

寻求富勒烯 C_{60} 在应用基础方面的开拓性进展和广阔前景,是当前富勒烯研究正在解决的关键问题。有关富勒烯在高新技术功能材料方面的应用首先必须解决其聚集体的形态问题。目前,国内外很多研究组已经在获得稳定的富勒烯纳米材料如纳米粒子、纳米管和纳米线等方面进行了研究。1995年 G. V. Andrievsky^[31]首先通过超声波分散的方法在不加入表面活性剂的条件下获得了稳定均匀的富勒烯水溶胶,所得溶胶的富勒烯浓度在一定范围内可调,并具有良好的稳定性。侯建国等^[32]在云母、铜等基片上合成许多富勒烯纳米结构薄膜以及含富勒烯的纳米组合材料。

由于富勒烯具有活泼的化学反应性及很强的电子亲合力和还原性,极易被修饰和衍生化,如果将富勒烯分子引入纳米结构材料中有可能使其结构的有序性更趋于完美,而物理化学性质和性能因之得到较大的改善。目前富勒烯衍生物聚集态的工作主要是用含巯基的富勒烯衍生物。 $Su^{[33]}$ 通过 C_{60} 双巯基衍生物自组装获得了二维排列的金纳米粒子。 $Kaifer^{[34]}$ 巧妙地利用 γ -环糊精对富勒烯 C_{60} 的识别作用,将富勒烯和 γ -环糊精修饰的金纳米粒子联成网络。由于功能化后富勒烯和金纳米粒子具有独特的性质,因此将这一类材料功能化应用的研究也开始了,如 Thomas^[35]用含巯基的富勒烯衍生物合成了金纳米粒子作为光电转换的天线,并在 OTE/ SnO_2 表面自组装形成二维和三维纳米结构,发现其光电流是富勒烯直接自组装在金表面的两倍以上,为进

一步获得高效的富勒烯基太阳能电池提供了新的途径。中科院化学所^[36]首次将富勒烯多吡啶衍生物与贵金属、银、钌、铂和钨纳米颗粒组装得到了均匀的粒子,并发现通过组装后的纳米粒子可以显著地改善其光限幅和非线性能。目前,这类富勒烯衍生物的纳米材料研究虽还不是很多,但由于其具有功能性强等特点,以后在进一步功能化方面会有更深入的研究。

富勒烯纳米管和纳米线具有共轭 π 电子结构的纳米管既保持了富勒烯分子的结构和性质,作为新的聚集态结构又具有准一维纳米材料的特点。Smith^[37]首先将富勒烯封装在纳米碳管中形成了豆荚状结构(如图5),发现这种结构的电子云的分布与单独的富勒烯明显不一样。南京大学一研究组通过富勒烯负离子水溶胶和膜板结合得到了由 C_{70} 的单晶形成的 C_{70} 纳米线^[38]。中科院化学所^[39]则利用简便方法由 C_{60} 的饱和甲苯溶液借助膜板直接合成了 C_{60} 纳米管(如图6);利用电化学的方法与膜板相结合获得了 C_{60} 纳米线阵列^[20,8],并利用富勒烯多吡啶衍生物组装获得了铅纳米线^[40]。功能化富勒烯以及富勒烯与功能有机分子通过自组装等作用形成多功能的材料的研究是未来富勒烯基材料研究的主要方向。

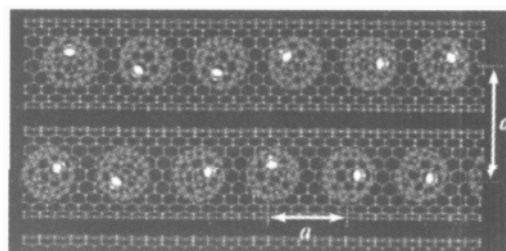
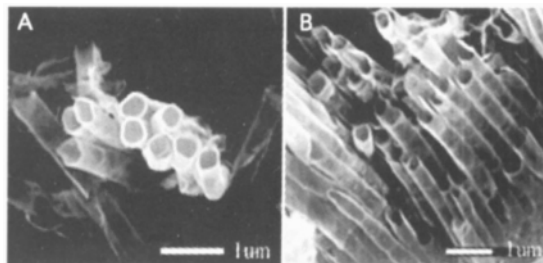


图5 金属富勒烯封装在纳米碳管中

图6 C_{60} 纳米管(A),除去模板的有序排列的 C_{60} 纳米管 SEM 图像(B)

5 富勒烯聚合物化学

随着富勒烯化学的深入发展,对富勒烯聚合物材料的研究也成为科学家们关注的新领域。通过有机聚合反应,得到了大量具有不同结构的、表现出不同功能的富勒烯高分子衍生物。富勒烯高分子聚合物既保留了 C_{60} 的特殊性质,又结合了高分子的物理化学性质和性能,大大地改善了高聚物性质的单一性及物理上的加工性能,具有巨大的应用潜力。

C_{60} 有机聚合物主要有以下几类:(1) C_{60} 分子在聚合物链中作为一个分子分散整体,聚集粒子,从而与聚合物结合在一起;(2) C_{60} 在聚合物侧链作为接枝部分;(3) C_{60} 作为星状发射的聚合物的中心;(4) C_{60} 形成树枝状的聚合物;(5) C_{60} 作为网状聚合物的交联剂;(6)以 C_{60} 为核形成星状聚合物。这些基于 C_{60} 的有机聚合物结构如图7所示。

到目前为止,已报道了多种把 C_{60} 联接到聚合物末端支

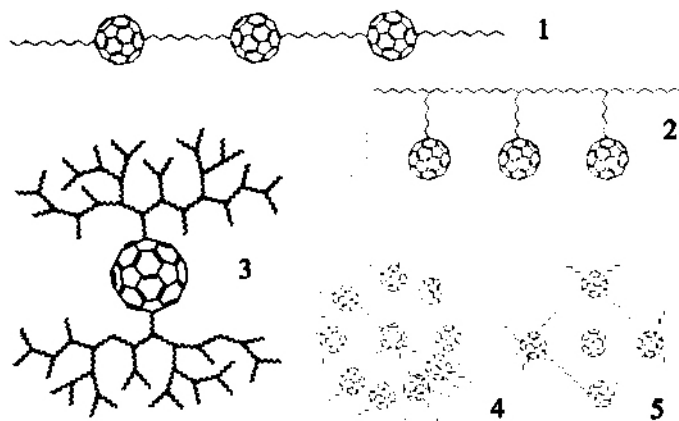


图7 富勒烯聚合物的分类

链官能基团上的方法。如用有机锂和格氏试剂等亲核试剂和 C_{60} 分子发生亲核加成反应;以偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂, C_{60} 与苯乙烯或者甲基丙烯酸甲酯发生自由基聚合^[41];在甲苯溶液中, C_{60} 能够较顺利地和聚合物链上的伯胺或仲胺发生反应,得到含有 C_{60} 单元的聚合物;利用叠氮基团联接 C_{60} 合成 C_{60} -PPV(聚对苯乙烯撑)聚合物^[42]。此外,富勒烯笼状分子通过自身共价联接形成聚合物体系也有较多报道。

由于 C_{60} 具有较高的电子亲和能,易于通过电荷转移形成阴离子,能作为有机分子和导电高分子的电子受体,是优良的导电高分子的掺杂剂。通过掺杂,导电高分子在光电性能上会发生很大的变化。对 C_{60} -高分子复合物的实验显示,存在着从高分子到 C_{60} 分子之间的超快速的(低于皮秒)光致电荷转移,从而形成亚稳态的 C_{60} 阴离子和在高分子骨架上移动的空穴。在 C_{60} -共轭高分子体系中, C_{60} 分子能够吸收长波长范围的光,是光导性的敏化剂;但在短波长处,光被近于表面的高分子所吸收。在这种情形下,高分子的某个电子被激发到高于 C_{60} 的最低激发态的能级上,因而导致电荷转移到 C_{60} 上;这种电荷转移,提高了空穴沿高分子链的传输。 C_{60} 掺杂到导电高分子中,有两种情况:一是两者形成有效掺杂,吸收光谱发生显著变化,导电性有所加强;二是基态下的非有效掺杂,吸收光谱不发生变化,光电导性明显加强。Wang Y^[43]首次报道了用 C_{60} 与 C_{70} 的混合物掺杂 PVK 呈现非常好的光电导性能及其用于静电印刷的潜在可能性:用 2.7%(重量比)的 C_{60} 掺杂 PVK,其电荷产生效率在 500nm 波长处增加到 50 倍,在 340nm 处增加了 3 倍。 C_{60} -高分子复合物体系中的高分子与 C_{60} 间的电荷转移可应用于光导、光伏打电池以及发光二极管等光电器件。通过深入研究,人们可了解到有机分子激发态的光物理及光化学行为,更为有意义的是将可能为进一步了解光合作用的机理提供实验与理论依据。

近几年来,人们对有机光伏打电池的研究显示出浓厚的兴趣。用纯的共轭高分子制备的光伏打电池的能量转化效率非常低,在 10^{-3} ~ 10^{-2} 之间,没有实用价值。在 C_{60} -聚对苯撑乙烯(PPV)以及 C_{60} -聚噻吩复合体系中,共轭聚合物的荧光由于 C_{60} 的存在而被淬灭,表明从激发态发生的电荷分离速度非常快,发生在皮秒级。而实验发现存在高分子与 C_{60} 间的高效光诱导的电荷转移,使构建高能量转化率的太阳能电池成为可能。用较纯的共轭高分子体系制备的高分子光伏打电池的能量转化效率提高了几个数量级,有望获得实际应用。

这是迄今为止富勒烯最典型的应用之一^[44]。值得指出的是,虽然在 C_{60} -共轭高分子复合体系中,光诱导电荷分离的量子效率接近于 100%,但双层异质结光伏打器件的能量转化效率受到了限制。这是因为高效的电荷分离仅仅发生在共轭高分子(Donor)与 C_{60} (Acceptor)的接触界面,而远离接触界面的激发子在扩散到接触界面以前会发生重组。因此,能形成互相渗透的相分离 D-A 连续网状结构的复合体系是理想的光伏打材料。Yoshida^[45]等报道用 C_{60} 掺杂的烷氧基取代 PPV 做发光层所得到的电致发光器件的发光亮度随着 C_{60} 含量的增加明显降低,激发电子与 C_{60} 的碰撞以及 C_{60} 对于电子的捕获是引起电致发光淬灭的主要原因。这对于理解电致发光器件中发生的基本电子过程有很大的帮助。

6 结束语

经历了十几年的研究,富勒烯科学现在进入了较成熟的阶段,并且还在不断深入。开环结构富勒烯能够将原子直接引入中空内形成富勒烯包合物而成为富勒烯化学和物理的一个新的研究方向。由于 C_{60} 多加成物质不同于一般的物理化学性质,使得对它的制备和性质的研究也更为广泛深入。金属富勒烯包合物在医药和信息等领域有着重大的应用前景,因此成为富勒烯科学研究的另一个焦点。 C_{60} 作为一个具有三维结构的分子通过功能化产生自组装前体,形成基于弱相互作用的新的聚集态超分子结构,是备受关注的,从而使富勒烯超分子化学成了一个新的研究热点。有关富勒烯聚集体的形态是富勒烯在高新技术功能材料方面的应用首先必须解决的问题,也是对富勒烯本征认识以及单分子器件构筑的基础。富勒烯高分子聚合物既保留了 C_{60} 的特殊性质,又与高分子材料的特性有机结合起来,使得这一类材料拥有一些特殊的理化性质,因而在光电材料等方面显示出广阔的应用前景。

参考文献(References)

- [1] Dong G X, Li J S, Chan T H. Reaction of [60]fullerene with diethyl diazidomalonate - a doubly bridged fulleroid [J]. J Chem Soc-Chem Commun. 1995, (17): 1 725~1 726
- [2] Xiao S Q, Li Y L, Fan H J, Li H M, Liu H B, Shi Z Q, Jiang L, Zhu D B. Synthesis and characterization of three novel [60]fullerene derivatives toward self-assembled nanoparticles through interaction of hydrogen bonding[J]. Org Lett. 2002,4(18): 3 063~3 066
- [3] Schick G, Jarrosson T, Rubin Y. Formation of an effective opening within the fullerene core of C_{60} by an unusual reaction sequence[J]. Angew Chem Int Ed. 1999, 38(16): 2 360~2 363
- [4] Sawamura M, Iikura H, Nakamura E. The first pentahapto fullerene metal complexes [J]. J Am Chem Soc, 1996,118(50):12 850~12 851
- [5] Gan L B, Huang S H, Zhang X, Zhang A X, Cheng B C, Cheng H, Li X L, Shang G. Fullerenes as a tert-butylperoxy radical trap, metal catalyzed reaction of tert-butyl hydroperoxide with fullerenes, and formation of the first fullerene mixed peroxides C_{60} (O)((OOBu)-Bu-t)(4) and C_{70} ((OOBu)-Bu-t)(10)[J]. J Am Chem Soc. 2002, 124(45):13 384~13 385
- [6] Schick G, Levitus M, Kvetko L, Johnson B A, Lamparth I, Lunkwitz R, Ma B, Khan S I, Garcia-Garibay M A, Rubin Y. Unusual luminescence of hexapyrrolidine derivatives of C_{60} with T-h and novel D-3-symmetry [J]. J Am Chem Soc. 1999,121 (13): 3

246~3 247

- [7] Lamparth I, Maichle-Mossner C, Hirsch A. Reversible template-directed activation of equatorial double-bonds of the fullerene framework-regioselective direct synthesis, crystal-structure, and aromatic properties of T-H-G-C₆₆(COOET)₁₂ [J]. *Angew Chem Int Ed Engl.* 1995, 34(15):1 607~1 609
- [8] Breslow R. Biomimetic control of chemical selectivity [J]. *Acc Chem Res.* 1980, 13(6):170~177
- [9] An Y Z, Ellis G A, Viado A L, Rubin Y.. A methodology for the reversible solubilization of fullerenes [J]. *J Org Chem.* 1995, 60 (20): 6 353~6 361
- [10] Taki M, Sugita S, Nakamura Y, Kasashima E, Yashima E, Okamoto Y, Nishimura J. Selective functionalization on [60] fullerene governed by tether length [J]. *J Am Chem Soc.* 1997, 119(5): 926~932
- [11] Qian W Y, Rubin Y. Convergent, regioselective synthesis of trakisfulleroids from C₆₀ [J]. *J Org Chem.* 2002, 67(22): 7 683~7 687
- [12] Shinohara H. Endohedral metallofullerenes [J]. *Rep Prog Phys.* 2000, 63(6), 843~892
- [13] Ogawa T, Sugai T, Shinohara H. Isolation and Characterization of Er@C₆₀[J]. *J Am Chem Soc.* 2000, 122(14): 3 538~3539
- [14] Bubnov V P, Laukhina E E, Kareev I E, Koltover V K, Prokhorova T G, Yagubskii E B, Kozmin Y P. Endohedral metal lofullerenes: A convenient gram-scale preparation [J]. *Chem Mater.* 2002, 14(3): 1 004~1 008
- [15] Cao B, Hasegawa M, Okada K, Tomiyama T, Okazaki T, Sue naga K, Shinohara H. EELS and 13C NMR Characterization of Pure Ti2@C80 Metallofullerene [J]. *J Am Chem Soc.* 2001, 123 (39): 9 679~9 680
- [16] Olmstead M M, de Bettencourt-Dias A, Duchamp J C, Steven son S, Dorn H C, Balch A L. Isolation and crystallographic char acterization of ErSc₂N@C₈₀: an endohedral fullerene which crys tallizes with remarkable internal order [J]. *J Am Chem Soc.* 2000, 122(49): 12 220~12 226
- [17] Olmstead M M, de Bettencourt-Dias A, Stevenson S, Dorn H C, Balch A L. Crystallographic Characterization of the Structure of the Endohedral Fullerene {Er₂@C₈₂ Isomer I} with Cs Cage Symmetry and Multiple Sites for Erbium along a Band of Ten Con tiguous Hexagons[J]. *J Am Chem Soc.* 2002, 124 (16): 4 172
- [18] Akasaka T, Wakahara T, Nagase S, Kobayashi K, Waelchli M, Yamamoto K, Kondo M, Shirakura S, Okubo S, Maeda Y, Kato T, Kako M, Nakadaira Y, Nagahata R, Gao X, Van Caemelbecke E, Kadish K M. La@C₈₂ anion. An unusually stable metallofullerene [J]. *J Am Chem Soc.* 2000, 122(28): 9 316~9 317
- [19] Iezzi E B, Duchamp J C, Harich K, Glass T E, Lee H M, Olm stead M M, Balch A L, Dorn H C. A Symmetric Derivative of the Trimetallic Nitride Endohedral Metallofullerene, Sc₃N@C₈₀ [J]. *J Am Chem Soc.* 2002, 124(4): 524~525
- [20] Cagle D W, Kennel S J, Mirzadeh S, Alford J M, Wilson L J. In vivo studies of fullerene-based materials using endohedral met allofullerene radiotracers [J]. *Proc Natl Acad Sci.* 1999, 96(9): 5 182~5 187
- [21] Sun D, Huang H, Yang S. Synthesis and Characterization of a Water-Soluble Endohedral Metallofullerol[J]. *Chem Mater.* 1999, 11(4): 1 003~1 006
- [22] Iezzi E B, Cromer F, Stevenson P, Dorn H C. Synthesis of the first water-soluble trimetallic nitride endohedral metallofullerols [J]. *Synthetic Metals.* 2002, 128(3): 289~291
- [23] Král P. Control of catalytic activity of proteins in vivo by nan- otube ropes excited with infrared light [J]. *Chem Phys Lett.* 2003, 382(3-4): 399~403
- [24] Mikawa M, Kato H, Okumura M, Narazaki M, Kanazawa Y, Miwa N, Shinohara H. Paramagnetic water-soluble metallo fullerenes having the highest relaxivity for MRI contrast agents [J]. *Bioconjugate Chem.* 2001, 12(4): 510~514
- [25] Bolskar R D, Benedetto A F, Husebo L O, Price R E, Jackson E F, Wallace S, Wilson L J, Alford J M. First soluble M@C₆₀ derivatives provide enhanced access to metallofullerenes and per mit in vivo evaluation of Gd@C₆₀[C(COOH)(2)]₁₀ as a MRI contrast agent [J]. *J Am Chem Soc.* 2003, 125(18): 5 471~5 478
- [26] Arias F, Godinez L A, Wilson S R, Kaifer A E, Echegoyen L. Interfacial hydrogen bonding. Self-assembly of a monolayer of a fullerene-crown ether derivative on gold surfaces derivatized with an ammonium-terminated alkanethiolate [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118(25): 6 086~6 087
- [27] Shi Z Q, Li Y L, Gong H G, Liu M H, Xiao S X, Liu H B, Li H M, Xiao S Q, Zhu D B. Self-assembly and characterization of supramolecular [60]fullerene-containing 2,6-diacylamidopyridine with uracil derivative by hydrogen-bonding interaction [J]. *Org. Lett.* 2002, 4(7): 1 179~1 182
- [28] Georgakilas V, Pellarini V F, Prato M, Guldi D M, Melle - Franco M, Zerbetto F. Supramolecular self-assembled fullerene nanostructures [J]. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 2002, 99(8): 5 075~5 080
- [29] Cassell A M, Scrivens W A, Tour J M. Assembly of DNA/ fullerene hybrid materials [J]. *Angew. Chem., Int. Ed.* 1998, 37 (11): 1 528~1 531
- [30] Luo C, Guldi D M, Maggini M, Menna E, Mondini S, Kotov N A, Prato M. Stepwise assembled photoactive films containing donor-linked fullerenes[J]. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2000, 39(21): 3 905~3 908
- [31] Andrievsky G V, Kosevich M V, Vovk O M, Shelkovsky V S, Vashchenko L A. On the production of an aqueous colloidal solu tion of fullerenes.[J]. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, (12): 1 281~1 282
- [32] Hou J G, Yang J L, Wang H Q, Li Q X, Zeng C G, Yuan L F, Wang B, Chen D M, Zhu Q S. Surface science - Topology of two-dimensional C₆₀ domains [J]. *Nature* 2001, 409 (6818): 304~305
- [33] Shih S M, Su W F, Lin Y J, Wu C S, Chen C D. Two-dimen sional arrays of self-assembled gold and sulfur-containing fullerene nanoparticles [J]. *Langmuir.* 2002, 18(8): 3 332~3 335
- [34] Liu J, Alvarez J, Ong W, Kaifer A E. Network Aggregates Formed by C₆₀ and Gold Nanoparticles Capped with -Cyclodextrin Hosts[J]. *NanoLett.* 2001, 1(1): 57~60
- [35] Sudeep P K, Ipe B I, Thomas K G, George MV, Barazzouk S, Hotchandani S, Kamat P V, Fullerene-functionalized gold nanoparticles. A self-assembled photoactive antenna-metal nanocore assembly [J]. *Nanolett.* 2002, 2 (1): 29~35
- [36] Fang H J, Du C M, Qu S L, Li Y L, Song Y L, Li H M, Liu H B, Zhu D B. Self-assembly of the [60] fullerene-substituted oligopyridines on Au nanoparticles and the optical nonlinearities

增强了企业的核心竞争力,提高了整个社会的福利水平,在以知识技术为核心资源的 21 世纪新经济时代必将得到快速、蓬勃的发展,成为未来企业的主导模式。

(2) 由于世界各国经济信息化、知识化的程度不同,各国、各行业虚拟经济的发展水平也不相同,因此各国、各行业的虚拟企业虚拟化的程度也不尽相同,虚拟企业在各国的界定标准也不同,虚拟企业所表现出来的形式也千姿百态,所以对于虚拟企业的认识和应用也不能拘泥于某一种形式。目前,美国、日本等经济发达国家正以年增 35% 的速度跨行业、跨地区组建虚拟企业,形成 2 500 亿美元的生产规模。采用虚拟企业这一组织形式实现企业奇迹般发展的典型例子可谓不胜枚举,诸如美国的耐克公司、戴尔计算机公司等。而在我国民营企业蓬勃发展的地区,如浙江,已有这样的实例——采用虚拟企业这种有效的企业组织形式,实现了整个企业从规模、品牌、核心竞争力等各方面的质的飞跃。例如温州的美特斯邦威集团,运用“虚拟经营”,成功地打破了温州家族式民营企业通常发展到 5 亿元营业规模就徘徊不前的“温州宿命”,从一个 1994 年建立的前店后厂式的寻常服装摊起家,在短短的 7 年里,一跃发展成为有 8.7 亿元营业收入的 2001 年度中国民营企业 500 强中的第 120 名!而且扩张速度一年比一年快,2002 年年销售收入已达 15 亿元,2005 年营业规模将达到 40 亿元。应该说虚拟企业这种企业组织形式对我国企业特别是民营企业的发展、壮大特别的借鉴意义。

(3) 虚拟企业与网络企业之间的关系。虚拟企业与网络企业的共性有:二者都借助电脑网络作为自己的信息传导机制,企业往往没有固定的经营场所,企业的组织结构也都趋向于扁平化。但虚拟企业又不同于网络企业。网络企业的整个经营过程都是在电脑网络上实现的,服务的终端是为消费者提供网络产品和服务;而虚拟企业只有部分运行过程在电脑网络上完成,为消费者提供的不一定是网络产品和服务,还可以是我们所需的任何商品。网络企业具有显著的边际效益递增性和外部经济性,而在虚拟企业,这两个特征并不明显或者不存在。最后,虚拟企业这种企业联盟里可能拥有一家或几家网络企业作为功能互补性的单元企业,但二者的边界是清晰的。

(4) 虚拟企业与虚拟经济之间的关系。目前理论界对虚拟经济的主流认识是:虚拟经济是指与虚拟资本以金融系

统为主要依托的循环运动有关的经济活动,简单地说,就是直接以钱生钱的活动^[10]。结合本文以上对虚拟企业的论述可知,虚拟企业和虚拟经济是两个不同层次里的不同事物。当然它们之间也有连接点:虚拟企业可能会成为虚拟经济中运行的主体,虚拟经济和虚拟技术的蓬勃发展有利于更多虚拟企业的产生。

(5) 虚拟企业毕竟是一种新生事物,人们认识虚拟企业、接受虚拟企业的产品或服务,利用虚拟企业这种组织形式将是一个长期的过程;同时虚拟企业的发展必须借助于电脑网络,而由于电脑网络自身的安全性能以及电脑及其网络在世界各国的普及程度不同等因素的存在,虚拟企业的发展将是一个长期而曲折的过程,但它一定会“直挂云帆济沧海”似地向前发展壮大!

参考文献 (References)

- [1] William H Davidow, Michael S Malone. The Virtual Corporation [M]. Harpercovins Publisher, Inc., 1992
- [2] Nonaka Ikujiro, Takeuchi Hirotaka. The Knowledge -Creating Company[M]. Oxford University Press, 1995
- [3] Lipnack, Stamps. The Virtual Enterprise [C]. www.virtualenterprise.org.2004-03
- [4] Manjul K Ahuja, Hathleen M Carly. Network Structure in Virtual Organizations[C]. www.amazon.com 2004-03
- [5] 赵春明. 虚拟企业[M]. 杭州:浙江人民出版社,1999
- [6] 李国津. 战略联盟[M]. 天津:天津人民出版社,1997
- [7] 陈菊红,等. 虚拟企业——跨世纪企业的崭新组织形式 [J]. 管理工程学报,2000(2)
- [8] 李龙一. 虚拟创新:未来技术创新的主导模式[J]. 科学学研究,2001(9)
- [9] 万伦来,等. 虚拟企业:一种学习型联盟的组织[J]. 工业企业管理,2003(3)
- [10] 成思危. 虚拟经济与金融危机[J]. 管理评论,2003(1)
- [11] 聂德怀,等. 虚拟企业合作与竞争[J]. 工业工程与管理,2003(7)
- [12] 戴恩民. 敏捷虚拟企业的知识管理. 计算机世界网,2003-09-10
- [13] 卢海涛. 信息时代——虚拟企业引导管理创新. 软件世界网,2004(3)
- [14] 严安. 虚拟企业——21 世纪企业形态的主流[J]. 中华管理论坛,2004(3)

(责任编辑 王宏章)

(上接第 27 页)

- of the nanoparticles[J]. Chem. Phys. Lett., 2002, 364(3-4): 290~296
- [37] Smith B W, Monthioux M, Luzzi D E. Encapsulated C₆₀ in carbon nanotubes [J]. Nature 1998, 396(6709): 323~324
- [38] Cao H, Xu Z, Wei X, Ma X, Xue Z L. Sol-gel synthesis of an array of C₇₀ single crystal nanowires in a porous alumina template [J]. Chem. Commun, 2001, (4): 541~542
- [39] Liu H B, Li Y L, Jiang L, Luo H Y, Xiao S Q, Fang H J, Li H M, Zhu D B, Yu D P, Xu J, Xiang B. Imaging as-grown [60] fullerene nanotubes by template technique [J]. J. Am. Chem. Soc. 2002, 124(45): 13 370~13 371
- [40] Guo Y G, Li C J, Wan L J, Chen D M, Wang C R, Bai CL, Wang Y G. Well-defined fullerene nanowire arrays [J]. Adv. Funct. Mater. 2003, 13 (8):626~630
- [41] Arsalani N, Gecheler K E. Radical bulk polymerization of

- styrene in the presence of fullerene [60][J]. Fullerene Sci Technol 1996, (4): 897~912
- [42] Xiao S X, Wang S, Fang H J, Li Y L, Shi Z Q, Du C M, Zhu D B. Synthesis and characterization of a novel class of PPV derivatives covalently linked to C₆₀ [J]. Macromolecular Rapid Communication, 2001, 22(9): 1317~1 318
- [43] Wang Y. Photoconductivity of fullerene-doped polymers[J]. Nature. 1992, 356(6370): 585~587
- [44] Sariciftci N S, Smilowitz L, Heeger A J, Wudl F. Photoinduced electro-transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene [J]. Science. 1992, 258(5087): 1 474~1 476
- [45] Yoshida M, Yoshimoto K, Akashi T, Uchida M, Kawai T, Ohmori Y, Noguchi T, Ohnishi T, Yoshino K. Electroluminescence in molecularly doped conducting polymer [J]. Synth Met . 1995, 71(1~3): 2 111~2 112

(责任编辑 邱夜明)