

内嵌镧金属富勒烯的高产率合成及异构体比例调控

孙 畅 赵莎莎 陈 莹 陈木青 谢云鹏 卢 兴*

(华中科技大学材料科学与工程学院,材料成型与模具国家重点实验室,武汉 430074)

摘要: 采用电弧放电法制备内嵌镧金属富勒烯的原灰,通过改变氦气压力及电流强度来提高内嵌镧金属富勒烯产率。原灰由 1,2,4-三氯苯提取并回溶入甲苯后,利用分析型高相液相色谱(HPLC)对提取液中各富勒烯组分进行分析。通过分别衡量 3 种常见含镧金属富勒烯 $\text{La}@C_{2n}-C_{82}$ 、 $\text{La}@C_s-C_{82}$ 和 $\text{La}_2@C_{80}$ 与 C_{84} 的相对峰面积比,探讨了氦气压力和电流强度等对 3 种金属富勒烯产率的影响。实验结果表明,氦气压力与电流强度共同决定了金属富勒烯的产率,在(1) 低电流高氦气压、(2) 中等电流中等氦气压、(3) 高电流低氦气压的条件下都可以高产率地获得含镧金属富勒烯。此外,调整电流强度和氦气压力可以改变 $\text{La}@C_{2n}-C_{82}$ 和 $\text{La}@C_s-C_{82}$ 的相对比例。例如,在电流为 100、120 A 或氦气压为 20、35 kPa 时,此前认为的“minor”异构体 $\text{La}@C_s-C_{82}$ 的含量甚至高于“major”异构体 $\text{La}@C_{2n}-C_{82}$ 。还发现降低电流强度或减小氦气压力可促进 $\text{La}_2@C_{80}$ 的生成,这表明 $\text{La}_2@C_{80}$ 与 $\text{La}@C_{82}$ 的形成过程可能是不同的。

关键词: 镧; 金属富勒烯; 电弧放电法; 制备; 提取

中图分类号: O614.33⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2018)02-0295-05

DOI: 10.11862/CJIC.2018.031

High-Yield Synthesis and Isomeric Ratio Control of La Endohedral Metallofullerenes

SUN Chang ZHAO Sha-Sha CHEN Ying CHEN Mu-Qing XIE Yun-Peng LU Xing*

(State Key Laboratory of Material Processing and Die & Mould Technology, School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: La-containing metallofullerenes were synthesized with a direct current arc-discharge method, and the experimental conditions such as helium pressure and current density were optimized to improve the yield of metallofullerenes ($\text{La}@C_{2n}-C_{82}$, $\text{La}@C_s-C_{82}$ and $\text{La}_2@C_{80}$). The raw soot was extracted by 1,2,4-trichlorobenzene and was then redissolved in toluene. The yields of the La-containing metallofullerenes were discussed based on the high performance liquid chromatographic results by comparing their peak areas with that of C_{84} . Experimental results show that the high yield of $\text{La}@C_{82}$ can be attributed to a synergetic effect of current density and He pressure, *i.e.* (1) low current and high He pressure; (2) medium current and medium He pressure; and (3) high current and low He pressure. Furthermore, the relative ratio of $\text{La}@C_{2n}-C_{82}$ and $\text{La}@C_s-C_{82}$ can be adjusted by changing the current density and He pressure. Surprisingly, it is discovered that low current density or low He pressure facilitates the formation of $\text{La}_2@C_{80}$, indicating that the formation process of $\text{La}_2@C_{80}$ may be different from that of $\text{La}@C_{82}$.

Keywords: La; fullerene, metallofullerene; arc-discharge; extraction

收稿日期: 2017-05-20。收修改稿日期: 2017-07-24。

国家自然科学基金(No.51472095, 51602097, 51672093)资助项目。

*通信联系人。E-mail: lux@hust.edu.cn

富勒烯碳笼中嵌入金属原子或金属簇后形成的一类新型化合物被称为内嵌金属富勒烯。早在 1985 年, Smalley 等^[1]将附着 La_2O_3 的石墨盘在密闭的惰性气氛中进行激光烧蚀, 检测到了内嵌镧金属富勒烯的质谱信号, 这也是第一次探测到金属富勒烯的存在。1991 年, Chai 等^[2]利用甲苯成功提取得到 $\text{La}@\text{C}_{82}$, 此后, 内嵌镧金属富勒烯逐渐吸引了人们的眼光。科学研究者不仅检测到 $\text{La}@\text{C}_{82}$, 还检测到少量双金属富勒烯 $\text{La}_2@\text{C}_{80}$ ^[3-4]。1993 年, Kikuchi 等^[5]首次成功分离得到 $\text{La}@\text{C}_{82}$ 。2000 年, Akasaka 等通过核磁共振方法确认 $\text{La}@\text{C}_{82}$ 具有 2 种同分异构体 $\text{La}@\text{C}_{27}-\text{C}_{82}$ ^[5]和 $\text{La}@\text{C}_s-\text{C}_{82}$ ^[7]。

随着 $\text{La}@\text{C}_{82}$ 和 $\text{La}_2@\text{C}_{80}$ 的成功合成和分离, 近年来, 关于它们的化学反应性^[8-12]和物理化学特性也有许多报道^[13], 这进一步推动了关于金属富勒烯衍生物应用的研究。2007 年, Tsuchiya 等^[14]报道了 $\text{La}@\text{C}_{82}(\text{Ad})$ 纳米棒显示出 p 型特性, 明显不同于 $\text{C}_{60}(\text{Ad})$ 的 n 型特性, 这一发现使得 $\text{La}@\text{C}_{82}(\text{Ad})$ 纳米棒可能作为场发射器件而被广泛应用。2010 年, Takano 等^[15]报道了 $(\text{La}_2@\text{C}_{80})^{\cdot-}\text{-exTTF}^{\cdot+}$ 给-受体共轭结构, 发现它具有特殊的光电性能。2011 年, Akasaka 等^[16]报道了 $\text{La}_2@\text{C}_{80}$ 与 TCNEO 反应所得 [5, 6] 加成产物, 发现可通过将富勒烯衍生物掺入导电有机盐内提高其导电特性。此外, Guldi 等^[17]指出溶解在不同极性溶剂中的 $\text{La}_2@\text{C}_{80}-\text{ZnP}$ 在光激发下产生不同的自由基离子对, 即通过改变有机溶剂的极性可以实现 $\text{La}_2@\text{C}_{80}$ 的给受体性质转变; 而通常认为富勒烯和金属富勒烯只能作为电子受体。为进一步研究 $\text{La}@\text{C}_{82}$ 与 $\text{La}_2@\text{C}_{80}$ 及其衍生物的电化学性质^[18-20]、光物理性质^[21]、磁学性质及电子运输特性^[22-23]等, 提高其合成产率已经成为一个不可回避的课题。

一般认为, 影响电弧法合成 $\text{La}@\text{C}_{82}$ 产率的因素有氦气压和阳极填充物内成分等。例如, Saito 等^[24]发现在氦气压较低时, $\text{La}@\text{C}_{82}$ 产率较高, 同时降低氦气压可提高 $\text{La}@\text{C}_s-\text{C}_{82}$ 相对于 $\text{La}@\text{C}_{27}-\text{C}_{82}$ 的产率。Yang 等^[25]报道以 LaNi_2 为阳极填充物, La/C 物质的量之比在一定范围内时, 可高产率获得 $\text{La}@\text{C}_{82}$; 而在高氦气压下 $\text{La}@\text{C}_s-\text{C}_{82}$ 的产率甚至高于 $\text{La}@\text{C}_{27}-\text{C}_{82}$ 。以上工作主要集中在氦气压和阳极填充物等条件对内嵌镧金属富勒烯产率的单独作用, 因而得出相互矛盾的结果。因此, 本文着眼于氦气压和电流的协同作用, 发现二者对 $\text{La}@\text{C}_{27}-\text{C}_{82}$ 与

$\text{La}@\text{C}_s-\text{C}_{82}$ 相对比例及双金属富勒烯 $\text{La}_2@\text{C}_{80}$ 产率具有明显的影响, 为高产率合成此类化合物提供了实验依据。

1 实验部分

1.1 实验试剂

甲苯 (99.99%) 购于国药集团化学试剂有限公司, 1, 2, 4-三氯苯 (TCB, 99.99%) 购于上海晶纯生化科技股份有限公司, 光谱纯碳粉 (99.99%) 和 La_2O_3 粉末 (99.99%) 均购于常熟环宇稀土分公司。以上药品均直接使用。

1.2 实验过程

按照 $n_{\text{La}}:n_{\text{C}}=1:20$ 分别称取 La_2O_3 和光谱纯碳粉, 均匀混合后将混合物填充到空心碳棒 ($\Phi=8\text{ mm}\times 115\text{ mm}$, 孔 $\Phi=6\text{ mm}\times 80\text{ mm}$) 中并压实。在管式炉中氦气气氛下 $1\text{ }000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温 10 h , 取出后置入真空电弧炉内, 调整电流至 200 A 保持 10 min 预热。随后, 充入一定压强的氦气, 在不同电流强度条件下进行电弧放电。

在自制真空电弧炉中, 当电流小于 80 A 时, 电弧能量很低, 碳棒燃烧速度过于缓慢; 而当电流大于 120 A 时, 电弧能量过大, 容易破坏固定阳极的金属底座。因此本文中电流范围选定为 $80\sim 120\text{ A}$ 。氦气压范围选定为 $10\sim 65\text{ kPa}$ 。

按照上述条件制备原灰, 分别取每种条件下所得原灰 2 g 溶于 100 mL TCB 中, 在氦气气氛中回流, 提取 8 h 。冷却后将提取液过滤, 取滤液旋干并回溶于 50 mL 甲苯中, 充分超声后采用孔径为 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 的有机系滤膜过滤, 取滤液浓缩用于质谱及分析型高效液相色谱 (SHIMADZU, 日本) 检测。使用 Buckyprep 色谱柱 ($4.6\text{ mm}\times 250\text{ mm}$, Cosmosil Nacalai Tesque), 甲苯为流动相, 流速为 $1.0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 进样量为 $20\text{ }\mu\text{L}$, 检测器波长为 330 nm 。质谱仪 (Bruker Daltonics Inc., 德国) 采用正离子线性模式。实验流程图如图 1 所示。

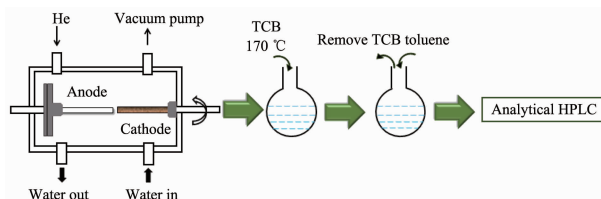


图 1 内嵌镧金属富勒烯的合成及提取过程示意图

Fig.1 Scheme of synthesis and extraction of La-containing metallofullerenes

2 结果与讨论

以电流 90 A, 氦气压 20 kPa 条件下的原灰提取液质谱图为例 (图 2), 可以看出原灰中含有大量 La@C_{74} , La@C_{82} 和 $\text{La}_2\text{@C}_{80}$ 等金属富勒烯。

2.1 氦气压力对 La@C_{82} 产率的影响

不同恒定电流(80、90、100、110、120 A)条件下采用不同氦气压(10、20、35、50、65 kPa)获得原灰, 并采用高效液相色谱分析提取液, 通过对比 La@C_{82} ($\text{La@C}_{2v}\text{-C}_{82}$ 和 $\text{La@C}_s\text{-C}_{82}$)或 $\text{La}_2\text{@C}_{80}$ 与 C_{84} (原灰中含量第三的空心富勒烯)的相对峰面积来判断 La@C_{82} 和 $\text{La}_2\text{@C}_{80}$ 产率的高低, 色谱图如图 3 所示。由图 3a、3b 可知, 在电流为 80 或 90 A 时, La@C_{82} 产率较

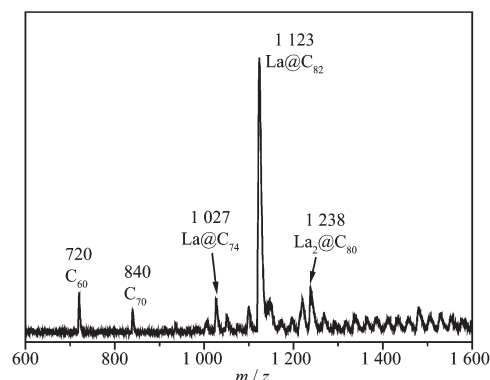
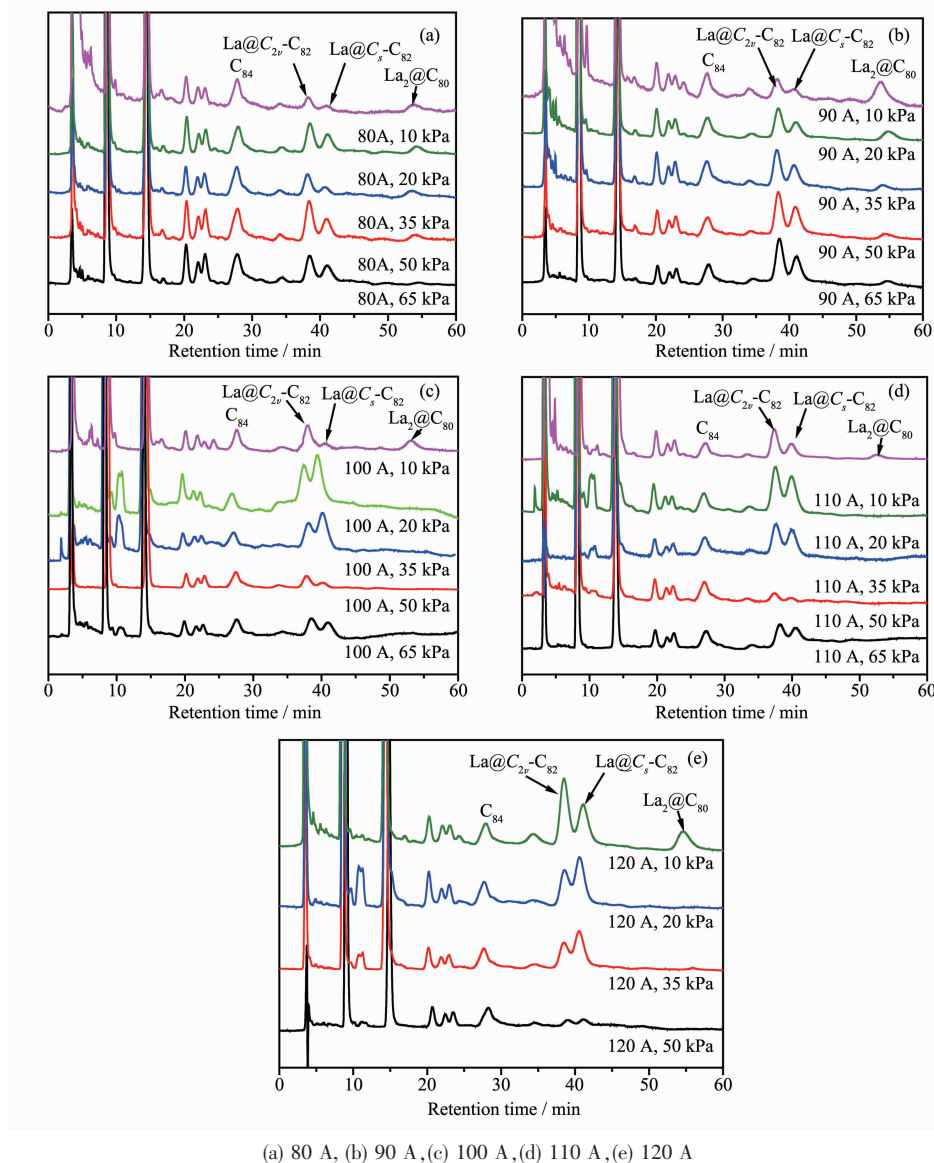


图 2 电流 90 A 和氦气压 20 kPa 时获得原灰提取液质谱图

Fig.2 Mass spectrum of the extract of La soot (90 A, 20 kPa)



(a) 80 A, (b) 90 A, (c) 100 A, (d) 110 A, (e) 120 A

图 3 在一定电流强度下,不同氦气压力下制备的原灰提取液的 HPLC 图

Fig.3 HPLC profiles of the extract of the carbon soot obtained under different He pressures but a given current density

低且随氦气压变化无明显规律;当电流为 100、110 A(图 3c、3d)时,随着氦气压升高, La@C_{82} 产率先增大后减小再增大,在 20 kPa 时达到最大值;当电流值为 120 A(图 3e)时, La@C_{82} 产率随氦气压增大而降低(见图 4)。此外,由图 3c~e 可知,氦气压对改变 La@C_{82} 两种异构体 $\text{La@C}_s\text{-C}_{82}$ 和 $\text{La@C}_{2s}\text{-C}_{82}$ 的相对比例也有一定作用,随着氦气压降低, $\text{La@C}_s\text{-C}_{82}$ 相对 $\text{La@C}_{2s}\text{-C}_{82}$ 比例反而增大,这一变化规律与 Saito 等^[24]的研究结果一致,即低气压对 $\text{La@C}_s\text{-C}_{82}$ 的生成具有促进作用,同时也证明“minor”异构体 $\text{La@C}_s\text{C}_{82}$ 的产率也可以高于“major”异构体 $\text{La@C}_{2s}\text{-C}_{82}$ 。另外,由图 3 可知,低氦气压对提高双金属富勒烯 $\text{La}_2\text{@C}_{80}$ 产率也有促进作用,在氦气压为 10 kPa、电流为 120 A 时 $\text{La}_2\text{@C}_{80}$ 产率达到最大,其峰面积为 C_{84} 峰面积的 1.24 倍。

2.2 电流对 La@C_{82} 产率的影响

我们发现,内嵌金属富勒烯产率的高低是由氦气压和电流共同决定的。氦气分子不仅参与粒子(金属原子、碳原子及其他存在形式)之间的碰撞,还控制着阳极蒸发速度;氦气压越高,单位时间内携带进入电弧等离子区的粒子越多,阳极蒸发越快,电弧等离子区粒子浓度越大。电流的大小决定粒子携带能量的大小,电流越大粒子动能越大,粒子间碰撞越激烈。当氦气压为 10 kPa(图 4a)时,阳极蒸发速率缓慢,粒子浓度很低,此时需要较大动能驱使粒子间碰撞激烈形成金属富勒烯,因此 La@C_{82} 产率随着电流增大而增大,在电流为 120 A 时达到最大值。当氦气压为 20、35 kPa(图 4b、4c 线)时,阳极蒸发速率增大,粒子浓度增大,此时粒子不需要过大动能就能互相碰撞形成稳定碳笼, La@C_{82} 产率在电流为 100 A 时达到最大值。当氦气压为 50、65 kPa

(图 4d、4e 线)时,粒子浓度相对较大,此时仅需电流提供较小动能使其碰撞即可获得较高产率金属富勒烯,因此 La@C_{82} 产率在电流为 90 A 时达到最大值。

当电流与氦气压均较小(电流为 80 及 90 A,氦气压为 10、20、35 kPa)时,体系内能量不足导致金属先于石墨蒸发,粒子间无法充分碰撞形成金属富勒烯,因此产率低。当电流与氦气压均较大(电流为 120 A,氦气压为 50 kPa)时,此时体系内能量较大,阳极消耗速度过快,燃烧不均匀,大部分粒子快速沉积至炉壁以碳纳米管、石墨碎片等其他形式存在,无法形成稳定碳笼。与此同时,多数能量以光和热的形式转化,破坏金属富勒烯的结构,导致产率低。而在低电流高氦气压、中等电流中等氦气压及高电流低氦气压等较为温和的条件下,阳极蒸发速度适中,粒子具有较大动能且在电弧等离子区共存时间较长,碰撞机会多,可在一定程度上提高金属富勒烯产率。综上所述, La@C_{82} 产率是电流和氦气压综合作用的结果,采用温和条件可以提高 La@C_{82} 的产率。

如图 4 所示,电流为 120 A 和氦气压为 10 kPa 的条件为制备内嵌镧金属富勒烯的最优条件,此时 La@C_{82} 的峰面积为 C_{84} 的峰面积的 5.18 倍, $\text{La}_2\text{@C}_{80}$ 的峰面积为 C_{84} 的峰面积 1.24 倍。此外,当电流为 100 和 120 A 时, $\text{La@C}_s\text{-C}_{82}$ 的峰面积大于 $\text{La@C}_{2s}\text{-C}_{82}$ 的峰面积,可达 1.45 倍,这表明通过调整电流可在一定程度上调控 $\text{La@C}_{2s}\text{-C}_{82}$ 和 $\text{La@C}_s\text{-C}_{82}$ 的比例。因此,采用 La_2O_3 为阳极填充物,TCB 为提取溶剂时,通过调节氦气压和电流可以有效的提高“minor”异构体的含量,高产率地获得 $\text{La@C}_s\text{-C}_{82}$ 。

3 结 论

采用电弧放电法成功制备了 La@C_{82} 和 $\text{La}_2\text{@C}_{80}$ 并考察了氦气压力及电流对二者产率的影响,得到以下结论:

(1) 氦气压和电流共同决定 La@C_{82} 产率的高低,氦气压越高,粒子浓度越大;电流越大,粒子所携带动能越大,只有保证粒子之间长时间充分碰撞才能提高 La@C_{82} 产率。因此低电流高氦气压、中等电流中等氦气压及高电流低氦气压等条件下可以高产率获得 La@C_{82} 。

(2) 在电流强度足够的情况下(100 和 120 A),降低氦气压可促进 $\text{La@C}_s\text{-C}_{82}$ 的生成,甚至使其含

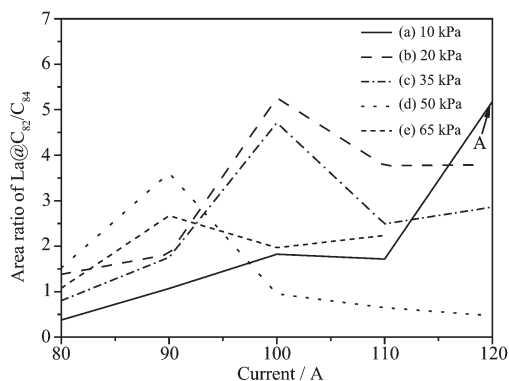


图 4 La@C_{82} 与 C_{84} 的峰面积比

Fig.4 Area ratio of $\text{La@C}_{82}/\text{C}_{84}$

量高于通常认为的“major”产物 $\text{La}@C_{2n}-C_{82}$, 这为调控 $\text{La}@C_{82}$ 不同异构体比例提供了新的思路, 具体原因仍需进一步探索。

(3) 降低氦气压或电流可提高 $\text{La}_2@C_{80}$ 产率, 这说明双金属富勒烯的形成过程可能与单金属的不同。

提高内嵌镧金属富勒烯的产率不仅为今后研究其独特的光、电、磁及化学性质等打下坚实的基础, 同时也为合成新型内嵌金属富勒烯提供了一些有益的参考。

参考文献:

- [1] Heath J R, Curl R F, Smalley R E, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**,**107**(25):7779-7780
- [2] Chai Y, Guo T, Jin C, et al. *J. Phys. Chem.*, **1991**,**95**(20): 7564-7568
- [3] Alvarez M M, Gillan E G, Holczer K, et al. *J. Phys. Chem.*, **1991**,**95**(26):10561-10563
- [4] Yeretzian C, Hansen K, Alvarez M M, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **1992**,**196**(3/4):337-342
- [5] Kikuchi K, Suzuki S, Nakao Y, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **1993**,**216**(1):67-71
- [6] Akasaka T, Wakahara T, Nagase S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**,**122**(38):9316-9317
- [7] Akasaka T, Wakahara T, Nagase S, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2001**,**105**(15):2971-2974
- [8] Lu X, Nikawa H, Tsuchiya T, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**,**49**(3):594-597
- [9] Yamada M, Okamura M, Sato S, et al. *Chem. Eur. J.*, **2009**, **15**(40):10533-10542
- [10] Feng L, Wakahara T, Nakahodo T, et al. *Chem. Eur. J.*, **2006**,**12**(21):5578
- [11] Tsuchiya T, Wielopolski M, Sakuma N, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**,**133**(34):13280-13283
- [12] Maeda Y, Tsuchiya T, Lu X, et al. *Nanoscale*, **2011**,**3**(6): 2421-2429
- [13] Lu X, Feng L, Akasaka T, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**,**41** (23):7723-60
- [14] Tsuchiya T, Kumashiro R, Tanigaki K, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**,**130**(2):450-451
- [15] Takano Y, Herranz M A, Martín N, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**,**132**(23):8048-8055
- [16] Yamada M, Minowa M, Sato S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**,**133**(11):3796-3799
- [17] Feng L, Radhakrishnan S G, Mizorogi N, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**,**133**(19):7608-7618
- [18] Feng L, Nakahodo T, Wakahara T, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**,**127**(49):17136-17137
- [19] Takano Y, Yomogida A, Nikawa H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**,**130**(48):16224-16230
- [20] Tsuchiya T, Sato K, Kurihara H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**,**128**(45):14418
- [21] Takano Y, Obuchi S, Mizorogi N, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**,**134**(47):19401-19408
- [22] Sato S, Seki S, Honsho Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, **133**(8):2766-2771
- [23] Sato S, Nikawa H, Seki S, et al. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2012**,**51**(7):1589-1591
- [24] Saito Y, Yokoyama S, Inakuma M, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **1996**,**250**(1):80-84
- [25] Lian Y, Yang S, Yang S. *J. Phys. Chem. B*, **2002**,**106**(12): 3112-3117