

## 金属富勒烯[ Dy @C<sub>82</sub>( I ) ] 膜的电化学研究

范楼珍<sup>\*, a</sup> 吴月芹<sup>a</sup> 杨尚峰<sup>b</sup> 杨世和<sup>b\*</sup>

(<sup>a</sup> 北京师范大学化学系 北京 100875)

(<sup>b</sup> 香港科技大学化学系 香港)

**摘要** 研究并对比了金属富勒烯 Dy @C<sub>82</sub>的主要异构体 Dy @C<sub>82</sub>( I ) 固体膜在有机溶剂乙腈及水溶液中的电化学性质. 在乙腈溶液中, Dy @C<sub>82</sub>( I ) 膜的电化学行为不同于其溶于有机溶剂中的电化学行为, 前两个还原峰与其对应的再氧化峰之间存在大的分裂. 但是, 经过还原及再氧化后的 Dy @C<sub>82</sub>( I ) 膜却存在一对对称性很好的氧化及再还原峰. 解释为经过还原后的 Dy @C<sub>82</sub>( I ) 膜的结构有利于进一步氧化, 而不需要结构重排; 在水溶液中, Dy @C<sub>82</sub>( I ) 膜的电化学行为不同于其在乙腈溶液中, 却类似于其有机溶液在 Pt 电极上的电化学行为, 出现了对称性很好的三对还原峰及一对氧化峰. 在水溶液中, Dy @C<sub>82</sub>( I ) 的前三价负离子及一价正离子是稳定的. 利用紫外 - 可见 - 近红外 (UV-Vis-NIR) 光谱及扫描电镜 (SEM) 等技术对膜的性质及表面形貌等进行了表征.

**关键词** 金属富勒烯, Dy @C<sub>82</sub>( I ) 膜, 电化学

## Electrochemical Study on Metallofullerene [ Dy @C<sub>82</sub>( I ) ] Films

FAN, Lou-Zhen<sup>\*, a</sup> WU, Yue-Qin<sup>a</sup> YANG, Shang-Feng<sup>b</sup> YANG, Shi-He<sup>b</sup>

(<sup>a</sup> Department of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875)

(<sup>b</sup> Department of Chemistry, The Hong Kong University of Science and Technology, Clear Water Bay, Kowloon, Hong Kong)

**Abstract** The electrochemical properties of the major isomer of Dy @C<sub>82</sub>[ Dy @C<sub>82</sub>( I ) ] films have been studied in organic and aqueous solutions. In acetonitrile solution, the electrochemical behavior of Dy @C<sub>82</sub>( I ) film is different from that of Dy @C<sub>82</sub>( I ) dissolved in organic solution. Large splittings between reduction and reoxidation waves for the first and the second electron-transfer reactions were observed. However, a pair of reversible oxidation and rereduction waves was obtained after the reoxidation of a reduced film, which is interpreted as the favorable structure after reduction of the film and no structural reorganization was needed. In aqueous solution, the electrochemical properties of Dy @C<sub>82</sub>( I ) film are similar with those of Dy @C<sub>82</sub>( I ) dissolved in organic solutions, where the first three reversible reduction and reoxidation waves and the first oxidation and rereduction waves were obtained. In water, Dy @C<sub>82</sub>( I )<sup>-</sup>, Dy @C<sub>82</sub>( I )<sup>2-</sup>, Dy @C<sub>82</sub>( I )<sup>3-</sup> and Dy @C<sub>82</sub>( I )<sup>+</sup> were found to be stable. The characteristic of this film was also uncovered by UV-Vis-NIR spectra and scanning electron microscopy (SEM), etc.

**Keywords** metallofullerene, Dy @C<sub>82</sub>( I ) film, electrochemistry

金属富勒烯 (metallofullerenes) 由于独特的结构及其不同于空心富勒烯 (fullerenes) 特殊的性质引起了广泛的研究兴趣<sup>[1]</sup>. 尽管目前产率较低, 科学家仍然努力利用各种物理和物理化学技术去研究它们的性质<sup>[1]</sup>. 在金属富勒烯各种特殊的性质中, 与它们独特的电子及其超分子结构有关的电化学

性质引起了广泛的注意. 1993 年, Suzuki 等<sup>[2]</sup>首先报道了 La @C<sub>82</sub> 不同于空心富勒烯的电化学性质. 在有机溶液中, La @C<sub>82</sub> 存在五对可逆的还原和一对可逆的氧化峰, 并且六对峰并不象空心富勒烯那样均匀分布. 其它金属富勒烯 M @C<sub>82</sub> (M = Y, La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Lu) 的

\* E-mail: lzfan@bnu.edu.cn

Received April 22, 2004; revised July 2, 2004; accepted August 2, 2004.

国家自然科学基金 (No. 20473014) 资助项目.

电化学性质与  $\text{La}@\text{C}_{82}$  基本相似<sup>[3~5]</sup>. 研究还表明, 由于  $\text{La}@\text{C}_{82}$  的电子得失发生在碳笼上, 得到或失去一个电子将导致一个闭壳的结构, 因此  $\text{La}@\text{C}_{82}(-)$  和  $\text{La}@\text{C}_{82}(+)$  相对于水和空气是稳定的<sup>[6]</sup>, 这给将金属富勒烯应用于水溶液中的研究提供了可能. 因为以前研究证明,  $\text{C}_{60}$  的一价负离子对水不稳定而二价负离子易与氧气反应<sup>[7]</sup>, 从而阻止了  $\text{C}_{60}$  膜在水溶液中的直接应用.

相对于空心富勒烯, 金属富勒烯既是好的电子给体又是好的电子受体, 易于形成阴离子及阳离子电荷转移复合物, 通过掺杂形成具有特殊电磁性的固态金属富勒烯. 另外, 考虑到金属富勒烯离子对水及氧气的稳定性, 可将其应用于生物领域的研究, 因此, 有必要充分理解固态金属富勒烯在各种电解液, 特别是在水溶液中的电化学性质. 但据我们所知, 由于产率的限制, 到目前为止, 固态金属富勒烯的电化学性质报道还很少<sup>[8,9]</sup>. 本文系统报道金属富勒烯  $\text{Dy}@\text{C}_{82}(\text{I})$  固体膜在有机溶剂乙腈中和水溶液中的电化学性质. 同时利用紫外-可见-近红外光谱及扫描电子显微镜等技术对膜的其它性质及表面形貌进行研究及表征.

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂

高纯度的  $\text{Dy}@\text{C}_{82}$  (由质谱估计纯度为 99.5%) 由标准电弧放电方法制备<sup>[10,11]</sup>. 由电弧放电得到的粗产物溶于 *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF) 于索氏提取器中提取. 选用甲苯为流动相, 5PYE 分离柱, 利用 HPLC 进行产物分离. 异构体  $\text{Dy}@\text{C}_{82}(\text{I})$  和  $\text{Dy}@\text{C}_{82}(\text{II})$  可以用同一柱子进一步分离. 产品的纯度由 DCI 阴离子质谱确定.

乙腈 (Labscan Asia, HPLC 级) 没有进一步处理直接使用. 四丁基六氟磷酸铵及溴化四丁基铵 (Aldrich) 使用前 60 真空干燥 24 h. 去离子水 ( $20 \pm 1$ , pH = 7,  $\kappa = 18.3 \text{ M} \cdot \text{cm}$ ) 通过超纯水系统 (Barnstead Co., U. S. A.) 得到. KCl (Riedel-De Haen AG) 直接使用.

### 1.2 仪器设备

电化学实验采用美国 CHI 公司的 600 电化学分析仪. 电化学测试在三电极电解池中进行, 辅助电极为铂丝, 在有机溶剂中测试时, 工作电极为直径为 3 mm 的铂盘电极 (Pt), 参比电极为  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  电极; 在水溶液中测试时, 工作电极为直径为 4 mm 的玻璃碳盘电极 (GC), 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE). 所有测试保持在高纯氮气气氛及室温条件 ( $22 \pm 1$ ) 下进行.

紫外-可见-近红外 (UV-Vis-NIR) 光谱测试采用 Perkin Elmer LAMBDA 900 UV-Vis-NIR spectrometer, 扫描电镜 (SEM) 使用 FSEM, JEOL JSM-6300F, Peabody, MA 测试.

### 1.3 电极制备

$\text{Dy}@\text{C}_{82}(\text{I})$  膜电极采用以下步骤制备: 将  $1.0 \mu\text{L}$   $\text{Dy}@\text{C}_{82}(\text{I})$  的甲苯溶液 ( $6.07 \times 10^{-2} \text{ mol/mL}$ ) 滴入 Pt 或 GC 电极表面, 室温下于真空干燥箱中干燥 4 h 备用.

$\text{Dy}@\text{C}_{82}(\text{I})$  膜的一价正负离子  $\text{Dy}@\text{C}_{82}(\text{I})(-)$  和  $\text{Dy}@\text{C}_{82}(\text{I})(+)$  的 UV-Vis-NIR 光谱由以下过程测试: 将制得的 ITO 上的  $\text{Dy}@\text{C}_{82}(\text{I})$  膜置于  $0.1 \text{ mol/L}$  TBAPF<sub>6</sub> 的乙腈溶液中, 以比生成  $\text{Dy}@\text{C}_{82}(\text{I})(-)$  (或  $\text{Dy}@\text{C}_{82}(\text{I})(+)$ ) 更负大约 100 mV (或更正 100 mV) 的电位下电解大约 10 s, 然后在  $\text{N}_2$  气氛下将此 ITO 膜转移到 Perkin Elmer LAMBDA 900 UV-Vis-NIR 光谱仪中测试.

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{Dy}@\text{C}_{82}(\text{I})$ 膜在乙腈溶液中的电化学性质

图 1a, 1b 分别为  $\text{Dy}@\text{C}_{82}(\text{I})$  溶于甲苯-乙腈 (体积比 4 1) 溶液中及其固体膜在乙腈溶液中的循环伏安图 (CV), 两者完全不同.  $\text{Dy}@\text{C}_{82}(\text{I})$  在溶液中存在一对可逆的氧化峰 (半波电位  $E_{1/2} = 0.38 \text{ V vs. Ag}/\text{AgCl}$ ) 和四对可逆的还原峰 [ $(E_{1/2})_1 = -0.075 \text{ V}$ ,  $(E_{1/2})_2 = -0.78 \text{ V}$ ,  $(E_{1/2})_3 = -1.38 \text{ V}$ ,  $(E_{1/2})_4 = -1.72 \text{ V vs. Ag}/\text{AgCl}$ ]<sup>[12]</sup>. 而  $\text{Dy}@\text{C}_{82}(\text{I})$  膜在乙腈溶液中的第一和第二个还原峰分别在  $-0.47$  和  $-1.33 \text{ V}$  (vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ), 并且, 相对应于两个还原峰的再氧化峰却分别出现在  $+0.35$  和  $-0.03 \text{ V}$  (vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ). 类似于  $\text{C}_{60}$  膜<sup>[13,14]</sup>, 还原峰和再氧化峰之间出现了大的分裂, 并且对于

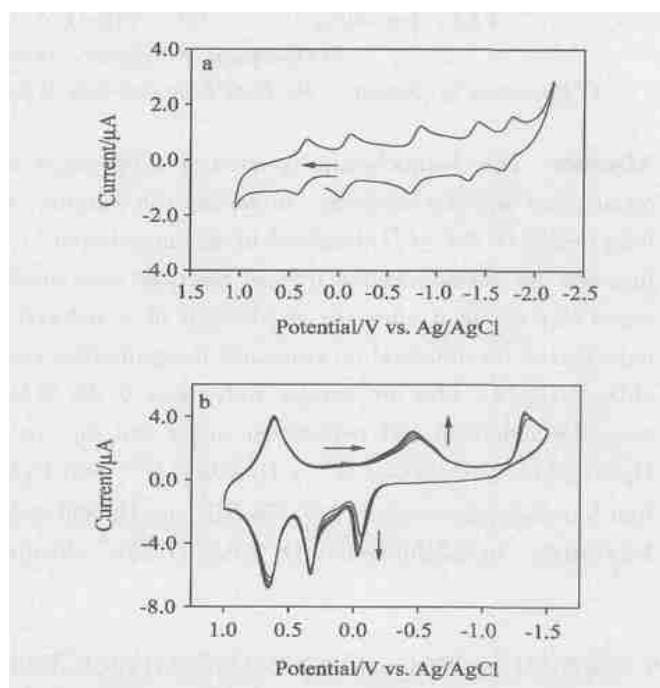


图 1  $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$   $\text{Dy}@\text{C}_{82}(\text{I})$  在  $0.1 \text{ mol/L}$  TBAPF<sub>6</sub> 的甲苯-乙腈 (体积比 4 1) 溶液中 (a) 及  $\text{Dy}@\text{C}_{82}(\text{I})$  膜在  $0.1 \text{ mol/L}$  TBAPF<sub>6</sub> 乙腈溶液中的循环伏安图 (扫描速度  $50 \text{ mV/s}$ )

Figure 1 Cyclic voltammograms of (a)  $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$   $\text{Dy}@\text{C}_{82}(\text{I})$  in toluene/MeCN (4 1, V/V) containing  $0.1 \text{ mol/L}$  TBAPF<sub>6</sub>, and (b)  $\text{Dy}@\text{C}_{82}(\text{I})$  film on a Pt electrode in MeCN containing  $0.1 \text{ mol/L}$  TBAPF<sub>6</sub> (scan rate:  $50 \text{ mV/s}$ )

Dy @C<sub>82</sub>(I) 膜,这种分裂比 C<sub>60</sub>更大(0.8 V vs. 0.5 V, 1.3 V vs. 0.2 V)<sup>[13]</sup>. 这同样可以解释为 Dy @C<sub>82</sub>(I) 膜在还原过程中由于大离子 TBA<sup>+</sup> 进入膜中平衡电荷而引起 Dy @C<sub>82</sub>(I) 膜的结构重排<sup>[13,14]</sup>. 但是,紧接着在 +0.65 V (vs. Ag/AgCl) 却出现了一对对称性很好的氧化峰. 进一步研究可以发现,如果电位扫描范围限制在 -0.2 ~ 0.9 V 之间,则在连续扫描的过程中,这一对氧化、再还原峰的对称性逐渐降低(图 2),并且峰电流逐渐下降. 这时,如果将扫描电位的范围再扩展到 -1.5 ~ +0.9 V,则膜的 CV 行为又回到图 1b 的情况,说明 Dy @C<sub>82</sub>(I) 膜对称的氧化峰与还原以后膜的结构重排有关. Dy @C<sub>82</sub>(I) 膜经过还原步骤结构重排后,结构正好有利于 Dy @C<sub>82</sub>(I) 的氧化. Dy @C<sub>82</sub>(I) 容易失去电子,另外,体积较小的负离子 PF<sub>6</sub><sup>-</sup> 进入 Dy @C<sub>82</sub>(I) (+) 膜中平衡电荷时,不需要结构重排,因此,出现了不同于 C<sub>60</sub> 膜的对称性很好的氧化峰<sup>[13]</sup>.

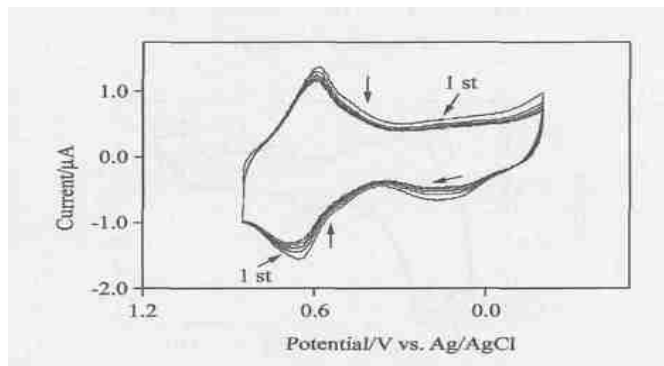


图 2 Dy @C<sub>82</sub>(I) 膜在 0.1 mol/L TBAPF<sub>6</sub> 乙腈溶液中的循环伏安图(电位扫描范围在 -0.2 ~ 0.9 V 之间,扫描速度 50 mV/s)

**Figure 2** CVs of a Dy @C<sub>82</sub>(I) film in MeCN containing 0.1 mol/L TBAPF<sub>6</sub> (potential scan range was between -0.2 and 0.9 V, scan rate: 50 mV/s)

对于 Dy @C<sub>82</sub>(I) 的第一个还原峰,以峰电流  $I_p$  对扫描速度  $\nu$  做图. 如图 3 所示,当  $\nu < 100$  mV/s 时,  $I_p$  对  $\nu$  是直线关系,表明膜在电极表面的反应. 但是,当  $\nu > 100$  mV/s 时,

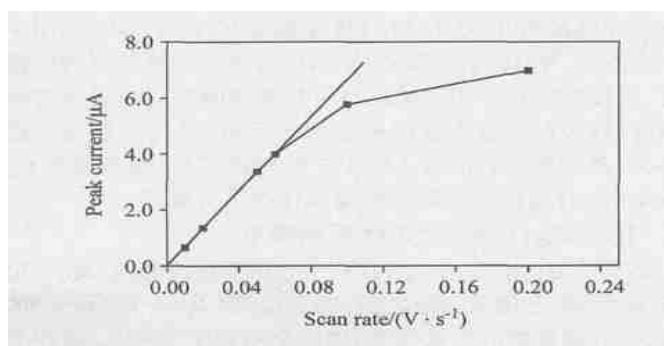


图 3 对应于第一个氧化峰的峰电流  $I_p$  与扫描速度  $\nu$  的关系图

**Figure 3** Relationship between the anodic peak current  $I_p$  and the scan rate  $\nu$  for the first reduction wave

$I_p$  则偏离直线,  $I_p$  随  $\nu$  的增加变得缓慢,说明,这时电子传递的动力学因素起主要作用.

## 2.2 Dy @C<sub>82</sub>(I) 膜及一价正负离子的 UV-Vis-NIR 光谱吸收峰及 SEM 形貌表征

金属富勒烯一价正负离子对空气和水的稳定性<sup>[6]</sup>,使得可以利用 UV-Vis-NIR 光谱进一步确定 Dy @C<sub>82</sub>(I) 膜还原和氧化峰的性质. 如图 4 所示, Dy @C<sub>82</sub>(I) 膜在 UV-Vis-NIR 范围内,吸收峰分别在 695, 950 和 1410 nm<sup>[15]</sup>, 当将 Dy @C<sub>82</sub>(I) 膜电极在第一个还原峰后电解 10 s 后,得到的膜的吸收峰分别在 655, 875 和 ~1520 nm, 可以判断为 Dy @C<sub>82</sub>(I) (-)<sup>[6,9]</sup>. 同理,可以判断在 +0.65 V 的峰为 Dy @C<sub>82</sub>(I) 氧化为 Dy @C<sub>82</sub>(I) (+) 的峰.

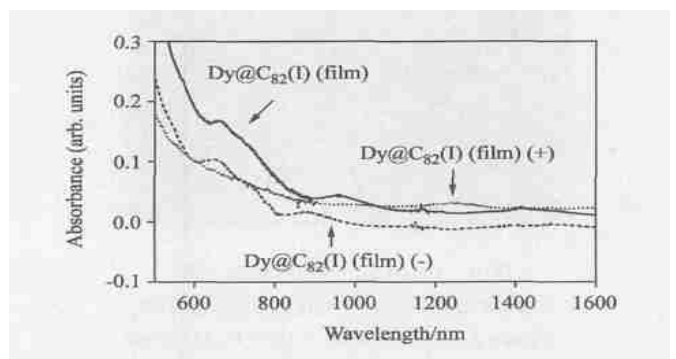


图 4 Dy @C<sub>82</sub>(I) 膜在 ITO 上的 UV-Vis-NIR 吸收峰

Dy @C<sub>82</sub>(I) (-) 和 Dy @C<sub>82</sub>(I) (+) 膜由在 0.1 mol/L TBAPF<sub>6</sub> 乙腈溶液分别在 -0.75 V, +0.8 V 电位下电解 ~10 s 所得

**Figure 4** UV-Vis-NIR absorption spectra of Dy @C<sub>82</sub>(I) film on ITO. The Dy @C<sub>82</sub>(I) (-) and Dy @C<sub>82</sub>(I) (+) films were obtained by holding the electrode potential at -0.75 and +0.8 V respectively for ~10 s

图 5 表示了 Dy @C<sub>82</sub>(I) 膜在发生电化学反应前后的 SEM 形貌表征图,可以看出,新鲜制备的 Dy @C<sub>82</sub>(I) 膜由小于 100 nm 的致密的颗粒组成,但是经过还原和氧化之后,这些颗粒的大小增大了很多. 这进一步证明了在发生电化学反应以后发生了结构重排.

## 2.3 Dy @C<sub>82</sub>(I) 膜在水溶液中的电化学性质

金属富勒烯一价正、负离子对水的稳定性为在水溶液中研究其性质并应用于生物研究提供了可能性. 图 6 是 GC 电极上的 Dy @C<sub>82</sub>(I) 膜在 0.1 mol/L TBABr 水溶液中的循环伏安图,与在 0.1 mol/L TBAPF<sub>6</sub> 乙腈溶液中完全不一样(图 1b),在水溶液中的行为类似于溶于甲苯与乙腈混合溶液中 Dy @C<sub>82</sub>(I) 的行为(图 1a),与图 1a 相比较,可以确认在 0.047, -0.40, -1.04 和 -1.35 V (vs. SCE) 位置的还原峰分别对应于 Dy @C<sub>82</sub>(I) 的第一、二、三、四个还原峰,而在 0.329 V (vs. SCE) 位置的还原峰对应于第一个氧化峰的再还原峰.

尽管 Dy @C<sub>82</sub>(I) 膜在 GC 电极表面在水溶液中的电化学行为类似于溶于甲苯乙腈溶剂中在 Pt 电极表面的行为,但是,两者仍然存在差别. 例如,从图 6 可以看出,第四个还原

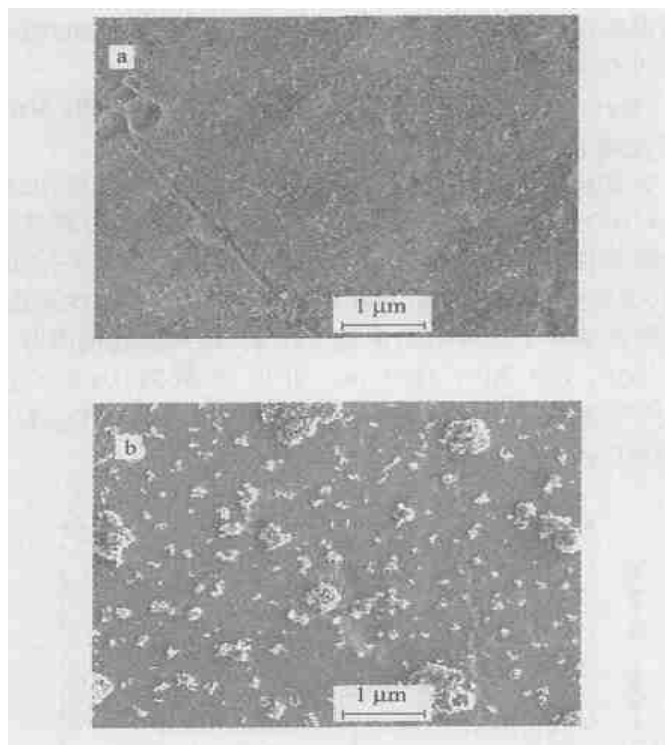


图5 Dy@C<sub>82</sub>(I)膜的SEM形貌

(a) 新鲜制备的膜; (b) 经过还原氧化后的膜

Figure 5 SEM images of Dy@C<sub>82</sub>(I) films

(a) Freshly cast film; (b) The film after completing the reduction and oxidation waves

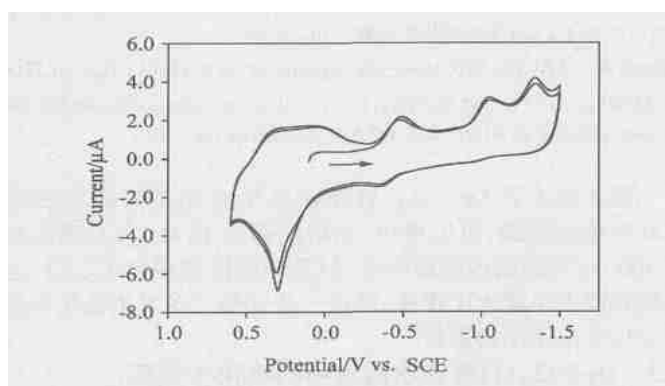


图6 Dy@C<sub>82</sub>(I)膜在GC电极上、在0.1 mol/L TBABr水溶液中的循环伏安图(扫描速度为50 mV/s)

Figure 6 CVs of Dy@C<sub>82</sub>(I) films on a GC electrode in water containing 0.1 mol/L TBABr at scan rate of 50 mV/s

峰是不可逆的,当电位向正方向扫描时,没有相对应的再氧化峰出现。另外,与第三个还原峰所对应的再氧化峰的电流相对小一些,这可能与第四个再氧化峰消失有关。进一步研究Dy@C<sub>82</sub>(I)膜在水溶液中还原峰的性质,可以发现,当扫描电位的范围限制在+0.6 ~ -0.8 V时,可以得到两对可逆的还原氧化峰及一对可逆的氧化还原峰(图7a),分别对应于Dy@C<sub>82</sub>(I)膜的第一和第二还原峰及第一个氧化峰,反复扫描峰形基本不变,说明在此条件下Dy@C<sub>82</sub>(I)的一价、

二价负离子及一价正离子在水溶液中基本是稳定的。如果扫描电位负移至-1.1 V时,出现了第三个还原及对应的再氧化峰(图7b),说明在此条件下Dy@C<sub>82</sub>(I)的三价负离子也是稳定的。但是当扫描电位负移至-1.5 V时,则又出现了图6的现象,显然,生成的Dy@C<sub>82</sub><sup>4-</sup>发生了其它化学反应,生成了新的化合物,使得再氧化反应发生了变化,而没有出现与Dy@C<sub>82</sub><sup>4-</sup>对应的再氧化峰。

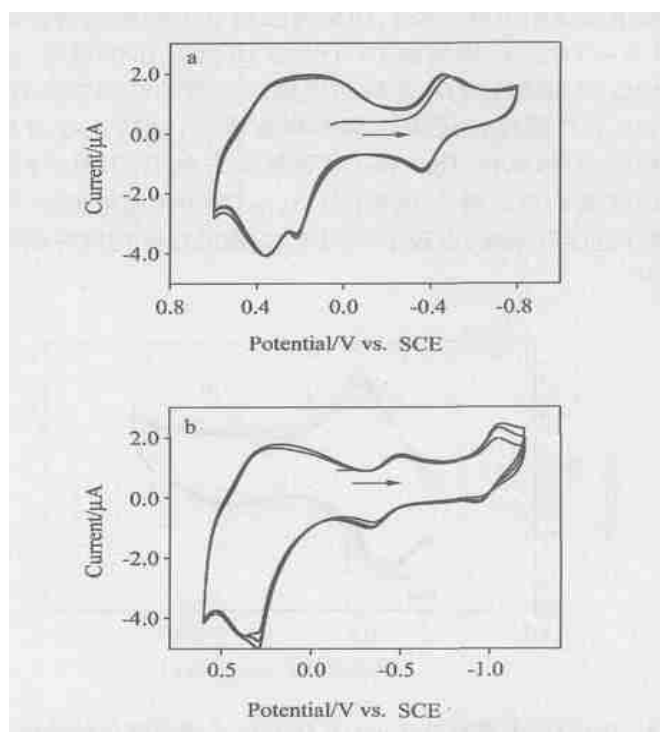


图7 Dy@C<sub>82</sub>(I)膜在GC电极上在0.1 mol/L TBABr水溶液中的循环伏安图

扫描速度:50 mV/s,反扫电位在(a) -0.8 V, (b) -1.2 V

Figure 7 CVs of Dy@C<sub>82</sub>(I) films on a GC electrode in water containing 0.1 mol/L TBABr

Scan rate: 50 mV/s. Reduction potential reversal set at (a) -0.8 V; (b) -1.2 V

与在乙腈溶剂中不同,在水溶液中,Dy@C<sub>82</sub>(I)膜的第二个还原峰的峰电流 $I_p$ 与扫描速度 $v$ 的平方根在10.0 ~ 100 mV/s范围内成直线关系(图8),说明是扩散控制的电极反应。可能的原因是Dy@C<sub>82</sub>(I)在电极表面形成一层水溶化的薄膜,类似溶液中在电极表面的反应,当发生氧化或还原时,对离子容易扩散进入膜中进行电荷平衡,而不象在C<sub>60</sub>或Dy@C<sub>82</sub>(I)膜在乙腈溶剂中那样存在结构重排。

## 2.4 Dy@C<sub>82</sub>(I)膜的SEM形貌表征

图9是ITO上Dy@C<sub>82</sub>(I)膜在电化学扫描前(a)及后(b)的SEM形貌。电化学扫描之前,Dy@C<sub>82</sub>(I)以~2 μm长~500 nm直径的晶体棒的形式分布,这完全不同于Dy@C<sub>82</sub>膜在Pt电极上(图5a)。经过电化学扫描之后,Dy@C<sub>82</sub>变成~500 nm球形,但是仍然为分布均匀的晶体形状(图5b)。

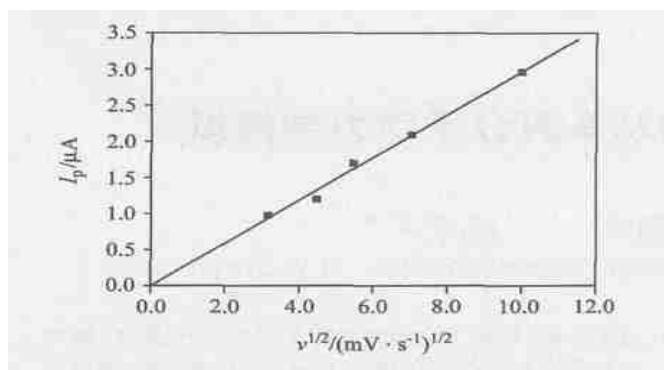


图8 Dy @C<sub>82</sub>(I)膜的第二个还原峰的峰电流( $I_p$ )与扫描速度( $v$ )的关系

**Figure 8** The relationship between peak current ( $I_p$ ) and scan rate ( $v$ ) for the first reduction wave of Dy @C<sub>82</sub>(I) film on a GC electrode

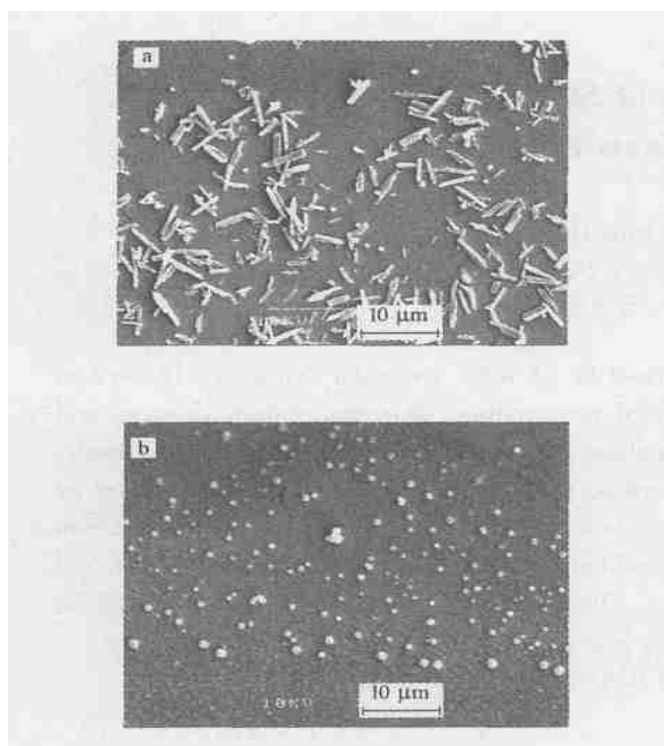


图9 Dy @C<sub>82</sub>(I)膜在电化学扫描之前(a)及在0.1 mol/L TBABr水溶液中扫描之后(b)的SEM形貌

**Figure 9** SEM images of Dy @C<sub>82</sub>(I) films before potential scan (a), and after potential scan in water containing 0.1 mol/L TBABr (b)

### 3 结论

Dy @C<sub>82</sub>(I)膜在有机及水溶液中的电化学行为不同.在乙腈溶液中,Dy @C<sub>82</sub>(I)膜的还原行为类似于C<sub>60</sub>膜,前两个还原峰与对应的再氧化峰之间存在大的分裂,与结构重排有关.但是不同于C<sub>60</sub>膜,Dy @C<sub>82</sub>(I)膜在乙腈溶液中存在一对对称性很好的氧化再还原峰.在水溶液中,Dy @C<sub>82</sub>(I)膜的

电化学行为类似于其溶于有机溶液中,前三个还原及第一个氧化峰与其对应的再氧化及再还原峰存在很好的对称性.Dy @C<sub>82</sub>(I)膜在水溶液中的行为说明,Dy @C<sub>82</sub>(I)<sup>-</sup>, Dy @C<sub>82</sub>(I)<sup>2-</sup>, Dy @C<sub>82</sub>(I)<sup>3-</sup>,及 Dy @C<sub>82</sub>(I)<sup>+</sup>在水溶液中是稳定的,这为将金属富勒烯应用于生物医药研究提供了可能.

### References

- Nagase, S.; Kobayashi, K.; Akasaka, T.; Wakahara, T. In *Fullerenes: Chemistry, Physics and Technology*, Eds.: Kadish, K. M.; Ruoff, R. S., Wiley, New York, **2000**, pp. 395 ~ 436.
- Suzuki, T.; Maruyama, Y.; Kato, T.; Kikuchi, K.; Achiba, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11006.
- Yamamoto, K.; Funasaka, H.; Takahashi, T.; Akasaka, T. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 12831.
- Suzuki, T.; Kikuchi, K.; Oguri, F.; Nakao, Y.; Shinzo, S.; Achiba, Y.; Yamamoto, K.; Funasaka, H.; Takahashi, T. *Tetrahedron* **1996**, *52*, 4973.
- Akasaka, T.; Okubo, S.; Kondo, M.; Maeda, Y.; Wakahara, T.; Kato, T.; Suzuki, T.; Yamamoto, K.; Kobayashi, K.; Nagase, S. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *319*, 153.
- Akasaka, T.; Wakahara, T.; Nagase, S.; Kobayashi, K.; Waelchli, M.; Yamamoto, K.; Kondo, M.; Shirakura, S.; Okubo, S.; Maeda, Y.; Kato, T.; Gao, X.; Caemelbecke, E. V.; Kadish, K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9316.
- Kalsbeck, W. A.; Thorp, H. H. *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *314*, 363.
- Nakashima, N.; Sakai, M.; Murakami, H.; Sagara, T.; Wakahara, T.; Akasaka, T. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 3523.
- Fan, L. Z.; Yang, S.; Yang, S. H. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 5611.
- Ding, J. Q.; Weng, L. T.; Yang, S. H. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 11120.
- Huang, H. J.; Yang, S. H. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 10196.
- Wang, W. L.; Ding, J. Q.; Yang, S. H.; Li, X. Y. In *Recent Advances in Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*, Vol. 4, Eds.: Kadish, K. M.; Ruoff, R. S., Electrochemical Society, Pennington, **1997**, p. 417.
- Li, Q.; Wudl, F.; Thilgen, C.; Whetten, R. L.; Diederich, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3994.
- Dubois, D.; Kadish, K. M.; Flanagan, S.; Wilson, L. J. *Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7773.
- Yang, S. H. *Trends Chem. Phys.* **2001**, *9*, 31.

(A0404223 PAN, B. F.; FAN, Y. Y.)