

C₆₀研究的进展及其启示

Progress in the C₆₀ Research and Its Enlightenment

王乃兴 李纪生

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

天体、太阳系、银河系乃至整个宇宙,都是由球体组成的。微观世界的原子、基本粒子也是球状结构。没有球体,就没有世界。

1985年克罗托(Kroto)等首次发现的碳的一种结构独特的同素异构体—C₆₀碳笼,质谱图清晰地揭示出这个原子簇由60个碳原子组成,后来¹³CNMR谱给出C₆₀分子在 $\delta_{142.68}$ 处有一根单峰,说明60个碳原子完全磁等价,整个分子是一个具有高度对称的球状结构。X射线衍射晶体结构的测定也充分证实了这一点。

60个碳原子的团簇是怎样构成的呢?60个原子形成一个分子怎样才能使位能最低而得以稳定存在呢?克罗托等人受到建筑学家R·B·富勒用五边形和六边形构成的球形薄壳建筑结构的启发,联想到由60个碳原子构成的碳笼,为了获得尽可能低的分子位能和尽可能高的稳定性,其微观结构很可能与富勒设计的圆顶网架结构有异曲同工之妙。克罗托等人据此提出C₆₀是由60个碳原子以20个六边形和12个五边形构成的球形32面体的论断。1986年哈登(Haddon)等人通过分子轨道计算,得出在C₆₀球面结构中,60个碳原子均采用SP^{2.28}的杂化方式,未杂化的P轨道则形成一个非平面共轭离域大 π 体系。1990年克拉奇姆(Kratschmer)等人用简易方法常规量制备C₆₀成功以后,在全球科学界引起了极大兴趣,正恰似小碳球震动了大地球。

一、

在化学领域,C₆₀犹如知识的雪球,越滚越大;在物理学和材料学领域,C₆₀又象一颗明珠,折射出一系列富于应用前景的诱人之光。不同的学者都朝着自己的方向旋转着C₆₀这个魔球。

C₆₀分子结构中的非平面 π 电子结构芳香性较小,加成反应是C₆₀化学反应的主要方式,如与活性中间体Nitrenes、Carbenes的加成;Diels—Alder环加成;1,3偶极加成;[3+2]等环加成反应等。常

规有机化学反应中的一些主要反应,如用氧化—还原反应,得到的C₆₀环氧化物C₆₀O和C₆₀的多氢化物C₆₀H₃₆;用电化学还原的方式,C₆₀可以生成C₆₀⁶⁻负离子,C₆₀负离子容易与一些亲电物种发生化学反应。通过离子型反应,C₆₀与带负电荷的有机离子中间体发生亲核加成,得到不对称加成产物。C₆₀的缺电子特征使其成为一个很好的具有周环反应的亲二烯体,通过这种反应,人们合成各种不同的C₆₀衍生物,包括一些球链系结构的加成产物,这种环加成产物涉及C₆₀碳笼与衍生基团之间能量和电子转移等长距离分子过程。前不久,林森(Linssen)等人通过环加成反应合成了一个C₆₀酞菁衍生物的大分子。到目前为止,在各种C₆₀衍生物的合成中,加成反应仍在C₆₀化学反应中起着重要的作用。除了[4+2]环加成反应外,还出现了[3+2]、[2+2]和[8+2]等环化反应。研究发现,具有1,3偶极结构的所有有机中间体均可以和C₆₀发生加成反应,所有能在光和热等外界能量作用下,产生出Nitrenes和Carbenes等活性中间体的有机化合物,都可以和C₆₀发生反应。因此,C₆₀并不是一种惰性的无机原子团簇,而是一个具有不充分的芳香性的具有一定活性的球形分子。C₆₀的有机化学反应主要发生在其球形分子的球面外部,然而,C₆₀又拥有一个独特的球内空腔,这个球内空间往往可以发生一些无机反应,如与Li、Ca、Ba、Sr、Na、K、Cs等形成球内络合物,已经发现K₃C₆₀等具有三维超导性。前不久耶鲁大学研究人员还发现,氮原子还可以进入C₆₀球腔,以非键相互作用与C₆₀形成稳定的包结物。随着C₆₀氨基酸和肽类化合物的合成,C₆₀的这些衍生物在生物活性方面的研究引起了人们的极大兴趣。目前,对“人体免疫缺乏病毒酶”的抑制,是人们研究的一个热点。人体免疫缺乏病毒酶(HIV)被描述为一个圆筒形结构,其半径与C₆₀的半径相近,如果能合成一些C₆₀的氨基酸和肽类衍生物,由于这些衍生物中C₆₀部分是疏水的,可以同HIV病毒酶的活性部位形成一个强的疏性相互作用,而亲水的氨基酸和二

肽部分则在膜表面形成溶剂化层,从而阻断了 HIV 病毒酶的活性中心。我们在这方面做了一定的工作,在相转移催化作用下,采用新的方法,合成了 C_{60} 二肽衍生物和一些 C_{60} 氨基酸类衍生物,论文已在“Tetrahedron letters”1995 年 36 卷第 431 页上发表。我们合成的一些水溶性 C_{60} 衍生物,其生物活性有待进一步实验。 C_{60} 及其一些生化衍生物,在生物医学方面的研究,将来有可能获得实用前景。

C_{60} 分子具有足球状对称结构,这种足球状结构决定其固体微粒具有较高的耐压强度,作为单质碳元素, C_{60} 本身可以作为火箭推进剂的添加剂。而 C_{60} 又是一种不同于金刚石、石墨和无定形碳的结构独特的碳的同素异构体,60 个碳原子形成的足球状笼形结构使其具有一定的结合能和张力能,作为推进剂添加剂,在反应过程中除了给出相应的化学能以外,还可以释放出一定的张力能和结合能。多硝基笼形含能材料已经引起了有关专家的高度重视,如果能得到多硝基 C_{60} 衍生物,将是十分诱人的。

C_{60} 比金属镉轻得多,如果用 C_{60} 代替常用的可逆充电电池镍—镉电极中的镉,那么这种镍— C_{60} 可逆电池与相同重量的镍镉电池相比,将具有较长的使用寿命。日本有些公司已经开展了这方面的研究。

寻求新能源一直是人们努力的一个方向,而氢能以其质轻、无污染、几乎取之不尽而受到人们的高度重视。研究发现, C_{60} 对氢的吸收,在一定条件下可达到 2% 的质量百分比,在一定温度和压力下还可能更高,这就为探索新型氢能源贮存提供了可能。

研究表明, C_{60} 可以催化一些偶联、裂解、脱氢等反应。 C_{60} 的复合物 pd_5C_{60} 具有很强的催化活性,可以在常温常压下催化二苯乙炔的化学反应, $C_{60}H_{36}$ 也具有很好的催化还原反应的作用。

科学家们发现 C_{60} 在常温和 15 个大气压下可以生成多晶金刚石, C_{60} 薄膜在较为和缓的条件下可以直接转变为金刚石膜,金刚石镀层可使轴承的寿命大大延长。

研究发现,光线通过 C_{60} 时,入射光越强,透射光也越强,但当入射光增加到一定程度时,透射光反而降低了,有关专家认为, C_{60} 有可能成为新型光学材料。一些具有二阶和三阶非线性光学性能的共轭有机物若能引入到 C_{60} 分子中,在这方面可能获得理想的结果。美国杜邦公司发现在聚乙烯吡咯(PVK)薄膜中掺入 C_{60} 和 C_{70} 混和物,薄膜便具有光电导特性。据报道, C_{60} 在低温下具有一定的磁性能,一些 C_{60} 衍生物将来有可能作为有机磁性材料。因此,可以说, C_{60} 及其衍生物将来在光、电、磁等方面的应用前景可能是非常广阔的。

目前, C_{60} 的光电开关已经研制成功, C_{60} 及其一

些衍生物在 LB 膜材料方面的研究已经取得重大进展。 C_{60} 与癌细胞的作用及其机理已经引起了人们的极大兴趣,一些水溶性 C_{60} 衍生物的物理化学特性和生物医学活性受到人们的高度重视。

在某些润滑剂中加入少量 C_{60} 后发现,润滑性能得到改善, C_{60} 被称为分子滚珠, C_{60} 的氟化物如 $C_{60}F_{36}$ 等作为润滑剂包层已经展示出很好的应用前景。在印刷油墨中加入少量 C_{60} ,还可以起到调色剂的作用。 C_{60} 的研究,方兴未艾,将来会给人类物质文明和科学进步带来多大贡献,结果往往是意想不到的。

二

从化学组成看, C_{60} 并不复杂,仅一种碳的同素异构体而已,为什么直到 20 世纪的今天,人们才象哥伦布发现新大陆一样发现了 C_{60} 的存在? 从认识论的观点看,认识是第二位的,存在先于认识,碳这个含量巨大的单质,人们早就发现有金刚石、石墨、无定形碳等存在形式,为什么长期来没有能够发现 C_{60} ? 科学手段的局限制约着人们的眼界,限制了人们的认识水平,科学实验的武装每提高一步,人们的认识水平就向自由王国的更深层次进军一步,其结果,实验的水平又随之大大前进一步。就是这种实践、认识,再实践、再认识的过程,推动着人类文明的进步。而每一步实践手段的提高,往往表现在仪器设备的日新月异。人们在探索自然中不断地武装着自己,手段更加高超,发展日益神速,其过程往往伴随着某种加速度。在知识爆炸的今天,新发现、新发明、新创造层出不穷,屡见不鲜。

从哲学的观点来看,对立统一规律是宇宙的普遍规律。在化学上,有如微观和宏观、理论和实验、假说和机理等等。再如环己烷的船式构象和椅式构象,光学活性物质与左右手类比的关系,就是用宏观的直觉去说明微观的取向。为什么容易被踢破的足球要由 32 面体(20 个六边形和 12 个五边形)拼接而成? 因为这种拼接方式更牢固一些。60 个碳原子组成的碳团簇大分子要使能量最低、最稳定地存在,只有采用 R. B. 富勒所设计的球形圆顶建筑那样的结构,以致 C_{60} 等碳原子簇常被称之为富勒氏分子。实际上就 C_{60} 团簇而言,它与足球的结构完全相同,足球结构就是 C_{60} 分子模型。

以足球为模型,画一圈等分线,便得到两个半球,这样球体有了一个对称面,两个半球的顶点各为一五边形,五边形五周有五个六边形相拼接,五个六边形底下有五个分别被两个拼接六边形隔开的五边形。在 C_{60} 分子中,两个拼接的六元环之间的 C—C 键长为 0.1391 纳米(nm),五边形和六边形共用的 C—C 键键长为 0.1455 纳米(nm)。实际上,计

算机的量子化学计算已经揭示了 C_{60} 及其衍生物的许多结构方面的信息。

三

克罗托等人证实了 C_{60} 分子结构中五元环和六元环的磁异性, 说是 C_{60} 分子中五元环具有强的顺磁流, 六元环具有一定的介磁流, 并指出六元环的介磁性是和缓的, 五元环的顺磁性则较为强烈一点。由于整个 C_{60} 球体中磁流是中性的, 顺磁性的构成只集中在 12 个五元环上, 而介磁性则分布于 20 个六元环之中, 所以五元环的单环磁效应肯定比六元环大一些。

C_{60} 常规量制备成功以后, 人们提出对 C_{60} 进行化学修饰, 得到了如 $C_{60}O$ 和 $C_{60}H_{36}$ 等简单衍生物, 很快人们又提出 C_{60} 有机化学反应的概念, 紧接着, 许许多多 C_{60} 衍生物被合成, 人们得到一些单加成 C_{60} 衍生物, 发现接上去的基团可以加在 C_{60} 五元环和六元环之间 (5, 6 加成), 也可以键连在 C_{60} 分子中的六元环和六元环之间 (6, 6 加成), 又发现 6, 6 加成在 ^{13}C NMR 谱上 C_{60} 部分给出 17 个共振信号, 原因是 60 个碳原子分为 17 组磁不等价碳原子, 其中 13 组均分别由 4 个碳原子组成, 4 组均分别由 2 个碳原子组成。6, 5 加成在 ^{13}C NMR 谱上 C_{60} 部分共给出

32 个共振信号, 原因是 60 个碳原子共分为 32 组磁不等价碳原子, 其中 28 组均分别由 2 个碳原子组成, 其余 4 组分别均由 1 个碳原子组成, 这用足球模型来表示非常直观。6, 6 加成为 C_{2v} 对称结构, 6, 5 加成为 C_s 对称结构, 6, 6 加成较 6, 5 加成对称性高, 位能约降低 5. 06KJ/mol。6, 5 加成的产物经光照或加热可以转变为 6, 6 加成产物。这些发现将认识很快地一步一步引向深入, 体现了规律的客观性和实践认识的无限性。目前, 人们对 C_{60} 的二加成产物和三加成产物以及多加成产物已经有了一些初步的认识, 有待于进一步的实践和再认识。

C_{60} 的发现, 以及短短几年内的发展, 是认识论的一个写照和缩影, 从哲学方面, 给人的启迪也是深刻的。

每一个化学工作者, 对化学元素周期表没有不熟悉的, 有些人能倒背如流, 人们往往等待着第 120 号元素的问世, 坐等奇异材料的来临, 寄希望于“新”物种的出现, 然而, 新出现的 C_{60} 却隐藏在旧元素中, 其实, 以前报道过的许多原子簇如硼团簇、硅团簇以及杂团簇, 哪一个不是在周期表中藏而不露? 那些尚未被发现的新材料可能会继续在周期表中隐藏下去。看来, 我们需要对自然界再实践, 对周期表再认识。

(责任编辑 刘先曙)

(上接第 4 页)

walking 等。最近美国加州大学研究人员成功地利用转座子标记方法克隆出烟草的 TMV 抗性基因, 经测序表明它编码一个 131. 4KDa 的蛋白, 其氨基酸组成与果蝇 Toll 蛋白和哺乳动物白细胞介素-1 受体 (IL-1R) 相似, 将 N 基因导入不具抗性的 nn 型烟草, 可诱导植物对 TMV 侵染的过敏反应。研究人员推测, N 蛋白可能与 Toll 蛋白或 IL-1R 的作用相似, 即作为信号传导分子引发植物的过敏反应, 进一步的研究仍在进行中。

随着培养转基因植物及确定、分离单个抗病毒基因方法的日趋成熟。大量的文献报道了这些方面的成果, 但关于转化基因在植物体内作用机制的研究却陷入了困境, 目前常用的 Northern 杂交、Western 杂交、抗性检测等手段还不足以给人们的各种假设作出强有力的证明。看来要揭开转基因植物的抗病毒之谜还有待更有说服力的新方法的出现, 另一方面, 寻找更简单的模式植物-病毒作用体系也是很有必要的, 以往的研究多在烟草-TMV 体系中进行, 但烟草的基因组如此庞大复杂, 对研究转

化基因在其中的功能来说是很不利的。如果能找到一种寄主关系特异、基因组结构简单的植物-病毒体系, 将可以避开大部分与病毒侵染无关的问题, 更直接明了地研究植物与病毒的相互作用。

80 年代后期我国一些著名的植物分子生物学实验室也相继开展了抗病毒的基因工程研究, 取得了一些令人高兴的成果, 经过这些年的努力, 在这方面总算是赶上了世界先进水平。但同时也很客观地向我们提出了一个严肃的问题, 这就是我们如何在较短的时间内超过世界先进水平, 干出我们自己的特色, 我们认为中国与世界一样在经历了抗病毒基因工程的高潮之后, 要深入研究转基因植物中外源基因的命运、作用机制, 要加强对病毒与植物相互关系的分子基础的研究。只有弄清了这些问题, 彻底揭开两者间的相互作用之谜, 我们才能有目的地创造出新的更有效、更合理的抗病毒基因工程途径, 培育出更多更好的抗病品种用于农业生产, 作出中国人在这方面的应有贡献。

(责任编辑 王宏章)