

## 光驱动的金属富勒烯分子磁开关<sup>\*</sup>

吴波<sup>\*,a,b</sup> 王冲<sup>a,b</sup> 李宝林<sup>a,c</sup> 王春儒<sup>a,b</sup>

(<sup>a</sup> 中国科学院化学研究所 北京分子科学国家研究中心 分子纳米结构与纳米技术重点实验室 北京 100190)

(<sup>b</sup> 中国科学院大学化学科学学院 北京 100049)

(<sup>c</sup> 内蒙古大学化学化工学院 呼和浩特 010030)

**摘要** 由于碳笼的保护,从外部操控内嵌富勒烯笼内分子的特性一直是一个挑战.通过在顺磁性金属富勒烯 Sc<sub>3</sub>C<sub>2</sub>@C<sub>80</sub> 碳笼外修饰具有光活性的偶氮苯-氮氧自由基,成功设计出基于金属富勒烯-氮氧自由基的分子开关,实现了原位可逆地光驱动远程控制金属富勒烯的顺磁特性.在不同光照条件下,利用偶氮苯的光异构化特性改变双自旋中心的相对位置,调整自旋-自旋、自旋-晶格相互作用,进而影响金属富勒烯的电子顺磁特性.研究发现,紫外光照下,氮氧自由基使金属富勒烯 Sc<sub>3</sub>C<sub>2</sub>@C<sub>80</sub> 的顺磁信号逐渐减弱,可见光照下 Sc<sub>3</sub>C<sub>2</sub>@C<sub>80</sub> 的顺磁信号又增强,由此实现了氮氧自由基作为顺磁开关的功能.

**关键词** 金属富勒烯;偶氮苯;氮氧自由基;光致异构;分子开关

## Light-driven Molecular Magnetic Switch for a Metallofullerene<sup>\*</sup>

Wu, Bo<sup>\*,a,b</sup> Wang, Chong<sup>a,b</sup> Li, Baolin<sup>a,c</sup> Wang, Chunru<sup>a,b</sup>

(<sup>a</sup> Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, CAS Key Laboratory of Molecular Nanostructure and Nanotechnology, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(<sup>b</sup> School of Chemical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(<sup>c</sup> School of Chemistry & Chemical Engineering, Inner Mongolia University, Huhhot 010030, China)

**Abstract** Metallofullerene Sc<sub>3</sub>C<sub>2</sub>@C<sub>80</sub> was synthesized by the arc-discharging method and isolated by multi-stage high performance liquid chromatography. Two Sc<sub>3</sub>C<sub>2</sub>@C<sub>80</sub> azobenzene nitroxide radical derivatives, compound I and II were synthesized through a Prato reaction, respectively. Usually, azobenzene undergoes *trans-cis* isomerization when irradiated with light tuned to an appropriate wavelength. The reverse *cis-trans* isomerization can be driven by light or occurs thermally in the dark. Thus, the compound I was excited by UV light, and it exhibited a strong absorption band decrease at around 340 nm and a slight increase at about 470 nm, which belonging to the  $\pi \rightarrow \pi^*$  and  $n \rightarrow \pi^*$  transition respectively. Similar to the azobenzene molecule in solution, the typical change of the absorption spectrum of compound I can be ascribed to the *trans-to-cis* transition with UV light irradiation. Similarly, the reverse isomerization of UV-irradiated compound I with visible light (475 nm) resulted in an obvious  $\pi \rightarrow \pi^*$  band increase, also indicating the reverse isomerization of compound I from *cis-to-trans* form. Besides, the structure and spin density distributions of compound I were calculated as well. It has two unpaired spins localizing on the Sc<sub>3</sub>C<sub>2</sub>@C<sub>80</sub> moiety and nitroxide radical. The magnetic property of metallofullerene can be manipulated by the spin interactions of the two spin centers. The electron paramagnetic resonance (EPR) signals of the *trans* isomer of the compound I are almost independent of each other. After UV light irradiation, the distance of the two spin centers decreased to  $r=0.752$  nm, and the strong spin-spin interaction weakened the EPR signals of Sc<sub>3</sub>C<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>. However, the decreased chain length between Sc<sub>3</sub>C<sub>2</sub>@C<sub>80</sub> and nitroxide radical would result in a weakened spin-lattice interaction, which increased the EPR signals of the nitroxide radical. Moreover, the UV-radiated compound I with visible light treated later for several minutes, and the EPR signals of Sc<sub>3</sub>C<sub>2</sub>@C<sub>80</sub> has a certain degree of recovery with visible light irradiation. Therefore, the compound I has sensitive and reversible spin variation with different light irradiation. The remote nitroxide radical group serves as a magnetic switch for the EPR signal of Sc<sub>3</sub>C<sub>2</sub>@C<sub>80</sub> through the photoisomerization properties of azobenzene bridge. The EPR signals of Sc<sub>3</sub>C<sub>2</sub>@C<sub>80</sub> moiety were decreased by the strong spin-spin interaction, and the EPR signals of Sc<sub>3</sub>C<sub>2</sub>@C<sub>80</sub> would be enhanced by larger space with visible light irradiation. Such magnetic switch for metallofullerenes has potential applications in quantum information processing and molecular devices.

**Keywords** metallofullerene; azobenzene; nitroxide radical; photoisomerization; molecular switch

<sup>\*</sup> Dedicated to the 10th anniversary of the Youth Innovation Promotion Association, CAS.

<sup>\*</sup> E-mail: zkywubo@iccas.ac.cn

Received December 15, 2021; published January 20, 2022.

**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. 52072374, 51772300, 51832008) and the Youth Innovation Promotion Association of CAS (No. 2018039).

<sup>\*</sup> 庆祝中国科学院青年创新促进会十年华诞.

项目受国家自然科学基金(Nos. 52072374, 51772300, 51832008)和中国科学院青年创新促进会(No. 2018039)资助.

## 1 引言

金属富勒烯因其内嵌金属的特性而具有多变的电子结构。碳笼和内嵌金属之间经过电子转移和重组之后,有的金属富勒烯分子轨道上具有了一个未成对电子,使得分子具有顺磁性<sup>[1-3]</sup>。顺磁性的内嵌金属富勒烯具有很长的自旋弛豫时间和相干一致性时间,在自旋探针、自旋电子学和量子计算机等方面都有重要的应用价值。然而,受到碳笼的保护,通过外界环境操控内嵌金属富勒烯碳笼内部团簇的性质非常困难。通常可以用化学修饰和变温等方式来调控内嵌金属富勒烯的顺磁特性<sup>[4-5]</sup>,但是灵敏地原位调控金属富勒烯的自旋性质仍然是一个挑战<sup>[6-7]</sup>。

目前,光调节是一种很有吸引力的调控方式,它可以远程精确地操作,并且能够减少对反应系统的污染。研究人员已经开发了一系列分子机器,如“分子活塞”、“分子升降机”、“分子手推车”和开关等,其运动特性受光调控<sup>[8-9]</sup>,这为我们探索金属富勒烯在光照下的可控磁性,促进其在分子机器和信息处理中的应用具有启发意义。偶氮苯是一种理想的光响应分子,在光激发下会发生分子同质异构体间相互转化<sup>[10-12]</sup>。偶氮苯的光致异构化行为是可逆的,稳态的反式构型受紫外光照射后会转变为顺式结构,顺式构型的偶氮苯受可见光照射或者加热时又恢复为反式构型。它的两种异构体都具有独特的光谱和几何特性,利用这种变化特征,可将其应用于分子探针、分子开关等光响应器件<sup>[13-15]</sup>。Shirai 等<sup>[16]</sup>合成了富勒烯-偶氮苯衍生物,基于有机材料的形状持久性和相对简单的合成,用于分子器件。部分研究人员认为,将偶氮苯和富勒烯结合会导致分子器件领域的进步,因为这两个官能团都具有特殊且新颖的性质<sup>[17-18]</sup>。

因此,本工作设计合成了偶氮苯自由基衍生物修饰的顺磁性金属富勒烯,利用偶氮苯的光敏感性调控了金属富勒烯  $\text{Sc}_3\text{C}_2@\text{C}_{80}$  的磁性特征。通过改变光照波长,影响双自旋中心距离,改变自旋极化作用,形成一个分子光开关,进而原位、可逆地操控顺磁金属富勒烯  $\text{Sc}_3\text{C}_2@\text{C}_{80}$  的磁性特征,这对于构建分子器件具有重要指导意义。

## 2 结果与讨论

### 2.1 金属富勒烯及衍生物的合成

金属富勒烯  $\text{Sc}_3\text{C}_2@\text{C}_{80}$  由 Kräschmer-Huffman 电弧放电法合成<sup>[19]</sup>,并通过多级高效液相色谱法分离。金属富勒烯衍生物通过 1,3-偶极环加成反应合成,如图 1a 所示。利用 DMol3 软件采用 PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) 赝势基组和 DNP (带极化的全电子双值原子基组),计算并优化了具有反式和顺式构象的化合物 I 的结构和自旋密度分布,如图 1b 所示。化合物 I 有两个未配对的自旋中心,分别位于  $\text{Sc}_3\text{C}_2@\text{C}_{80}$  部分和氮氧自由

基。两个自旋中心的距离随光照而变化,反式结构的两个自旋中心距离约为 2.048 nm,顺式结构为 0.752 nm。在化合物 I 中,偶氮苯单元的光异构化导致了分子的精细结构和偶极矩发生变化(见支持信息,图 S1~S4)。

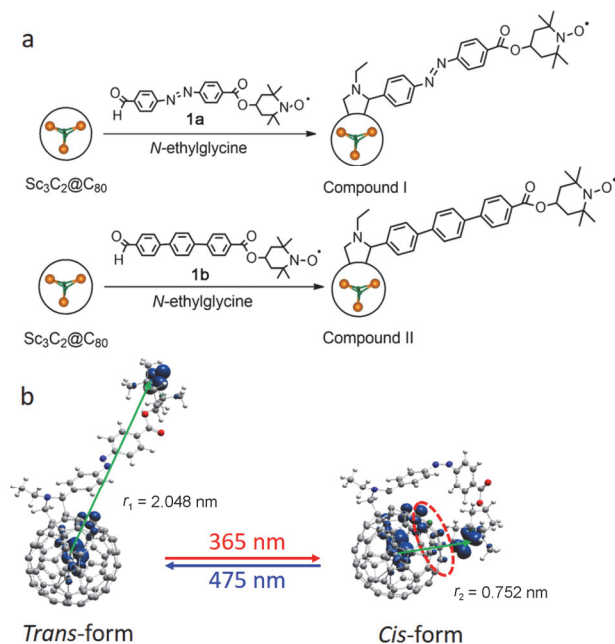


图 1 化合物 I 和 II 的结构及化合物 I 的自旋密度分布

**Figure 1** The constructions of compound I, II and the spin density distributions of compound I

(a) The synthesis of metallofullerene derivative compound I and II. (b) The calculated structure and spin density distributions of the compound I, and the reversible transformation of *trans* and *cis* isomer. The distance of the two spin centers in the *trans* form is about 2.048 nm, and the *cis* form is 0.752 nm

### 2.2 金属富勒烯衍生物的光致异构特性

偶氮苯的光致顺反异构化主要表现在 365 nm 的紫外光照条件下,光照的能量与  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁的能隙相当,引起偶氮苯的反式到顺式转化,而在 475 nm 的可见光照时,满足  $n \rightarrow \pi^*$  转变的能量,顺式异构体又转变成了反式构型<sup>[20-21]</sup>。实验发现,单独的偶氮苯-醛基氮氧自由基小分子化合物在 365 nm 的紫外光照条件下,340 nm 左右的吸收峰下降,470 nm 左右的吸收峰显著上升(图 2)。相似的,对于修饰了偶氮苯的化合物 I 与偶氮苯相比,化合物 I 对应的  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁的  $\lambda_{\text{max}}$  受取代基电子效应影响而发生位移。但是,仍然能够明显地看到,在紫外光照射下,340 nm 左右有较强的吸收带减弱,在 470 nm 左右有轻微的吸收带增加,分别属于  $\pi \rightarrow \pi^*$  和  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁。与溶液中的偶氮苯 1a 相似,化合物 I 吸收光谱的典型变化可归因于在紫外线照射下的反式-顺式转变。

### 2.3 金属富勒烯衍生物的电子顺磁共振光谱分析

电子顺磁共振波谱(EPR)是基于未成对电子的磁矩开发的一种磁共振技术,用于检测原子或分子中所含的未成对电子,并探索电子周围环境的特性<sup>[22-23]</sup>。通过 EPR 研究,我们可以获得金属富勒烯分子中的电子自旋

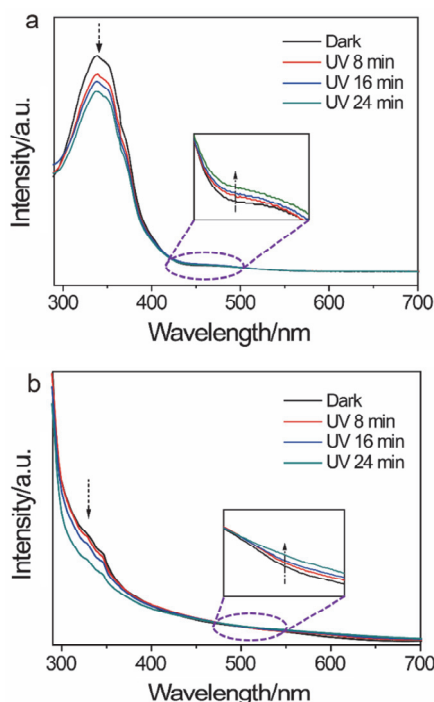


图2 紫外光照不同时间的紫外-可见吸收光谱变化

**Figure 2** The variation of UV/Vis spectra upon irradiation with UV light for different time

UV/Vis spectra of (a) N=N-TEMPO (1a) and (b) compound I upon irradiation with UV light for different time. Arrows clarify the trends of the spectral changes. Inset: enlargement of the signal at 420~500 nm, and 470~550 nm

分布情况,了解自旋与金属磁性核的超精细耦合,探知金属富勒烯自旋与磁性在不同环境下的变化.前期研究表明,Sc<sub>3</sub>C<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>分子的EPR谱图(见支持信息,图S5)呈现高度对称的22条超精细裂分谱线<sup>[24]</sup>,超精细耦合常数  $a(Y) = 6.256$  G,  $g = 2.0006$ .理论计算表明,Sc<sub>3</sub>C<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>分子的电子自旋位于分子中心的C<sub>2</sub>单元上,分子中的三个Sc高度对称且具有相同的化学环境.把2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基(TEMPO)通过偶氮苯与金属富勒烯Sc<sub>3</sub>C<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>连接后,在金属富勒烯Sc<sub>3</sub>C<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>和氮氧化物自由基中分别有两个自旋中心.同时,光致异构化导致化合物I的几何结构发生变化,自旋-自旋、自旋-晶格弛豫也有明显影响.

化合物I在黑暗条件下,双自旋中心的距离较远,自旋-自旋相互作用很弱,Sc<sub>3</sub>C<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>和氮氧化物自由基的EPR信号都存在(图3),两个自旋中心的EPR信号几乎是相互独立的.经过紫外线照射后,两个自旋中心的距离由2.048 nm减小到0.752 nm,化合物I的反式异构体部分变为顺式构型,自旋-自旋相互作用增强. Sc<sub>3</sub>C<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>的自旋密度集中在团簇内部,在富勒烯笼表面产生自旋极化效应从而产生负的自旋密度.两个自旋中心在靠近的过程中,氮氧化物自由基也会触发笼的自旋极化,产生过量的自旋密度.这使得富勒烯笼和Sc<sub>3</sub>C<sub>2</sub>簇的自旋-自旋弛豫变得更强,Sc<sub>3</sub>C<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>的自旋信号谱线明显变宽.同时,随着Sc<sub>3</sub>C<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>和氮氧自由基之间的距离减少,分子的有效半径减少,在空间振动

的振幅减弱,导致自旋-晶格相互作用的减弱,自旋-晶格弛豫时间增加<sup>[25-26]</sup>,氮氧自由基部分的EPR信号线宽减小,强度增加.

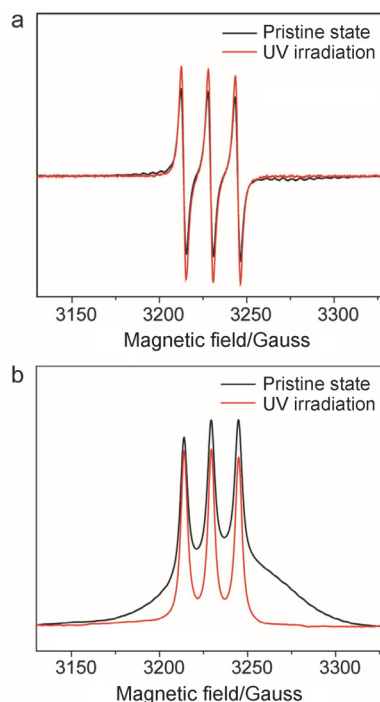


图3 化合物I在紫外光照前后的EPR光谱

**Figure 3** The EPR spectra of compound I in pristine state and after UV light irradiation

(a) The EPR spectra and (b) integral of compound I in pristine state (black) and after irradiated with UV light for 24 min (red)

随后,我们用可见光照射来进一步实现紫外光照射后的偶氮苯衍生物在可见光下的异构化作用,原位调控Sc<sub>3</sub>C<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>的顺磁特性.结果表明,在可见光(475 nm)照射下,化合物I的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 带明显增加, $n \rightarrow \pi^*$ 带减少,表明化合物I由顺式向反式转变(图4a).同时,我们用可见光处理紫外光照过的化合物I,测量其EPR信号(图4b).发现,Sc<sub>3</sub>C<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>典型的EPR信号增强,氮氧化物自由基部分的EPR信号在8 min的可见光照射下有一定程度的下降.因此,化合物I在不同光照条件下具有灵敏的可逆光异构化能力.

为了验证具有光异构化特性的偶氮苯桥梁对于操控金属富勒烯Sc<sub>3</sub>C<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>顺磁信号的重要作用,我们用相同的方法合成化合物II进行比较.化合物II<sup>[26]</sup>通过刚性苯环将氮氧自由基与Sc<sub>3</sub>C<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>连接,无偶氮结构,其两个自旋中心之间的距离与化合物I的反式构型相似.相同测试条件下的实验表明,化合物II的EPR信号在长时间紫外光照射下没有变化(见支持信息,图S6).因此证明偶氮苯基团的光异构化对调节化合物I中Sc<sub>3</sub>C<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>的两个自旋中心的距离和改变其磁性起着关键作用,化合物I中Sc<sub>3</sub>C<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>基团的EPR信号变化主要是受不同光辐照下的自旋-自旋和自旋-晶格相互作用的影响.



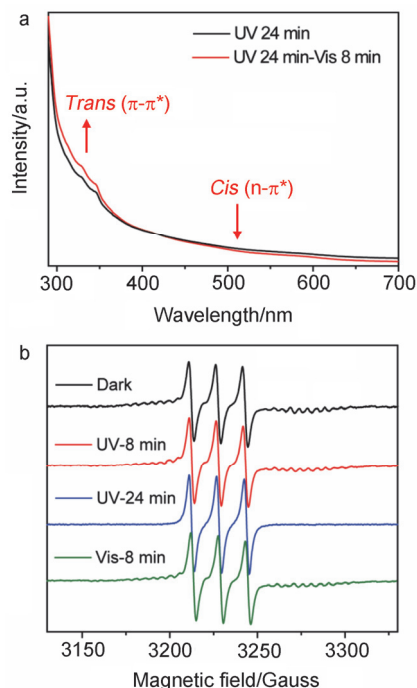


图4 化合物I在光照后的紫外-可见吸收光谱和EPR光谱

**Figure 4** The UV/Vis spectra and time-dependent EPR spectra of compound I at UV or visible light irradiation

(a) UV/Vis spectra of compound I upon irradiation with visible light after UV-irradiated 24 min. Arrows clarify the trends of the spectral changes. (b) Time-dependent EPR spectra of compound I at variable UV or visible light irradiation in toluene solution at argon atmosphere

同时, 我们通过反复切换紫外光(365 nm)和可见光(475 nm)照射, 实现化合物I在黑暗条件下(或可见光下)保持稳定的反式构型, 而在紫外光照射数分钟后明显转变为顺式。化合物I的EPR信号强度的变化反映 $\text{Sc}_3\text{C}_2@\text{C}_{80}$ 顺磁特性的变化, 并以此作为开关效率的指标。实验中把紫外-可见光循环切换12次(图5), 同时测试其EPR信号的变化, 发现化合物I有很好的光开关性质, 并具有良好的循环稳定性。因此, 偶氮苯分子机器可以有效地利用光操纵金属富勒烯的磁性。

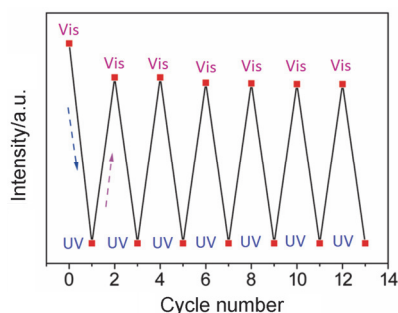


图5 化合物I反式和顺式构型的循环可逆EPR信号变化

**Figure 5** The EPR signals of the compound I in *trans* and *cis* configuration with UV or visible light irradiation reversible. Cyclic and reversible transitions of the compound I in *trans* and *cis* configuration with UV or visible light irradiation. The EPR signal (3200.8 G) intensity changes under different conditions

### 3 结论

我们巧妙地设计了 $\text{Sc}_3\text{C}_2@\text{C}_{80}$ 与偶氮苯自由基化合物连接的分子, 利用偶氮苯的光异构特性, 不同光照条件下改变双自旋中心距离, 调整自旋-自旋与自旋-晶格相互作用, 实现对金属富勒烯顺磁特性的原位可逆调控, 这为开发新型分子机器和自旋电子学的广泛应用奠定了科学基础。

### References

- [1] Popov, A. A.; Yang, S.-F.; Dunsch, L. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5989.
- [2] Niu, C.; Wang, G.-W. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 3633 (in Chinese). (牛闯, 王官武, 有机化学, **2020**, *40*, 3633.)
- [3] Dong, W.; Nie, M.-S.; Lian, Y.-F. *Acta Chim. Sinica* **2017**, *75*, 453 (in Chinese). (董薇, 聂梦思, 廉永福, 化学学报, **2017**, *75*, 453.)
- [4] Ma, Y.-H.; Wang, T.-S.; Wu, J.-Y.; Feng, Y.-Q.; Jiang, L.; Shu, C.-Y.; Wang, C.-R. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11570.
- [5] Meng, H.-B.; Zhao, C.; Nie, M.-Z.; Wang C.-R.; Wang T.-S. *Nanoscale* **2018**, *10*, 18119.
- [6] Feng, Y.-Q.; Wang, T.-S.; Li, Y.-J.; Li, J.; Wu, J.-Y.; Wu, B.; Jiang, L.; Wang, C.-R. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15055.
- [7] Yang, S.-F.; Wei, T.; Jin, F. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 5005.
- [8] Choi, Y.-J.; Kim, J.-T.; Yoon, W.-J.; Kang, D.-G.; Park, M.; Kim, D.-Y.; Lee, M.-H.; Ahn, S.-k.; Jeong, K.-U. *ACS Macro Lett.* **2018**, *7*, 576.
- [9] Dattler, D.; Fuks, G.; Heiser, J.; Moulin, E.; Perrot, A.; Yao, X.; Giuseppone, N. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 310.
- [10] Qian, H.-Y.; He, P.; Zhang, L.; Chen, K.; Xu, B.-B.; Lin, S.-L. *Chin. J. Org. Chem.* **2021**, *41*, 2891 (in Chinese). (钱鸿宇, 何品, 张璐, 陈珂, 徐彬彬, 林绍梁, 有机化学, **2021**, *41*, 2891.)
- [11] Zhai, Y.-L.; Xu, W.-J.; Meng, X.-R.; Hou, H.-W. *Acta Chim. Sinica* **2020**, *78*, 256 (in Chinese). (翟亚丽, 许文娟, 孟祥茹, 侯红卫, 化学学报, **2020**, *78*, 256.)
- [12] Bandara, H. M. D.; Burdette, S. C. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1809.
- [13] Tavazde, P.; Avendaño Franco, G.; Ren, P.-J.; Wen, X.-D.; Li, Y.-W.; Lewis, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 285.
- [14] Cheng, S.-C.; Wang, C.-H.; Lin, Y.-C.; Tsuchido, Y.; Suzuki, Y.; Sei, Y.; Kuo, T.-S.; Horie, M. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 50002.
- [15] Ichimura, K.; Oh, S.-K.; Nakagawa, M. *Science* **2000**, *288*, 1624.
- [16] Shirai, Y.; Sasaki, T.; Guerrero, J. M.; Yu, B.-C.; Hodge, P.; Tour, J. M. *ACS Nano* **2008**, *2*, 97.
- [17] Lee, T.-H.; Han, G.-Y.; Yi, M.-B.; Kim, H.-J.; Lee, J.-H.; Kim, S. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 43364.
- [18] Yan, Y.; Wang, X.; Chen, J. I. L.; Ginger, D. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8382.
- [19] Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *Nature* **1985**, *318*, 162.
- [20] Nakatsujii, S. I.; Fujino, M.; Hasegawa, S.; Akutsu, H.; Yamada, J.-I.; Gurman, V. S.; Vorobiev, A. K. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 2021.
- [21] Nachtigall, O.; Lomoth, R.; Dahlstrand, C.; Lundstedt, A.; Gogoll, A.; Webb, M. J.; Grennberg, H. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *2014*, 966.
- [22] Kato, T.; Suzuki, S.; Kikuchi, K.; Achiba, Y. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 13425.
- [23] Wang, T.-S.; Wang, C.-R. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 450.
- [24] Wang, T.-S.; Wu, J.-Y.; Xu, W.; Xiang, J.-F.; Lu, X.; Li, B.; Jiang, L.; Shu, C.-Y.; Wang, C.-R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 1786.
- [25] Li, Y.; Lei, X.; Lawler, R. G.; Murata, Y.; Komatsu, K.; Turro, N. J. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 741.
- [26] Wu, B.; Wang, T.-S.; Feng, Y.-Q.; Zhang, Z.-X.; Jiang, L.; Wang, C.-R. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6468.

(Cheng, F.)