

$^{15}\text{N}$  同位素标记的金属氮化物内嵌富勒烯的合成与表征邱玲<sup>a</sup> 梁家艺<sup>a</sup> 张竹霞<sup>\*,a,b,c</sup> 王太山<sup>\*,d</sup><sup>(a)</sup> 太原理工大学新材料界面科学与工程教育部重点实验室 太原 030024)<sup>(b)</sup> 太原理工大学化学学院 太原 030024)<sup>(c)</sup> 山西师范大学磁性分子与磁信息材料教育部重点实验室 太原 030000)<sup>(d)</sup> 中国科学院化学研究所分子纳米结构与纳米技术重点实验室 北京 100190)

**摘要** 利用电弧放电法制备了  $^{15}\text{N}$  同位素标记的金属氮化物内嵌富勒烯。制备过程中使用  $^{15}\text{NH}_4\text{Cl}$  作为固体氮源, 基于电弧放电方法在氦气氛中将石墨、金属钪和  $^{15}\text{NH}_4\text{Cl}$  高温原子化, 合成得到  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{80}$  和  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{78}$ 。利用高效液相色谱法进行分离纯化, 并通过质谱、紫外可见吸收光谱和核磁共振碳谱表征了  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{80}$ , 验证了  $^{15}\text{N}$  的成功标记, 还表明合成的  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{80}$  具有  $I_h\text{-C}_{80}$  碳笼。所制备的  $^{15}\text{N}$  标记的金属氮化物内嵌富勒烯中含有 98% 以上的  $^{15}\text{N}$  同位素, 将拓展金属富勒烯材料在同位素示踪等领域的应用。

**关键词** 金属富勒烯; 同位素标记; 固体氮源; 电弧放电法; 稀土钪

Synthesis and Characterizations of  $^{15}\text{N}$  Isotope Labeling Metal Nitride ClusterfullereneQiu, Ling<sup>a</sup> Liang, Jiayi<sup>a</sup> Zhang, Zhuxia<sup>\*,a,b,c</sup> Wang, Taishan<sup>\*,d</sup><sup>(a)</sup> Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)<sup>(b)</sup> College of Chemistry, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)<sup>(c)</sup> Key Laboratory of Magnetic Molecules and Magnetic Information Materials Ministry of Education, Shanxi Normal University, Taiyuan 030000, China)<sup>(d)</sup> CAS Key Laboratory of Molecular Nanostructure and Nanotechnology, Institute of Chemistry Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

**Abstract** In this work, we prepared the  $^{15}\text{N}$ -labeled metal nitride clusterfullerene by arc discharge method. In the synthetic process, scandium metal, graphite powder, and  $^{15}\text{NH}_4\text{Cl}$  were atomized by arc discharge method under helium atmosphere with  $^{15}\text{NH}_4\text{Cl}$  as solid nitrogen source, and finally  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{80}$  and  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{78}$  were obtained.  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{80}$  was isolated by high-performance liquid chromatography (HPLC) and characterized by matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight (MALDI-TOF) mass spectrometry, UV-Vis absorption spectra, and  $^{13}\text{C}$  NMR. These results demonstrate the successful labeling of  $^{15}\text{N}$  and also illustrate that the prepared  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{80}$  has an  $I_h\text{-C}_{80}$  cage. The prepared  $^{15}\text{N}$ -labeled metal nitride clusterfullerenes contain more than 98% of the  $^{15}\text{N}$  isotope, which will expand the application fields of metallofullerene materials such as isotope tracing. In detail, clusterfullerenes were separated from hollow fullerenes by multistage HPLC. And then pure samples of  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{80}\text{-}I_h$  and  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{78}$  were obtained. Mass spectrometry was used to characterize the molecular weight of  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{80}\text{-}I_h$  and  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{78}$ . According to the isotopic distributions of  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{80}\text{-}I_h$  and  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{78}$  in mass spectra, their molecular weight values have increased by 1 compared to those of unlabeled  $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{80}\text{-}I_h$  and  $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{78}$ , revealing the successful labeling of isotope  $^{15}\text{N}$  on the  $\text{Sc}_3\text{N}$  cluster. At the same time, we added  $\text{Y}_3\text{N}@\text{C}_{80}$  as an internal standard into  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{80}\text{-}I_h$  and  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{78}$  samples to further confirm the labeling of  $^{15}\text{N}$  atom on the  $\text{Sc}_3\text{N}$  cluster. Moreover, the UV-Vis absorption spectrum showed that the absorption of  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{80}$  begins at 820 nm, and the lowest energy transition was observed at 735 nm. Based on the absorption onset, the optical energy gap of  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{80}$  can be calculated, which is about 1.51 eV. According to the reported UV-Vis absorption spectra in literature, the carbon cage of the isolated  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{80}$  can be characterized as  $I_h$ -symmetry. The carbon nuclear magnetic resonance spectroscopy ( $^{13}\text{C}$  NMR) was executed by dissolving  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{80}$  in 1,2-dichlorobenzene- $d_4$  at 293 K. The  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum consists of only two NMR lines of chemical shifts of 143.60 and 136.37 with an intensity ratio of 3:1. This is a characteristic  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of the  $I_h$ -symmetric  $\text{C}_{80}$  carbon cage.

\* E-mail: zhangzhuxia@tyut.edu.cn; wangtais@iccas.ac.cn

Received February 25, 2022; published April 26, 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. 51832008, 52022098, 51972309), the Youth Innovation Promotion Association of Chinese Academy of Sciences (No. Y201910), the Opening Project of PCOSS, Xiamen University (No. 201928), and the Natural Science Foundation of Shanxi Province (No. 201901D111109).

国家自然科学基金(Nos. 51832008, 52022098, 51972309)、中科院青促会(No. Y201910)、固体表面物理化学国家重点实验室(厦门大学)开放课题(No. 201928)和山西省自然科学基金(No. 201901D111109)资助项目。

**Keywords** metal nitride clusterfullerenes; isotope labeling; solid nitrogen source; arc-discharge method; rare earth scandium

## 1 引言

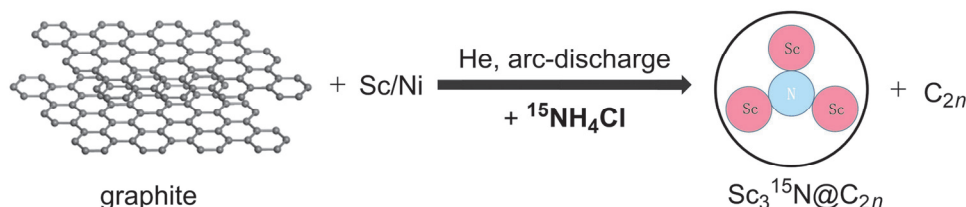
内嵌金属富勒烯是将金属原子或含金属的团簇嵌入到富勒烯空笼中形成的嵌套结构分子<sup>[1-3]</sup>。它的独特之处在于富勒烯外壳对内嵌团簇的保护作用以及内嵌团簇向碳笼的电荷转移。由于金属富勒烯在团簇化学、化学反应性、生物效应、物理学效应等方面具有应用潜力,金属富勒烯的合成一直得到了研究者的重点关注。其中,金属氮化物内嵌富勒烯的合成具有重要价值。这类金属富勒烯产率高、稳定性高,且拥有出色的物理和化学性质,使得其在电学、生物医学、材料科学等领域有广阔的应用前景<sup>[1,4-8]</sup>。随着金属富勒烯合成和分离方法的逐渐成熟,金属氮化物内嵌富勒烯的数量呈爆炸式增长,人们对于它们性质的研究也不断深入。

在金属富勒烯的研究上,目前人们开始有目的地探索合成一些具有特定功能的金属富勒烯,进而寻找这些分子材料的应用。具有同位素标记的分子在物质转化、生物医药、分析测试、能量代谢等多种领域具有应用<sup>[9]</sup>。阮龙飞等<sup>[10]</sup>以稳定同位素  $^{13}\text{C}$  直接替代掺入  $\text{C}_{60}$  碳笼上的骨架碳原子,合成了  $^{13}\text{C}-\text{C}_{60}$ , 结果表明富勒烯分子结构中  $^{13}\text{C}$  的引入,不改变富勒烯纳米材料的化学结构和性质,为安全、无损、定量的富勒烯纳米材料体内的生物安全性研究奠定重要基础。随着同位素标记技术的发展, $^{15}\text{N}$  稳定同位素标记的分子也越来越多。Bhate 等<sup>[11]</sup>报道了  $^{13}\text{C}$  和  $^{15}\text{N}$  同位素标记的钾离子通道(KcsA),从而检测离子通道的生理功能及代谢过程,为生物代谢、生命活动等方面的研究提供了方法和途径;Ruhland 等<sup>[12]</sup>合成了  $^{15}\text{N}$  标记的聚丙烯腈,结合原位红外光谱、核磁共振氮谱等测试表征手段,研究未标记和  $^{15}\text{N}$  标记的聚丙烯腈在热处理过程中的化学变化,因此, $^{15}\text{N}$  标记技术有助于物质转化机理的研究。相对而言,同位素标记的金属富勒烯目前还是很少,仍有待于进一步研究开发。

为了制备更多同位素标记的富勒烯,本研究选用金属氮化物团簇富勒烯为载体,合成  $^{15}\text{N}$  同位素标记的金

属氮化物内嵌富勒烯。合成金属氮化物内嵌富勒烯所需的氮源可分为气体氮源和固体氮源。1999 年,Stevenson 等<sup>[13]</sup>提出了“三金属氮化物模板(TNT)”,即在直流电弧反应器中通入少量  $\text{N}_2$  来制备  $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$ 。 $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$  的产率远高于之前发现的金属富勒烯。2003 年,Dunsch 等<sup>[14]</sup>在电弧炉中引入少量  $\text{NH}_3$  作为氮源,实现了金属氮化物内嵌富勒烯的选择性合成,使其成为碳灰中主要的富勒烯类产物,这被称为“反应气体气氛法”。然而在使用这两种气态氮源时,电弧炉要保持静态气氛,不能用于流动气氛条件。使用固体氮源作为合成金属氮化物内嵌富勒烯的方法也得到了较大发展。2012 年,Yang 等<sup>[15]</sup>探索使用尿素作为一种新的廉价氮源来合成高产率的金属氮化物内嵌富勒烯,并揭示使用尿素做氮源时消耗每克  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  得到的  $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$  产率与使用  $\text{N}_2$  时几乎相同,但远高于使用  $\text{NH}_3$  的产率。除了有机固体氮源,无机固体氮源也被用于探索合成金属氮化物内嵌富勒烯。2013 年,Liu 等<sup>[16]</sup>发展了一系列可变价态的含氮无机固体化合物作为新的氮源,用于合成钪基氮化物内嵌富勒烯,并发现当  $\text{NH}_4\text{SCN}$  作为氮源时,钪基氮化物内嵌富勒烯的产率最高。2020 年,Lu 等<sup>[17]</sup>利用氮化锆作为有效氮源显著提高了金属氮化物内嵌富勒烯  $\text{M}_3\text{N}@C_{80}$  ( $\text{M}=\text{Y}, \text{Sc}, \text{Gd}$ ) 的产率,表明了  $\text{ZrN}$  作为无机氮源的普适性。随着这些研究的开展,金属氮化物内嵌富勒烯的产率也逐步提高,未来将有利于功能和应用的开发。

考虑到同位素标记的固体氮源来源较为方便,我们选择了一种无机固体氮源: $^{15}\text{N}$  标记的氯化铵( $^{15}\text{NH}_4\text{Cl}$ )来合成  $^{15}\text{N}$  同位素标记的金属氮化物内嵌富勒烯。在实验中,我们以  $^{15}\text{NH}_4\text{Cl}$  为固体氮源,Sc/Ni 合金为 Sc 源,石墨为电极,氦气为工作气体,基于直流电弧放电法合成了稳定同位素标记的钪基氮化物内嵌富勒烯,合成过程如图 1 所示。利用高效液相色谱(HPLC)法分离纯化,并通过基质辅助激光解析电离飞行时间质谱(MALDI-TOF-MS)、紫外可见吸收光谱(UV-Vis)、核磁共振碳谱( $^{13}\text{C}$  NMR)表征了  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@C_{80}$ ,验证了  $^{15}\text{N}$  的存在以及



**图 1** 基于直流电弧放电法,用  $^{15}\text{NH}_4\text{Cl}$  作为固体氮源合成钪基氮化物内嵌富勒烯。 $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@C_{2n}$  和  $\text{C}_{2n}$  分别代表同位素标记的钪基氮化物内嵌富勒烯( $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@C_{80}$ ,  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@C_{78}$  等)和空笼富勒烯( $\text{C}_{60}$ ,  $\text{C}_{70}$ ,  $\text{C}_{76}$ ,  $\text{C}_{78}$ ,  $\text{C}_{84}$  等)

**Figure 1** Based on the dc-arc discharge method,  $^{15}\text{NH}_4\text{Cl}$  was used as an inorganic solid nitrogen source to synthesize Sc-based metal nitride clusterfullerenes.  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@C_{2n}$  and  $\text{C}_{2n}$  represent the isotope-labeled Sc-based metal nitride clusterfullerenes ( $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@C_{80}$ ,  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@C_{78}$ ) and hollow fullerenes ( $\text{C}_{60}$ ,  $\text{C}_{70}$ ,  $\text{C}_{76}$ ,  $\text{C}_{78}$ ,  $\text{C}_{84}$ , etc.), respectively

表征了  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{80}$  结构. 与此同时, 我们也合成了  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{78}$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{80}$ 的质谱分析

首先, 对色谱分离得到的样品  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{80}$  进行了质谱分析. 点样时在目标产物  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{80}$  中加入基质, 甲苯为溶剂. 测得的结果如图 2 所示. 图 2a 为  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{80}$  正离子模式下的质谱图, 图 2b 为  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{80}$  质谱峰的同位素分布图, 清楚地表明  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{80}$  的分子离子峰质荷比( $m/z$ )几乎以等差数列( $n=1$ )依次递增, 即 1110.00, 1111.00, 1112.02, 1113.02 和 1114.02. 相对于未标记的  $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{80}$  的分子离子峰,  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{80}$  质谱峰增加了 1, 验证了  $^{15}\text{N}$  同位素的成功标记, 改变了质谱峰的同位素分布. 并且质谱图中没有其他杂峰, 这也说明  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{80}$  样品的纯度较高. 由于原料  $^{15}\text{NH}_4\text{Cl}$  的  $^{15}\text{N}$  同位素纯度  $\geq 98\%$ , 因此可推断所制备的  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{80}$  分子中含有 98% 以上的  $^{15}\text{N}$  同位素.

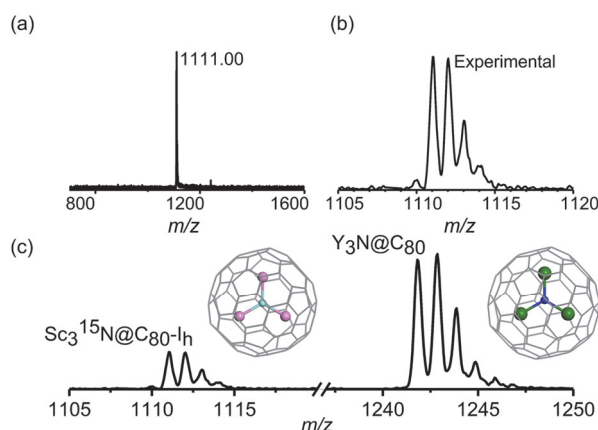


图 2 (a) 纯  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{80}$  的 MALDI-TOF 质谱图. (b)  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{80}$  实验中的同位素分布图. (c)  $\text{Y}_3\text{N}@\text{C}_{80}$  和  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{80}$  混合后的 MALDI-TOF 质谱图. 插图是它们各自的分子结构图, 在碳笼中 C 是灰色; 在内嵌团簇中  $^{15}\text{N}$  是青色, Sc 是洋红色,  $^{14}\text{N}$  是蓝色, Y 是绿色

Figure 2 (a) MALDI-TOF mass spectrum of pure  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{80}$ . (b) Isotope distribution map of  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{80}$ . (c) MALDI-TOF mass spectrum of  $\text{Y}_3\text{N}@\text{C}_{80}$  and  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{80}$  mixture. The insets show their respective molecular structures. In the carbon cage, C is gray; in the encaged cluster,  $^{15}\text{N}$  is cyan, Sc is magenta,  $^{14}\text{N}$  is blue, and Y is green

为了进一步验证  $\text{C}_{80}$  笼中  $^{15}\text{N}$  原子的存在, 将  $\text{Y}_3\text{N}@\text{C}_{80}$  作为内标加入  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{80}$  中, 图 2c 是二者的

同位素峰分布图, 插图是它们各自的分子结构图.  $\text{Y}_3\text{N}@\text{C}_{80}$  的分子离子峰分别为 1241.84, 1242.84, 1243.86, 1244.86 和 1245.86, 第一组分子离子峰为  $m/z = 1241.84$ . 而  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{80}$  的分子离子峰分别为 1110.00, 1111.00, 1112.02, 1113.02 和 1114.02, 第一组分子离子峰为  $m/z = 1111.00$ .  $\text{Y}_3\text{N}@\text{C}_{80}$  和  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{80}$  第一组分子离子峰  $m/z$  相差 130.84, 与二者模拟的分子离子峰  $m/z$  差值相同. 这进一步揭示了  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{80}$  中  $^{15}\text{N}$  原子的存在.  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{80}$  和  $\text{Y}_3\text{N}@\text{C}_{80}$  正离子模式下实验的和模拟的各同位素峰质荷比列于表 1.

### 2.2 $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{78}$ 的质谱分析

同样, 对纯化的  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{78}$  样品进行基质辅助激光解析电离飞行时间质谱分析. 点样时在产物  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{78}$  中加入基质, 仍旧以甲苯为溶剂. 测得的结果如图 3 所示. 图 3a 为  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{78}$  正离子模式下的质谱图, 图 3b 为  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{78}$  质谱峰的同位素分布图, 清楚地表明  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{78}$  的分子离子峰质荷比( $m/z$ )也以等差数列( $n=1$ )依次递增, 即 1086.00, 1087.00, 1088.02, 1089.02 和 1090.02. 相对于未标记的  $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{78}$  的分子离子峰,  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{78}$  质谱峰增加了 1, 验证了  $^{15}\text{N}$  同位素的成功标记. 由于原料  $^{15}\text{NH}_4\text{Cl}$  的  $^{15}\text{N}$  同位素纯度  $\geq 98\%$ , 因此可推断所制备的  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{78}$  分子中含有 98% 以上的  $^{15}\text{N}$  同位素.

为了进一步验证  $\text{C}_{78}$  笼中  $^{15}\text{N}$  原子的存在, 将  $\text{Y}_3\text{N}@\text{C}_{80}$  作为内标加入  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{78}$  中, 图 3c 是二者质谱峰的同位素分布图, 插图是它们各自的分子结构图.  $\text{Y}_3\text{N}@\text{C}_{80}$  的分子离子峰分别为 1241.84, 1242.84, 1243.86, 1244.86 和 1245.86; 而  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{78}$  的分子离子峰分别为 1086.00, 1087.00, 1088.02, 1089.02 和 1090.02.  $\text{Y}_3\text{N}@\text{C}_{80}$  和  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{78}$  第一组分子离子峰  $m/z$  相差 154.84, 与二者模拟的第一组分子离子峰  $m/z$  差值相同. 这进一步揭示了  $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{78}$  中  $^{15}\text{N}$  原子的存在.  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{78}$  和  $\text{Y}_3\text{N}@\text{C}_{80}$  正离子模式下实验的和模拟的各同位素峰质荷比列于表 1.

### 2.3 $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{80}$ 的谱学表征

我们研究了  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{80}$  的紫外可见吸收光谱, 如图 4a 所示. 富勒烯的吸收特性主要依赖于富勒烯碳笼上  $\pi$  电子的  $\pi-\pi^*$  跃迁, 因此与碳笼的结构及其电荷状态紧密相关. 外层碳笼的大小、对称性及外层碳笼所带电荷数都对金属富勒烯的紫外可见吸收有影响<sup>[18-19]</sup>.

表 1  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{80}$ ,  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{78}$ ,  $\text{Y}_3\text{N}@\text{C}_{80}$  实验的和模拟的同位素峰质荷比

Table 1 The experimental and simulated isotope peak mass-to-charge ratio of  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{80}$ ,  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{78}$  and  $\text{Y}_3\text{N}@\text{C}_{80}$

| 样品                                       | 实验同位素峰质荷比                                   | 模拟同位素峰质荷比                                   |
|------------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------|
| $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{80}$ | 1110.00, 1111.00, 1112.02, 1113.02, 1114.02 | 1109.89, 1110.89, 1111.89, 1112.89, 1113.89 |
| $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{78}$ | 1086.00, 1087.00, 1088.02, 1089.02, 1090.02 | 1085.89, 1086.89, 1087.89, 1088.89, 1089.89 |
| $\text{Y}_3\text{N}@\text{C}_{80}$       | 1241.84, 1242.84, 1243.86, 1244.86, 1245.86 | 1241.73, 1242.73, 1243.73, 1244.73, 1245.73 |

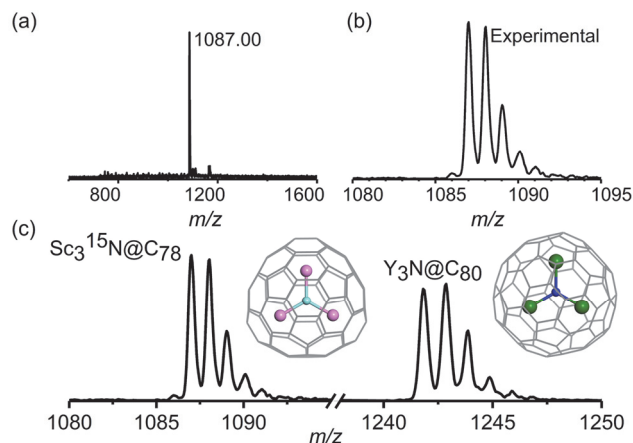


图3 (a) 纯  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{78}$  的 MALDI-TOF 质谱图. (b)  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{78}$  实验中的同位素分布图. (c)  $\text{Y}_3\text{N}@\text{C}_{80}$  和  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{78}$  混合后的 MALDI-TOF 质谱图. 插图是它们各自的分子结构图, 在碳笼中 C 是灰色; 在内嵌团簇中  $^{15}\text{N}$  是青色, Sc 是洋红色,  $^{14}\text{N}$  是蓝色, Y 是绿色

Figure 3 (a) MALDI-TOF mass spectrum of pure  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{78}$ . (b) Isotope distribution map of  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{78}$ . (c) The MALDI-TOF mass spectrum of  $\text{Y}_3\text{N}@\text{C}_{80}$  and  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{78}$  mixture. The insets show their respective molecular structures. In the carbon cage, C is gray; in the endo cluster,  $^{15}\text{N}$  is cyan, Sc is magenta,  $^{14}\text{N}$  is blue, and Y is green

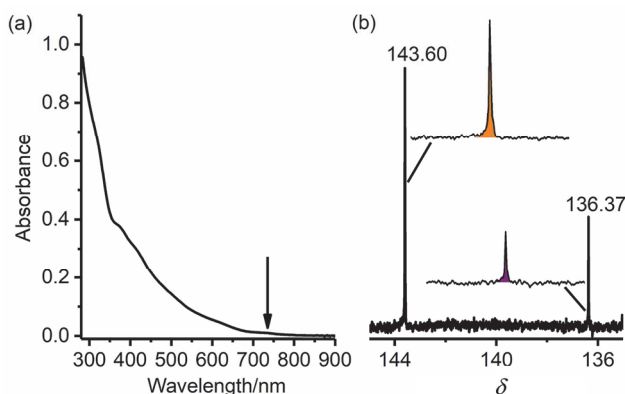


图4 (a)  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{80}$  的紫外可见吸收光谱. (b)  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{80}$  的核磁共振碳谱图. 插图为两条谱线的积分面积, 左右谱线的面积积分分别为 68279.89, 22795.17, 谱线位移强度比为 3 : 1

Figure 4 (a) The UV-Vis absorption spectrum of  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{80}$ . (b) Carbon NMR spectrum of  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{80}$ . The inset is the integral area of the two spectral lines. The area integrals of the left and right spectral lines are 68279.89 and 22795.17. The spectral line displacement intensity ratio is 3 : 1

$\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{80}$  吸收谱的吸收起始位置位于 820 nm 左右, 在 735 nm 处观察到最低能级跃迁. 根据吸收起始点, 可以计算出  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{80}$  的光学带隙约为 1.51 eV. 通常认为 1.0 eV 是大带隙和小带隙富勒烯的分水岭, 因而可以把  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{80}$  归类为大带隙富勒烯<sup>[20]</sup>. 这一结论与之前所报道过的未标记  $\text{Sc}_3\text{N}@\text{I}_h\text{-C}_{80}$  的吸收光谱几乎一致<sup>[20]</sup>, 表明所制备的  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{80}$  也具有  $\text{I}_h\text{-C}_{80}$  碳笼.

核磁共振波谱分析法是表征和分析金属富勒烯结构的强有力手段. 通过分析富勒烯碳笼上  $^{13}\text{C}$  的 NMR 谱峰, 我们可以推导出富勒烯碳笼的对称性等信息, 同

时也可以探知内嵌团簇动力学<sup>[18]</sup>. 在 293 K 下将  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{80}$  溶解在氘代邻二氯苯中, 测量其核磁共振碳谱( $^{13}\text{C}$  NMR), 如图 4b 所示. 该谱图仅包含两条位移分别为 143.60 和 136.37 且强度比为 3 : 1 的 NMR 信号. 而这正是  $\text{I}_h\text{-C}_{80}$  碳笼的特征谱图, 它们分别来自于轮烯位碳原子(两个六元环和一个五元环共用的碳原子)和芡位碳原子(三个六元环共用的碳原子)<sup>[13,21-22]</sup>. 因此所制备的  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{80}$  也进一步验证为具有  $\text{I}_h\text{-C}_{80}$  碳笼.

### 3 结论

使用  $^{15}\text{N}$  标记的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  作为固体氮源, 基于直流电弧放电法合成了同位素标记的钪基氮化物内嵌富勒烯, 即  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{80}$  和  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{78}$ . 二者中  $^{15}\text{N}$  的存在是通过质谱确定的, 并使用了  $\text{Y}_3\text{N}@\text{C}_{80}$  作为内标来进一步验证. 所制备的  $^{15}\text{N}$  标记的金属氮化物内嵌富勒烯中含有 98% 以上的  $^{15}\text{N}$  同位素. UV-Vis 吸收光谱和  $^{13}\text{C}$  NMR 表征了  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{80}$  具有  $\text{I}_h\text{-C}_{80}$  碳笼. 本研究选择  $^{15}\text{NH}_4\text{Cl}$  无机固体氮源, 合成了  $^{15}\text{N}$  标记的  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{80}$  和  $\text{Sc}_3^{15}\text{N}@\text{C}_{78}$ , 表明  $^{15}\text{NH}_4\text{Cl}$  能在电弧放电过程中快速分解, 产生的 N 原子将参与到金属富勒烯的组装过程中. 本研究表明  $^{15}\text{NH}_4\text{Cl}$  作为氮源也能用来合成其他种类金属氮化物内嵌富勒烯, 因此,  $^{15}\text{NH}_4\text{Cl}$  作为固体氮源具有普适性. 所制备的  $^{15}\text{N}$  同位素标记的金属氮化物内嵌富勒烯可用于同位素示踪等, 未来我们将继续研究该类型同位素标记的内嵌富勒烯的性质和功能, 拓展金属富勒烯的应用领域.

### References

- [1] Yang, S. F.; Liu, F. P.; Chen, C. B.; Jiao, M. Z.; Wei, T. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 11822.
- [2] 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.)
- [3] Shi, J. J.; Hu, Z. Q.; Yang, Y. H.; Bu, Y. X.; Shi, Z. J. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2019**, 37, 1907077 (in Chinese). (施俊杰, 胡子琦, 杨逸豪, 步宇翔, 施祖进, 物理化学学报, **2019**, 37, 1907077.)
- [4] Chaur, M. N.; Melin, F.; Ortiz, A. L.; Echegoyen, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 7514.
- [5] Dunsch, L.; Yang, S. F. *Small* **2007**, 3, 1298.
- [6] Dunsch, L.; Yang, S. F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 3067.
- [7] Lu, X.; Feng, L.; Akasaka, T.; Nagase, S. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 7723.
- [8] Rodriguez-Fortea, A.; Balch, A. L.; Poblet, J. M. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 3551.
- [9] Liu, T. T.; Wang, H. S.; Zhang, M. X.; Wang, M.; Chen, X. *Polym. Bull.* **2019**, (4), 1 (in Chinese). (刘婷婷, 王华山, 张明秀, 王美, 陈醒, 高分子通报, **2019**, (4), 1.)
- [10] Ruan, L. F.; Chang, X. L.; Sun, B. Y.; Guo, C. B.; Dong, J. Q.; Yang, S. T.; Gao, X. F.; Zhao, Y. L.; Yang, M. *Chin. Sci. Bull.* **2014**, 59, 905 (in Chinese). (阮龙飞, 常雪灵, 孙宝云, 郭翠彬, 董金泉, 杨胜韬, 高兴发, 赵宇亮, 杨敏, 科学通报, **2014**, 59, 905.)
- [11] Bhate, M. P.; Wylie, B. J.; Thompson, A.; Tian, L.; Nimigeen, C.; McDermott, A. E. *Protein. Expres. Purif.* **2013**, 91, 119.
- [12] Ruhland, K.; Frenzel, R.; Horny, R.; Nizamutdinova, A.; van Wüllen, L.; Moosburger-Will, J.; Horn, S. *Polym. Degrad. Stab.* **2017**, 146, 298.
- [13] Stevenson, S.; Rice, G.; Glass, T.; Harich, K.; Cromer, F.; Jordan, M. R.; Craft, J.; Hadju, E.; Bible, R.; Olmstead, M. M.; Maitra, K.; Fisher, A. J.; Balch, A. L.; Dorn, H. C. *Nature* **1999**, 401, 55.
- [14] Dunsch, L.; Krause, M.; Noack, J.; Georgi, P. *J. Phys. Chem. Solids*

- 2004, 65, 309.
- [15] Jiao, M. Z.; Zhang, W. F.; Xu, Y.; Wei, T.; Chen, C. B.; Liu, F. P.; Yang, S. F. *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 2666.
- [16] Liu, F. P.; Guan, J.; Wei, T.; Wang, S.; Jiao, M. Z.; Yang, S. F. *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 3814.
- [17] Lu, Y. X.; Zhang, J.; Zhao, C.; Nie, M. Z.; Wang, C. R.; Wang, T. S. *Sci. China. Chem.* **2020**, 64, 29.
- [18] Popov, A. A.; Yang, S. F.; Dunsch, L. *Chem. Rev.* **2013**, 113, 5989.
- [19] Popov, A. A.; Avdoshenko, S. M.; Pendás, A. M.; Dunsch, L. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 8031.
- [20] Krause, M.; Dunsch, L. *ChemPhysChem* **2004**, 5, 1445.
- [21] Wang, T. S.; Chen, N.; Xiang, J. F.; Li, B.; Wu, J. Y.; Xu, W.; Jiang, L.; Tan, K.; Shu, C. Y.; Lu, X.; Wang, C. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 16646.
- [22] Wang, T. S.; Feng, L.; Wu, J. Y.; Xu, W.; Xiang, J. F.; Tan, K.; Ma, Y. H.; Zheng, J. P.; Jiang, L.; Lu, X.; Shu, C. Y.; Wang, C. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 16362.

(Lu, Y.)