Tb@C₈₂ 异构体的分离及其电化学性质研究

董薇 聂梦思 廉永福*

(黑龙江大学化学化工与材料学院功能无机材料化学教育部重点实验室 哈尔滨 150080)

摘要 通过制备型高效液相色谱分离获得了 Tb@C₈₂ 的两种同分异构体, 依据它们的 UV-Vis-NIR 吸收光谱推断它们分别具有 C_{2v} 和 C_s 对称性的碳笼结构, 而且 Tb 是以 +3 价的形态内嵌于碳笼中的. 电化学研究表明, C₈₂ 碳笼的对称性对 Tb@C₈₂ 的还原过程的影响较小, 而对其氧化过程影响较大. Tb@C₈₂ 的两种异构体的第一还原电位都比较高, 是较好的电子受体材料; 而且与 Tb@C_{2v}(9)-C₈₂ 相比, Tb@C_s(6)-C₈₂ 氧化还原电位更高一些, 说明后者比前者具有更好的接受电子能力. 此外, 我们观察到了 Tb@C_{2v}(9)-C₈₂ 的七对可逆的氧化-还原电位, 丰富并修正了前人报道的结果.

关键词 内嵌金属富勒烯; 钷; 异构体; 电化学; 氧化-还原电位

Isolation and Electrochemical Property of Tb@C₈₂ Isomers

Dong, Wei Nie, Mengsi Lian, Yongfu*

(Key Laboratory of Functional Inorganic Material Chemistry, Ministry of Education, School of Chemistry and Materials Science, Heilongjiang University, Harbin 150080)

Abstract Carbon soot containing terbium endohedral fullerenes was prepared by vaporizing a graphite rod filled with Tb₄O₇ and graphite powder in an electric arc-discharge chamber. After reflux extraction with 1,2,4-trichlorobenzene and rotary evaporation of solvent, the residue was ultrasonically dissolved in toluene. The obtained solution was filtered with a 0.2 μm PTFE film, and then subjected to a three-stage high-performance liquid chromatographic (HPLC) isolation process to achieve two individual isomers of Tb@C₈₂. The successful isolation of Tb@C₈₂ isomers was confirmed by matrix-assisted laser desorption time-of-flight mass spectrometry and analytical HPLC. According to their UV-Vis-NIR absorption spectra, the carbon cages of the isolated Tb@C₈₂ isomers are estimated to be of C_{2v} and C_s symmetry, respectively, and Tb atom is encapsulated in carbon cage at a valence state of +3. The cyclic voltammetry (CV) of the two Tb@C₈₂ isomers was recorded in a 0.1 mol/L ortho-dichlorobenzene (*o*-DCB) solution of tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF₆) by referring the ferrocene/ferrocenium couple (Fc/Fc⁺). The working electrode and the counter electrode were platinum wires, and the reference one was a Ag/AgCl electrode. Tb@C₈₂ (I) exhibits two pairs of reversible oxidative and five pairs of reversible reductive peaks, and Tb@C₈₂ (II) shows one reversible oxidative and six reversible reductive ones. It is found that the symmetry of C₈₂ cage has little effect on the reduction potentials but great effect on the oxidation potentials of Tb@C₈₂ isomers. Moreover, the first reduction potential of both Tb@C₈₂ isomers is relatively high, indicating that they are good electron accepting materials. Additionally, the corresponding redox potentials of Tb@C₈₂ (II) are relatively higher than those of Tb@C₈₂ (I), therefore it is concluded that Tb@C₈₂ (II) is of better electron accepting ability than Tb@C₈₂ (I). In comparison with those reported previously, three pairs of reversible reductive and one pair of reversible oxidative peaks were initially detected for Tb@C₈₂ (I), offering more information on the electrochemistry of metallofullerene.

Keywords metallofullerene; terbium; isomer; electrochemistry; redox potential

1 引言

在富勒烯分子的碳笼内嵌入金属原子或金属原子簇就形成了内嵌金属富勒烯(Endohedral Metallofullerenes, EMFs). 由于其奇特的电子结构, EMFs 既具有金属的性质又具有富勒烯的性质, 在生物医疗、有机光伏以及超导等方向具有较于富勒烯更广泛的应用前景, 现已成为新型纳米碳材料科学的研究热点之一^[1].

在 EMFs 中, 以基于 C₈₂ 碳笼的内嵌单金属 M@C₈₂

(M 为金属原子)的研究最为广泛, 因为这类 EMFs 是第一次提取到的, 也是少数能够在提取过程中稳定存在的. 因为 EMFs 的电离能小于富勒烯, 而其电子亲核能大于金属离子, 所以 EMFs 既是较好的电子受体也是较好的电子供体^[2]. 此外, 在 EMFs 中存在着从金属原子到碳笼的电子转移, 使其具有特殊的电子结构, 能够利用循环伏安法(CV)和差分脉冲伏安(DPV)来研究它们独特的电化学性质^[3].

* E-mail: chyflian@hlju.edu.cn

Received March 4, 2017; published March 29, 2017.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21271067, 51572071) and the Program for Innovative Research Team in University (No. IRT-1237), Ministry of Education, China.

项目受国家自然科学基金(Nos. 21271067, 51572071)和教育部高校创新团队计划(No. IRT-1237)资助.

EMFs 的前沿分子轨道与其碳笼的相近, 因此它们的电化学性质主要是由其碳笼结构决定的. 在内嵌金属富勒烯 $M@C_{82}$ 中, 金属一般向碳笼转移 2 个或 3 个电子, 表现出一到两个氧化过程和若干个可逆的还原过程. 1996 年 Suzuki 等^[4]对内嵌三价稀土金属离子的 $M^{III}@C_{82}$ ($M=Y, La, Ce$ 和 Gd)进行了比较系统的电化学性质研究. 他们认为内嵌金属原子的电子状态与整个 EMFs 的形式电荷无关, 而且对于具有相同碳笼结构和相同形式电荷的 EMFs 而言, 其氧化还原电位也基本相似. 2012 年 Lu 等^[5]发现碳笼的结构和内嵌金属的种类对 $M@C_{82}$ 的氧化还原行为会产生不同程度的影响. 一方面, $M@C_{82}$ 的单电子氧化还原过程强烈依赖于碳笼的结构. 例如, 将 $La@C_{82}$ 的碳笼从 $C_{2v}(9)C_{82}$ 转换为 $C_s(6)C_{82}$ 时将导致其第一氧化电位漂移并转化为第一还原电位^[6,7]. 另一方面, $M@C_{2v}-C_{82}$ 的第一氧化还原电位显示出对内嵌金属较弱的依赖性. 例如将 $Y@C_{2v}-C_{82}$ 中的金属 Y 替换成 La 时, 导致 $La@C_{2v}-C_{82}$ 与 $Y@C_{2v}-C_{82}$ 的单电子氧化还原电位相差 30~50 mV^[7].

内嵌二价碱土和稀土金属离子的 $M^{II}@C_{82}$ 具有闭壳电子结构的碳笼, 具有比内嵌三价稀土离子的 $M^{III}@C_{2n}$ 更高的氧化-还原电位. 例如 $Yb@C_{82}$ 的第一氧化和第一还原过程都比已报道的 $M^{III}@C_{2n}$ 更困难^[3,8], 而且其第一和第二还原电位之差达到 0.3 V, 与空心富勒烯类似.

迄今为止, 对于内嵌三价稀土金属离子的 $M^{III}@C_{82}$ 的电化学性质研究, 主要是基于 $C_{2v}(9)$ 碳笼结构的^[4,6,9,10]. 而基于 $C_s(6)$ 碳笼结构的只限于 $M^{III}@C_s(6)C_{82}$ ($M=Y, La$ 和 Pr), 而且它们具有比较相近的氧化还原电位; 与此同时, 基于 $C_{2v}(9)$ 碳笼结构的 $M^{III}@C_{2v}(9)-C_{82}$ ($M=Y, La, Ce, Pr$ 和 Dy)也都具有比较相近的氧化还原电位. 1997 年 Wang 等^[11]报道了 $Tb@C_{2v}(9)-C_{82}$ 的电化学性质, 其氧化还原电位与上述基于 $C_{2v}(9)$ 和 $C_s(6)$ 碳笼结构的都不尽相同. 2014 年 Liu 等^[12]报道了 $TbNC@C_{82}$ 的三种异构体的电化学性质. 结果表明, $Tb@C_{2v}(9)-C_{82}$ 的氧化电位与 $TbNC@C_{2v}(9)-C_{82}$ 的类似, 而还原电位则明显不同. $TbNC@C_{82}$ 的三种异构体的还原电位与 $Yb@C_{82}$ 的三种异构体的还原电位一一对应, 而相应的氧化电位则明显不同^[3,8].

本工作利用电弧放电法合成了含内嵌金属铽富勒烯的烟炱, 然后在三氯苯中回流提取到可溶性的内嵌金属铽富勒烯和空心富勒烯, 最后通过三步高效液相色谱法分离得到 $Tb@C_{82}$ 的两种异构体. 紫外-可见-近红外吸收光谱表明这两种异构体分别具有 $Tb@C_{2v}(9)-C_{82}$ 和 $Tb@C_s(6)-C_{82}$ 的碳笼结构. 通过 CV 的表征, 确定了这两种异构体都具有七对氧化还原电位, 而且丰富并修正了前人报道的 $Tb@C_{2v}(9)-C_{82}$ 的氧化还原电位.

2 结果与讨论

2.1 $Tb@C_{82}$ 的纯度分析

通过制备型高效液相色谱的多步分离, 我们获得了 $Tb@C_{82}$ 的两种异构体. 如图 1 所示, 分析型高效液相色谱的检测表明: $Tb@C_{82}$ (I) 比 $Tb@C_{82}$ (II) 的保留时间更短一些, 它们在四种色谱柱上均呈现出对称性较高的单峰. 从它们的激光解吸电离飞行时间(LDI-TOF)质谱图(图 2)可以看出, $Tb@C_{82}$ (I) 和 $Tb@C_{82}$ (II) 都在质荷比为 1143 处出现单一信号峰, 而且其同位素分布峰的结果与理论分布符合得相当好. 据此我们推断 $Tb@C_{82}$ (I) 与 $Tb@C_{82}$ (II) 的纯度 > 95%.

图 1 $Tb@C_{82}$ 异构体的分析液相色谱图

Figure 1 Analytical HPLC elution plots of $Tb@C_{82}$ isomers

HPLC conditions: columns: 5PYE, Buckyprep, 5PBB, and Buckyprep-M, Φ 4.6 mm $\times$ 250 mm; injection volume: 20 μ L; eluent: toluene with flow rate of 1 mL/min; detection wavelength: 290 nm at 298 K

2.2 $Tb@C_{82}$ 的 UV-vis-NIR 吸收光谱

从 $Tb@C_{82}$ 两种异构体的 UV-vis-NIR 吸收光谱(图 3)可以看出, $Tb@C_{82}$ (I) 在 450 nm 处呈现一肩峰, 在 635 nm 处呈现一明显的吸收峰, 在 1000 和 1413 nm 处观察到两个宽吸收带, 其 onset 值约为 1770 nm; 而 $Tb@C_{82}$ (II) 在 480 nm 处呈现一肩峰, 在 780 nm 处呈现一明显的吸收峰, 在 1100 和 1800 nm 处观察到两个宽吸收带, 其 onset 值约为 1930 nm. $Tb@C_{82}$ (I) 和 $Tb@C_{82}$ (II) 的上述光吸收特性分别与文献报道的 $M@C_{2v}-C_{82}$ ($M=La, Y$ 和 Pr) 与 $M@C_s(6)-C_{82}$ ($M=La, Y$ 和 Pr) 的类似^[6,9]. 因此, 我们确信 $Tb@C_{82}$ (I) 和 $Tb@C_{82}$ (II) 的 C_{82} 碳笼分别具有 C_{2v} 和 C_s 对称性, 而且内嵌铽离子的价态为 +3. 再者, $Tb@C_{82}$ (I) 和 $Tb@C_{82}$ (II) 都是开壳电子结构体.

2.3 $Tb@C_{82}$ 的电化学研究

从图 4(a), $Tb@C_{82}$ (I) 的 CV 曲线, 可以看出: $Tb@C_{82}$ (I) 表现出五对可逆的还原峰(相应的半波电位依次为 -0.40、-0.79、-1.89、-2.35 和 -2.64 V)与两对可逆的氧化峰(相应的半波电位依次为 0.09 和 1.10 V).

图2 Tb@C₈₂ 异构体的激光解吸电离飞行时间质谱图
Figure 2 LDI-TOF mass spectra of Tb@C₈₂ isomers

图3 Tb@C₈₂ 异构体的紫外-可见-近红外吸收光谱
Figure 3 UV-Vis-NIR absorption spectra of Tb@C₈₂ isomers

与 1997 年 Wang 等^[11]报道的 Tb@C_{2v}(9)-C₈₂-I 的氧化还原电位(表 1)相比, 这里观察到了 Tb@C₈₂ (I) 的第三还原电位、第四还原电位、第五还原电位和第二氧化电位, 丰富了 Tb@C_{2v}(9)-C₈₂ 的氧化还原电位; 再者, Wang 等报道的 Tb@C_{2v}(9)-C₈₂-I 的第二还原电位(−1.35 V)介于我们观察到的第二还原电位(−0.79 V)和第三还原电位(−1.89 V)之间, 这可能是由于他们所测得的循环伏安曲线的分辨率不够好, 而将 Tb@C_{2v}(9)-C₈₂ 的第二还原电位和第三还原电位平均化了的结果。此外, 这里获得的 Tb@C₈₂ (I) 的电化学带隙($\Delta E = E_{1/2, \text{ox (I)}} - E_{1/2, \text{red (I)}}$)为 0.49 V, 与 Wang 等报道的数值(0.47 V)相一致。

图4 Tb@C₈₂ 异构体的循环伏安曲线

Figure 4 CV curves of Tb@C₈₂ isomers

(a) Tb@C₈₂ (I), (b) Tb@C₈₂ (II). Conditions: working electrode, Pt wire; counter electrode, Pt wire; reference electrode, Ag/AgCl; supporting electrolyte, 0.1 mol/L *n*-Bu₄NPF₆ in 1,2-dichlorobenzene; scan rate, 20 mV/s.

从图 4(b), Tb@C₈₂ (II) 的 CV 曲线, 可以看出: Tb@C₈₂ (II) 表现出六对可逆的还原峰(相应的半波电位依次为 −0.35、−0.62、−1.43、−1.78、−2.04 和 −2.45 V)与一对可逆的氧化峰(半波电位为 1.12 V)。一方面, 与 Tb@C₈₂ (I) 对应的氧化还原电位相比, Tb@C₈₂ (II) 的氧化还原电位有所升高, 表明后者具有较强的得电子能力。这里也观察到了第一氧化电位漂移并转化为第一还原电位的情况^[6]。另一方面, 二者的还原电位比较接近, 只是氧化电位差别较大, 从而说明 C₈₂ 碳笼的对称性对 Tb@C₈₂ 异构体的还原过程的影响较小, 而对其氧化过程影响较大。另外, 结合前线轨道的理论^[13], Tb@C₈₂ (I) 和 Tb@C₈₂ (II) 第一还原峰的电位都比较高, 可以推断 LUMO 轨道能级较低, 易得到电子。而第一还原峰和第二还原峰的电位相差较小, 可以推断两个电子只需克服电子间斥力便可进入相同的空 LUMO 轨道。第二还原峰和第三还原峰之间相差较大, 说明第二个电子和第三个电子进入了不同的轨道。

3 结论

利用制备型高效液相色谱分离技术, 我们分离得到了 Tb@C₈₂ 的两种异构体的纯品, 并通过 UV-vis-NIR 吸

表1 Tb@C₈₂ 异构体的半波电位(V vs. Fc/Fc⁺)Table 1 The half-wave potentials (V vs. Fc/Fc⁺) of Tb@C₈₂ isomers

Fullerene	^{red} E ₆	^{red} E ₅	^{red} E ₄	^{red} E ₃	^{red} E ₂	^{red} E ₁	^{ox} E ₁	^{ox} E ₂
Tb@C ₈₂ -I	—	−2.64	−2.35	−1.89	−0.79	−0.40	0.09	1.10
Tb@C ₈₂ -II	−2.45	−2.04	−1.78	−1.43	−0.62	−0.35	1.12	—
Tb@C ₈₂ -I ^a	—	—	—	—	−1.35	−0.36	0.11	—

^aRef. 10.

收光谱的表征确定了它们的 C₈₂ 碳笼分别具有 C_{2v} 和 C_s 对称性, 而且 Tb 是以 +3 价的形式内嵌于碳笼中的. CV 研究表明, C₈₂ 碳笼的对称性对 Tb@C₈₂ 的还原过程的影响较小, 而对其氧化过程影响较大. Tb@C₈₂ 的两种异构体都具有比较高的第一还原电位, 是较好的电子受体材料, 有可能在太阳能电池等方面获得实际应用.

References

- [1] (a) Jiang, L.; Wang, T.-S.; Shu, C.-Y.; Wang, C.-R. *Sci. China-Chem.* **2011**, *41*, 629 (in Chinese). (蒋礼, 王太山, 舒春英, 王春儒, 中国科学: 化学, **2011**, *41*, 629.) (b) Wang, Z.; Nakanishi, Y.; Noda, S.; Niwa, H.; Zhang, J.; Kitura, R.; Shinohara, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *125*, 11986. (c) Nakanishi, Y.; Omachi, H.; Matsuura, S.; Miyata, Y.; Kitaura, R.; Itami, K.; Shinohara, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 3102.
- [2] (a) Xie, Q.; Arias, R.; Echegoyen, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 775. (b) Alexey, A.; Shangfeng, Y.; Lothar, D. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5989.
- [3] Lu, X.; Slanina, Z.; Akasaka, T.; Tsuchiya, T.; Mizorogi, N.; Nagase, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5896.
- [4] Suzuki, T.; Kikuchi, K.; Oguri, F.; Nakao, Y.; Suzuki, S.; Achiba, Y.; Yamamoto, K.; Funasaka, H.; Takahashi, T. *Tetrahedron* **1996**, *52*, 4973.
- [5] Lu, X.; Feng, L.; Akasaka, T.; Nagase, S. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7723.
- [6] (a) Akasaka, T.; Kono, T.; Matsunaga, Y.; Wakahara, T.; Nakahodo, T.; Ishitsuka, M. O.; Maeda, Y.; Tsuchiya, T.; Kato, T.; Liu, M. T. H.; Mizorogi, N.; Slanina, Z.; Nagase, S. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 1294. (b) Suzuki, T.; Maruyama, Y.; Kato, T.; Kikuchi, K.; Achiba, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11006.
- [7] (a) 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. (b) Kikuchi, K.; Nakao, Y.; Suzuki, S.; Achiba, Y.; Suzuki, T.; Maruyama, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9367.
- [8] Xu, J. X.; Li, M. X.; Shi, Z. J.; Gu, Z. N. *Chem. Eur. J.* **2005**, *12*, 562.
- [9] (a) Bao, L.-P.; Pan, C.-W.; Slanina, Z.; Uhlik, F.; Akasaka, T.; Lu, X. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 9234. (b) Maeda, Y.; Matsunaga, Y.; Wakahara, T.; Takahashi, S.; Tsuchiya, T.; Ishitsuka, M.; Hasegana, T.; Akasaka, T.; Liu, M.; Kokura, K.; Horn, E.; Yoza, K.; Kato, T.; Okubo, S.; Kobayashi, K.; Nagase, S.; Yamamoto, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6858.
- [10] Fan, L.-Z.; Wu, Y.-Q.; Yang, S.-F.; Yang, S.-H. *Acta Chim. Sinica* **2004**, *62*, 2213 (in Chinese). (范楼珍, 吴月芹, 杨尚峰, 杨世和, 化学学报, **2004**, *62*, 2213.)
- [11] Wang, W.; Ding, J.; Yang, S.-F.; Li, X.-Y. *Electrochemical Properties of 4f-Block Metallofullerenes. In Fullerenes. Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*, Vol. 4, Eds.: Kadish, K. M.; Ruoff, R. S., Electrochemical Society, Pennington, **1997**, p. 417.
- [12] (a) Liu, F.-P.; Wang, S.; Guan, J.; Wei, T.; Zeng, M.; Yang, S.-F. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 5201. (b) Liu, F.-P.; Gao, C.-L.; Deng, Q.-M.; Zhu, X.-J.; Kostanyan, A.; Westerstrom, R.; Wang, S.; Tan Y.-Z.; Tao, J.; Xie, S.-Y.; Popov, A.; Greber, T.; Yang, S.-F. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 14764.
- [13] Hino, S.; Umishita, K.; Iwasaki, K.; Aoki, M.; Kobayashi, K.; Nagase, S.; Dennus, T.-J.-S.; Nakane, T.; Shinohara, H. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *337*, 65.

(Lu, Y.)