



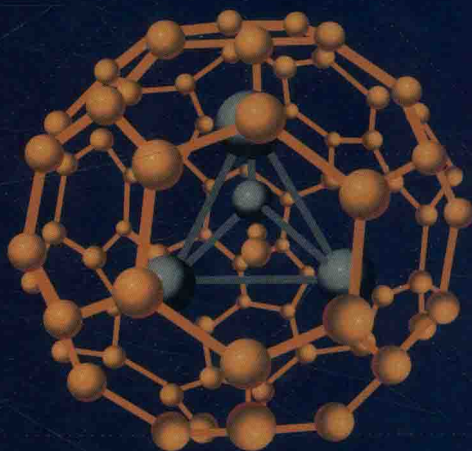
“十三五”国家重点出版物
出版规划项目

纳米材料前沿 >

Metallofullerene: From Basics to Applications

金属富勒烯 从基础到应用

王春儒 王太山 甄明明 编著



化学工业出版社



“十三五”国家重点出版物
出版规划项目

纳米材料前沿 >

Metallofullerene: From Basics to Applications

金属富勒烯 从基础到应用

王春儒 王太山 甄明明 编著



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书依据作者研究团队以及国内外金属富勒烯材料的最新研究进展,从金属富勒烯的结构特点出发,系统介绍了金属富勒烯材料的制备、表征、磁性、电学与发光性质、复合分子体系及化学反应性,并介绍了金属富勒烯在磁共振成像、肿瘤治疗及其他生物医学领域的应用。

本书可供从事金属富勒烯材料及其相关领域的研究人员及高等院校相关专业师生参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

金属富勒烯:从基础到应用/王春儒,王太山,甄明明
编著. —北京:化学工业出版社,2018.7
(纳米材料前沿)
ISBN 978-7-122-32141-1

I. ①金… II. ①王… ②王… ③甄… III. ①金属材料-纳米材料-研究 ②碳-纳米材料-研究 IV. ①TB383

中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第096802号

责任编辑:韩霄翠 仇志刚
文字编辑:向东
责任校对:王素芹
装帧设计:尹琳琳

出版发行:化学工业出版社
(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)
印 装:北京瑞禾彩色印刷有限公司
710mm×1000mm 1/16 印张15½ 字数257千字
2018年10月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888
(传真:010-64519686)
售后服务:010-64518899
网 址:<http://www.cip.com.cn>
凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:98.00元

版权所有 违者必究

总序

SERIES
PREFACE

纳米材料是国家战略前沿重要研究领域。《中华人民共和国国民经济和社会发展第十三个五年规划纲要》中明确要求：“推动战略前沿领域创新突破，加快突破新一代信息通信、新能源、新材料、航空航天、生物医药、智能制造等领域核心技术。”发展纳米材料对上述领域具有重要推动作用。从“十五”期间开始，我国纳米材料研究呈现出快速发展的势头，尤其是近年来，我国对纳米材料的研究一直保持高速发展，应用研究屡见报道，基础研究成果精彩纷呈，其中若干成果处于国际领先水平。例如，作为基础研究成果的重要标志之一，我国自2013年开始，在纳米科技研究领域发表的SCI论文数量超过美国，跃居世界第一。

在此背景下，我受化学工业出版社的邀请，组织纳米材料研究领域的有关专家编写了“纳米材料前沿”丛书。编写此丛书的目的是为了及时总结纳米材料领域的最新研究工作，反映国内外学术界尤其是我国从事纳米材料研究的科学家们近年来有关纳米材料的最新研究进展，展示和传播重要研究成果，促进学术交流，推动基础研究和应用基础研究，为引导广大科技工作者开展纳米材料的创新性工作，起到一定的借鉴和参考作用。

类似有关纳米材料研究的丛书其他出版社也有出版发行，本丛书与其他丛书的不同之处是，选题尽量集中系统，内容偏重近年来有影响、有特色的新颖研究成果，聚焦在纳米材料研究的前沿和热点，同时关注纳米新材料的产业战略需求。丛书共计十二分册，每一分册均较全面、系统地介绍了相关纳米材料的研究现状和学科前沿，纳米材料制备的方法学，材料形貌、结构和性质的调控技术，常用研究特定纳米材料的结构和性质的手段与典型研究结果，以及结构和性质的优化策略等，并介绍了相关纳米材料在信息、生物医药、环境、能源等领域的前期探索性应用研究。

丛书的编写，得到化学及材料研究领域的多位著名学者的大力支持和积极响应，陈小明、成会明、刘云圻、孙世刚、张洪杰、顾忠泽、王训、杨卫民、张立群、唐智勇、王春儒、王树等专家欣然应允分别担任分册组织人员，各位作者不懈努力、齐心协力，才使丛书得以问世。因此，丛书的出版是各分册作者辛勤劳动的结果，是大家智慧的

结晶。另外，丛书的出版得益于化学工业出版社的支持，得益于国家出版基金对丛书出版的资助，在此一并致以谢意。

众所周知，纳米材料研究范围所涉甚广，精彩研究成果层出不穷。愿本丛书的出版，对纳米材料研究领域能够起到锦上添花的作用，并期待推进战略性新兴产业的发展。

万立骏

识于北京中关村

2017年7月18日

金属富勒烯是将金属原子或含有金属的团簇嵌入到富勒烯笼内形成的新奇结构。由于富勒烯外壳对内嵌金属原子（团簇）的保护作用以及两者之间的电子转移，金属富勒烯具有许多独特的物理化学特性，在信息、能源、生物医药等领域具有广阔的应用前景。近年来随着金属富勒烯宏量生产技术的突破，可以预期在不久的将来必会形成新的研究热潮。

笔者有幸于1997年在日本名古屋大学做博士后期间进入金属富勒烯这一研究领域，之后到德国德累斯顿固体研究所继续研究这一课题。2002年初，笔者回国并在中国科学院化学研究所建立自己的富勒烯研究室，历经二十载，参与和见证了金属富勒烯学科成长过程中的许多关键时刻。金属富勒烯的发展可大致归结为三个阶段。

第一个阶段是金属富勒烯发现后的十五年。1985年，Kroto和Smalley等人模拟宇宙星云的高真空、高能量环境，利用激光溅射真空室内石墨块的方法，第一次发现了足球结构的富勒烯分子。随即他们就想到笼状的富勒烯应该能够嵌入金属原子，于是他们将石墨块在 LaCl_3 溶液中浸泡后再用激光溅射，首次发现了 $\text{La}@\text{C}_{60}$ 对应的质谱峰，从此开启了金属富勒烯的时代。在此后的十五年里，科学家们将主要精力放在什么样的金属原子能够置入富勒烯笼内，结果发现大部分稀土金属和一些铜系金属能够形成金属富勒烯，而大部分过渡金属无法形成稳定的金属富勒烯分子。

金属富勒烯研究的第二个阶段是1999年开始的第二个十五年。1999年，美国科学家Dorn等人在合成金属富勒烯时真空装置不慎漏入空气，偶然发现了金属氮化物内嵌富勒烯，同时笔者在日本名古屋大学Shinohara教授实验室紧接着发现了金属碳化物富勒烯结构。由此，金属富勒烯研究进入了金属与非金属化合物团簇内嵌富勒烯时代。之后，金属氧化物、金属硫化物、金属氟化物等内嵌富勒烯相继被发现。2000年，笔者和Dorn实验室又各自独立发现金属富勒烯结构可以打破稳定富勒烯必须遵守的著名独立五元环规则，引发了另一个改变金属富勒烯碳笼结构的研究热点。因此，这个阶段的主要特点是探索新结构的金属富勒烯，不断为这一分子家族增添新的成员。当然，金属富勒烯的物化性质研究也在这一阶段逐步展开，特别是以金属富勒烯光电磁特性为代表的多功能研究迅速发展。

俗话说“三十而立”，2015年，金属富勒烯新结构的研究渐渐落潮，逐步进入金属富勒烯应用腾飞的第三个阶段。这一年，依托中国科学院化学研究所的金属富勒烯生产与纯化技术，国际第一条金属富勒烯生产线在厦门福纳新材料公司建成，为金属富勒烯应用研究的下一个黄金十五年奠定了物质基础。由于有了充足的 $\text{Gd}@C_{82}$ 原料，同年笔者实验室在利用金属富勒烯作为磁共振造影剂做动物实验时，第一次将造影剂浓度提高了10多倍到毫摩尔量级，结果惊奇地发现经过磁共振造影后，荷瘤小鼠的肿瘤很快就坏死了。进一步研究发现金属富勒烯在射频辅助下能够特异地摧毁肿瘤血管。近几年来，以金属富勒烯抗肿瘤为代表的研究陡然加速，产业资本已经全面介入，金属富勒烯造福人类的日子已经悄悄来临。

作为从事金属富勒烯研究二十年的老兵，笔者已经将自己的科学生涯与这一先进纳米材料融为一体，而金属富勒烯也是值得终身为之奉献的材料。本书写成在金属富勒烯新结构研究黄金十五年落潮和应用研究全面腾飞交际之时，希望能够对当前阶段的研究做些总结，吸引更多的年轻科学工作者加入到金属富勒烯应用研究的热潮之中。

感谢化学工业出版社和“纳米材料前沿”编委会主任万立骏院士的组织，让金属富勒烯的阶段性研究成果以中文的形式出版。希望借此书，向国内广大读者展示金属富勒烯的特色，促进学科交叉，共同推动我国纳米材料科学技术的发展。本书包含十章，主要介绍了金属富勒烯的特色和研究热点，包括制备、表征、结构、磁性、电学、发光、给受体、主客体、反应性、医学成像、肿瘤治疗等内容。本书的编写，得到了蒋礼、吴波、李杰、赵富稳四位博士以及研究生蒙海兵、赵冲、聂明哲、贾旺、李蕾、刘帅、周悦、李雪的协助，在此一并致以谢意。

囿于时间和能力，书中难免欠缺和疏漏之处，望专家和读者见谅并不吝赐教。

王春儒

2018年5月21日于北京

Chapter 1

第1章

金属富勒烯的结构与特性

001

1.1 金属富勒烯的发现	002
1.2 金属富勒烯家族	004
1.2.1 单金属内嵌富勒烯	004
1.2.2 双金属内嵌富勒烯	008
1.2.3 金属团簇内嵌富勒烯	009
1.3 金属富勒烯的结构特性	017
1.3.1 内嵌金属富勒烯的几何构型	017
1.3.2 电子转移与结构稳定性	023
1.3.3 独立五元环规则	024
1.4 小结	029
参考文献	030

Chapter 2

第2章

金属富勒烯的制备与分离

035

2.1 富勒烯制备简介	036
2.2 金属富勒烯的制备	037
2.2.1 金属氮化物内嵌富勒烯的合成	038
2.2.2 金属碳化物内嵌富勒烯的合成	040
2.2.3 金属氧化物内嵌富勒烯的合成	040
2.2.4 金属硫化物内嵌富勒烯的合成	041
2.2.5 金属氰化物内嵌富勒烯的合成	041
2.2.6 金属碳氢化物内嵌富勒烯的合成	042
2.2.7 金属碳氮化物富勒烯的合成	042
2.3 金属富勒烯的分离	042
2.3.1 提取方法	043
2.3.2 色谱分离法	044

Chapter 3

第3章

金属富勒烯的表征

055

2.3.3 化学分离法	046
2.4 小结	049
参考文献	049

3.1 光谱方法	056
3.1.1 吸收光谱法	056
3.1.2 红外光谱法	058
3.1.3 拉曼光谱法	060
3.2 核磁共振技术	062
3.3 单晶X射线衍射技术	066
3.4 理论计算方法	068
3.4.1 预测金属富勒烯结构	069
3.4.2 电荷转移	072
3.4.3 成键和光谱特性	075
3.5 小结	076
参考文献	077

Chapter 4

第4章

金属富勒烯的磁性

081

4.1 顺磁性的金属富勒烯及其电子顺磁共振研究	082
4.1.1 顺磁性的内嵌单金属富勒烯	083
4.1.2 顺磁性的内嵌金属团簇富勒烯	084
4.1.3 金属富勒烯的自旋活化	086
4.1.4 金属富勒烯的自旋与顺磁性调控	091

4.2 金属富勒烯的磁性与单分子磁体	095
4.2.1 金属富勒烯的顺磁性	096
4.2.2 内嵌金属富勒烯的单分子磁体性质	097
4.3 金属富勒烯磁性的应用	099
4.3.1 量子计算与信息存储	099
4.3.2 分子开关	100
4.3.3 磁场感知	101
4.4 小结	102
参考文献	102

5.1 金属富勒烯的电化学特性	108
5.2 金属富勒烯的半导体特性	114
5.2.1 有机太阳能电池材料	114
5.2.2 场效应晶体管材料	115
5.2.3 热电器件材料	117
5.2.4 单分子器件	118
5.2.5 其他分子电子功能	119
5.3 金属富勒烯的发光特性	121
5.3.1 镧系金属富勒烯的发光	121
5.3.2 镧系金属富勒烯的发光与磁性调控	123
5.3.3 铜系金属富勒烯的发光	124
5.3.4 其他金属富勒烯的发光	125
5.4 小结	126
参考文献	126

Chapter 5

第5章

金属富勒烯的电学与发光性质

107

Chapter 6

第6章

金属富勒烯的复合分子体系

131

6.1 金属富勒烯的给受体分子	132
6.2 金属富勒烯在不同介质中的电子特性	136
6.3 金属富勒烯的主客体体系	139
6.4 小结	142
参考文献	143

Chapter 7

第7章

金属富勒烯的化学反应性

147

7.1 环加成反应	148
7.1.1 硅烷基化反应	148
7.1.2 1,3-偶极环加成反应	149
7.1.3 Diels-Alder 环加成反应	151
7.1.4 Bingel-Hirsch 反应	152
7.1.5 金属富勒烯与卡宾的加成反应	152
7.1.6 碳自由基加成反应	153
7.2 单键加成反应	153
7.3 水溶化修饰	155
7.4 小结	159
参考文献	159

Chapter 8

第8章

金属富勒烯磁共振成像造影剂应用

165

8.1 单金属钆内嵌富勒烯造影剂	166
8.2 钆氮化物内嵌富勒烯造影剂	177
8.3 小结	179
参考文献	179

9.1 金属富勒烯抑制肿瘤生长	188
9.2 金属富勒烯肿瘤血管阻断治疗	193
9.3 小结	200
参考文献	201

10.1 富勒烯在抗自由基和细胞保护中的应用	206
10.2 富勒烯在氧化损伤保护中的应用	210
10.2.1 在辐射损伤保护中的应用研究	210
10.2.2 在化学药物损伤保护中的应用研究	211
10.2.3 在抗氧化损伤机制中的研究	216
10.3 富勒烯的光动力治疗研究	218
10.4 其他生物学应用	224
10.5 金属富勒烯生物体内代谢分布行为研究	226
10.6 小结	227
参考文献	227

索引	231
----	-----

Chapter 9

第9章

金属富勒烯肿瘤治疗应用

185

Chapter 10

第10章

富勒烯和金属富勒烯在其他生物医学领域的应用

205

Chapter 1

第1章

金属富勒烯的结构与特性

- 1.1 金属富勒烯的发现
- 1.2 金属富勒烯家族
- 1.3 金属富勒烯的结构特性
- 1.4 小结

内嵌富勒烯^[1]是指将金属离子、含金属的离子簇、非金属原子、分子等嵌入富勒烯碳笼内的一类特殊分子。内嵌富勒烯不但具有富勒烯碳笼的物理化学性质，还兼具其内嵌原子或团簇的磁性、光致发光、量子物理等诸多优异特性^[2,3]。更重要的是，内嵌包合物与碳笼二者的相互结合往往使内嵌富勒烯分子突破原有的物理化学行为，从而大大拓宽了富勒烯分子的应用领域。因此研究内嵌富勒烯对于探索新型功能分子材料具有非常重要的意义。内嵌富勒烯的种类具体包括内嵌金属富勒烯、内嵌惰性原子富勒烯和内嵌分子富勒烯，其中内嵌金属富勒烯产率更高、结构更加多样、性质更为丰富，具有重要的研究价值^[4,5]。本章将介绍金属富勒烯的发现、金属富勒烯家族以及金属富勒烯的结构特性。

1.1 金属富勒烯的发现

要讲金属富勒烯的发现，就必须先了解富勒烯的发现过程。早在1965年，二十面体 $C_{60}H_{60}$ 被认为是一种可能的拓扑结构。20世纪60年代，科学家们对非平面的芳香结构产生了浓厚的兴趣，很快就合成了碗状分子碗烯（corannulene）。日本科学家大泽映二在与儿子踢足球时想到，也许会有一种分子由sp杂化的碳原子组成，比如将几个碗烯拼起来的共轭球状结构，实现三维芳香性。他开始研究这种球状分子，不久他得出这种结构可以由截去一个二十面体的顶角得到，并称其为截角二十面体，就像足球的形状那样，同时，他还预言了 C_nH_n 分子的存在。大泽虽然在1970年就预言了 C_{60} 分子的存在，遗憾的是，由于语言障碍，他的两篇用日文发表的文章并没有引起人们的重视，而大泽本人也没有继续对这种分子进行研究，因而使得 C_{60} 的发现已经是15以后的事了。

1970年汉森（R.W.Henson）设计了一种 C_{60} 的分子结构，并用纸制作了一个模型。然而这种碳的新形式的证据非常弱，包括他的同事都无法接受。富勒烯的第一个光谱证据是在1984年由美国新泽西州艾克森实验室的罗芬（Rohlfing）、考克斯（Cox）和科多（Kldor）发现的，当时他们使用由莱斯大学理查德·斯莫利设计的激光气化团簇束流发生器，用激光气化蒸发石墨，用飞行时间质谱发现了一系列 C_n （ $n=3, 4, 5, 6$ ）和 C_{2n} （ $n \geq 10$ ）的峰，而相距较近的 C_{60} 和

C_{70} 的峰是最强的, 不过很遗憾, 他们没有做进一步的研究, 也没有探究这个强峰的意义。

英国萨塞克斯大学的波谱学家克罗托 (H.W.Kroto) 在研究星际空间暗云中富含碳的尘埃时, 发现此尘埃中有氰基聚炔分子 (HC_nN , $n < 15$), 克罗托很想研究该分子形成的机制, 但没有相应的仪器设备。1984年克罗托赴美参加在得克萨斯州奥斯汀举行的学术会议, 并到莱斯大学参观, 经该校化学系主任科尔 (R.F.Curl, Jr) 教授介绍, 认识了研究原子簇化学的斯莫利 (R.E.Smally) 教授, 观看了斯莫利和他的研究生用他们设计的激光超团簇发生器, 在氦气中用激光使碳化硅变成蒸气的实验, 克罗托对这台仪器非常感兴趣, 这正是他所渴求的仪器。三位科学家有意合作并安排在1985年8月和9月进行合作研究。他们用高功率激光轰击石墨, 使石墨中的碳原子气化, 用氦气流把气态碳原子送入真空室。迅速冷却后形成碳原子簇, 再用质谱仪检测。他们解析质谱图后发现, 该实验产生了含不同碳原子数的原子簇, 其中相当于60个碳原子、质量数落在720处的信号最强, 其次是相当于70个碳原子、质量数为840处的信号, 说明 C_{60} 和 C_{70} 是相当稳定的原子簇分子^[6]。

富勒烯的主要发现者们受建筑学家巴克敏斯特·富勒设计的加拿大蒙特利尔世界博览会球形圆顶薄壳建筑的启发, 认为 C_{60} 可能具有类似球体的结构, 因此将其命名为巴克敏斯特·富勒烯 (buckminster fullerene), 简称富勒烯 (fullerene)。在1990年前, 关于富勒烯的研究都集中于理论研究, 因为没有足量的富勒烯用于实验。直到1990年后, 哈夫曼 (Donald Huffman)、克拉策门 (Wolfgang Krätschmer) 和福斯迪罗伯劳斯 (Konstantinos Fostiropoulos) 等第一次报道了大量合成 C_{60} 的方法, 才使 C_{60} 的研究得以大量展开。1991年, 加州大学洛杉矶分校的霍金斯 (Joel Hawkins) 得到了富勒烯衍生物的第一个晶体结构, 标志着富勒烯结构被准确测定。1995年, 伍德 (Fred Wudl) 制备出开孔富勒烯; 而PCBM也由他首次制备, 后来被广泛用于太阳能电池受体材料。

1996年, 罗伯特·科尔 (美)、哈罗德·沃特·克罗托 (英) 和理查德·斯莫利 (美) 因富勒烯的发现获诺贝尔化学奖。

在 C_{60} 发现几天之后, Heath等用激光蒸发 $LaCl_3$ /石墨混合物, 在质谱上检测到了 $La@C_{60}$ 分子。1991年, Chai等通过激光蒸发 La_2O_3 /石墨混合物, 首次得到了宏观量级的内嵌金属富勒烯 $La@C_{82}$ ^[7]。不久, Alvarez等用Krätschmer-Huffman电弧放电法合成了双金属内嵌金属富勒烯 $La_2@C_{80}$ ^[8]。1992年, 人们发现大多数镧系金属可以以 $M@C_{82}$ ($M=Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu$) 的形式内嵌

到富勒烯碳笼当中^[9,10]。从此,各种各样的金属富勒烯如雨后春笋般不断壮大。

内嵌金属钪(Sc)的金属富勒烯是推动金属富勒烯飞速发展的重要发现。1992年,Shinohara等首先发现内嵌Sc的金属富勒烯不仅数量众多,更奇特的是一个碳笼里甚至可以内嵌三个钪原子,原子半径较小的Sc使得此类金属富勒烯的种类和产量独占鳌头。

1999年,三金属氮化物内嵌富勒烯的发现将金属富勒烯的发展推向又一个新阶段。 $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ 是此类内嵌富勒烯的首要代表^[11],它的产率比传统金属内嵌富勒烯提高了几十倍,其稳定性也是最高的,这使得人们对金属富勒烯给予了更多关注。随着合成和分离方法的成熟,金属氮化物内嵌富勒烯的数量呈爆炸式增长,对它们的化学反应性质、光电性质、磁性质、生物医学功能的研究更是不断深入。

2001年,第一例金属碳化物内嵌富勒烯 $\text{Sc}_2\text{C}_2@\text{C}_{84}$ ^[12]报道之后,人们又发现了很多基于 M_2C_2 金属碳化物团簇的内嵌富勒烯分子。随后,人们还发现了金属氧化物内嵌富勒烯 $\text{Sc}_4\text{O}_2@\text{C}_{80}$ ^[13]和 $\text{Sc}_4\text{O}_3@\text{C}_{80}$ ^[14]分子,两个金属氧化物团簇呈多面体结构,这种类型团簇也有望在构建复杂团簇上起重要作用。还有以 $\text{Sc}_2\text{S}@\text{C}_{82}$ 分子为代表的金属硫化物内嵌富勒烯。这些新型内嵌金属团簇的发现极大地拓展了金属富勒烯的发展空间。

下面就代表性的金属富勒烯做进一步的详细阐述,主要包括单金属内嵌富勒烯、双金属内嵌富勒烯、金属氮化物内嵌富勒烯、金属碳化物内嵌富勒烯、金属氧化物内嵌富勒烯、金属硫化物内嵌富勒烯、金属碳氮化物内嵌富勒烯以及锕系金属内嵌富勒烯等。

1.2

金属富勒烯家族

1.2.1

单金属内嵌富勒烯

人们发现的首例单金属内嵌富勒烯是Kroto研究小组合成的 $\text{La}@\text{C}_{60}$ ^[15]。他们

在激光蒸发混有 LaCl_3 的石墨棒的实验中,发现灰质中存在与 La@C_{60} 、 $\text{La}_2\text{@C}_{60}$ 相对应的分子离子峰,虽然仅仅在质谱上观测到了这些新奇物种,但是这个发现仍为后来更多发现奠定了基础。其后,随着合成方法的改进和分离技术的提高,越来越多的单金属内嵌富勒烯被人们所发现。

通过气相中碰撞捕获的方式可以得到碱金属内嵌富勒烯,如 Li@C_{60} 和 Li@C_{70} ,而二者通常很难通过直流电弧放电法和激光蒸发法制备获得。但是,由于碰撞能在碰撞时都传递给了富勒烯碳笼,因此产物可能发生裂解。**Campbell** 小组通过改进的气相离子轰击法合成了宏观量的碱金属内嵌富勒烯。在该装置中,碱金属离子由一个热源产生,加速到一定的能量,轰击一个转动的沉积有富勒烯的圆筒。离子束的截面积为 2cm^2 左右,离子束能量波动控制在 $\pm 1\text{eV}$ 的范围。富勒烯则通过一个加热炉加热升华到旋转的圆筒靶上,通过控制加热温度、富勒烯的沉积速率以及圆筒的旋转速度,使得圆筒每旋转一周,圆筒上只沉积单层富勒烯分子膜。轰击和沉积同时进行,直到圆筒上的厚度达到几百纳米。反应结束后将圆筒上包覆的铝膜取下,用 CS_2 溶解富勒烯产物,再通过高效液相色谱 (HPLC) 分离得到碱金属内嵌富勒烯。在反应过程中, $\text{Li}:\text{C}_{60}$ 的比例控制在 $1:1$,而离子束能量则为 30eV 。因为过高的离子束能量可能使得反应得到的膜在 CS_2 中难以溶解,从而不利于产物的分离。得到的产物主要以二聚体形式存在,如 $(\text{Li@C}_{60})_2$ 。

内嵌金属富勒烯 La@C_{82} 最初是通过激光蒸发 La_2O_3 /石墨混合物得到的,其分子结构如图 1.1(d) 所示。之后,人们分析了 La@C_{82} 分子的电子顺磁共振 (EPR) 波谱性质,发现 La@C_{82} 分子在四氯乙烷溶液中裂分出了均匀的 8 组谱线^[16], La@C_{82} 分子的单电子位于外层碳笼上,电子自旋共振 (ESR) 结果发现单电子与碳笼上微量的 ^{13}C 产生了弱的耦合, La 贡献 3 个电子给外层碳笼,形成内部金属带正电、外层碳笼带负电的“超原子”结构。类似地, Sc@C_{82} 分子的 ESR 谱图^[17] 中也出现了均匀的 8 组谱线 (^{45}Sc 核自旋量子数 $=7/2$),说明内嵌的 Sc 也向碳笼转移了部分电子,形成顺磁性的分子。 Sc 不在碳笼的中央,而位于碳笼的一端靠近一个六元环的部位。对于 Y 的内嵌富勒烯 Y@C_{82} ,得到了两种异构体,由于单电子和 ^{79}Y (核自旋量子数 $=1/2$) 之间的相互耦合, Y@C_{82} 分子在溶液中的 ESR 信号裂分出了 2 组谱线^[18]。 Y@C_{82} 分子中的 Y 位于 C_{82} 碳笼的一端, Y 与碳笼存在较强的作用力,使得 Y 紧贴在碳笼的旁边。

大多数镧系金属可以以 M@C_{82} ($\text{M}=\text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Lu}$) 的形式内嵌到富勒烯碳笼当中^[19],如图 1.1 所示。随后几年的研究表明,ⅢB 族元素除镧系和 Pm 外,都可以形成 M@C_{82} 单金属内嵌富勒烯。