

## ケージ選択性が異なる La と Y を混合した場合の ヘテロ金属内包フラーレンの研究

(首都大院・理工<sup>1</sup>、京産大・理<sup>2</sup>)

○兒玉健<sup>1</sup>、掛田大輔<sup>1</sup>、藤田渉<sup>1</sup>、菊地耕一<sup>1</sup>、鈴木信三<sup>2</sup>、阿知波洋次<sup>1</sup>

### 【はじめに】

金属内包フラーレンは、フラーレン炭素ケージ中に金属原子が内包された分子である。どのような炭素数のフラーレンケージに金属原子が内包されるかということについては、次に述べるように内包される金属原子の種類依存性がある。

2個の金属原子を内包した複核金属内包フラーレンには2種類のグループがあることがこれまでに明らかにされてきている。一つのグループは、主として  $C_{78}$  や  $C_{80}$  ケージに2個の金属原子が内包されるもの ( $M_2C_{78}$ ,  $M_2C_{80}$  など) であり、このグループの金属としては、La や Ce や Pr がある。一方、もう一つのグループは、最初のグループとは異なる  $C_{82}$  や  $C_{84}$  といったケージに2個の金属原子が主として内包されるもの ( $M_2C_{82}$ ,  $M_2C_{84}$  など) であり、こちらのグループの金属としては、Y や Er などがある。後者のグループについては、内包されるケージの種類以外にもう一つ重要な特徴がある。それは、2個の金属が内包される場合だけでなく、 $M_2C_2$  というカーバイド型のクラスターが内包される場合があるということである。

同一のグループに属する異なる金属原子同士を組み合わせるとヘテロタイプの複核金属内包フラーレンを合成すると、それぞれのグループに特有のケージに内包されたものが生成することが知られている ( $LaCeC_{80}$ ,  $ErYC_{82}$  など)。しかしながら、異なるグループに属する金属原子同士を組み合わせるとヘテロタイプの複核金属内包フラーレンの合成を報告した例はこれまでにない。

本研究では、内包されるケージの選択性が異なる La と Y を混合してフラーレンを合成した場合、 $LaYC_n$  のようなヘテロ金属内包フラーレンが生成するかどうか、また、もし生成するならば、どちらかのグループのものが生成するのか、あるいは、両グループのものが生成するのかを調べることを目的とした。

### 【実験方法】

La、Y、C を混合したロッド(原子数比で La:Y:C=1:1:98)をヘリウム雰囲気下(500 Torr)でアーク放電し、得られたススを1, 2, 4-トリクロロベンゼンで還流することでフラーレン類を抽出した。得られた粗抽出物を高速液体クロマトグラフィー(HPLC)にて分離した。分離した各分画について質量スペクトル測定を行い、生成した金属内包フラーレンの分析を行った。

## 【結果】

図1は $C_{86}$ を主として含むHPLC分画の質量スペクトルである。比較のためにLaを含まないYとCのみの混合ロッドから合成したフラーレンを同様の手順で分離した時の同じ溶出時間のHPLC分画の質量スペクトルを示した。横軸は炭素数になるように質量数を12で割ったものとしている。

HPLCにおける同じ溶出時間の分画を比較していることから期待されるように $C_{84}$ 、 $C_{86}$ 、 $YC_{82}$ 、 $Y_2C_{80}$ が両方のスペクトルに見られる。一方、La/Y/C混合ロッドのスペクトルには $LaC_{82}$ のピークに加えて、はっきりと $LaYC_{80}$ のピークが確認された。 $La_2C_{80}$ はこの分画には存在しない。

他の $Y_2C_n$ 、または、 $La_2C_n$ が存在する分画に $LaYC_n$ のピークは見られなかった。

## 【考察】

$Y_2C_{80}$ の分画に $La_2C_{80}$ は存在しない。これは、 $Y_2C_{80}$ と $La_2C_{80}$ が、異なるネットワーク構造を持つ $C_{80}$ ケージ(つまり構造異性体の $C_{80}$ ケージ)を持つか、または、 $Y_2C_{80}$ は $Y_2C_2$ が $C_{78}$ ケージに内包されたものであることを意味する。 $Y_2C_{80}$ の分画に $LaYC_{80}$ のピークが観測されたことから、LaYヘテロ複核金属内包フラーレンは生成可能であり、また、生成する場合はYの属するグループと同じように振る舞うことが分かった。また、 $C_{80}$ ケージ(カーバイドであれば $C_{78}$ ケージ)にのみ内包されることが示唆された。

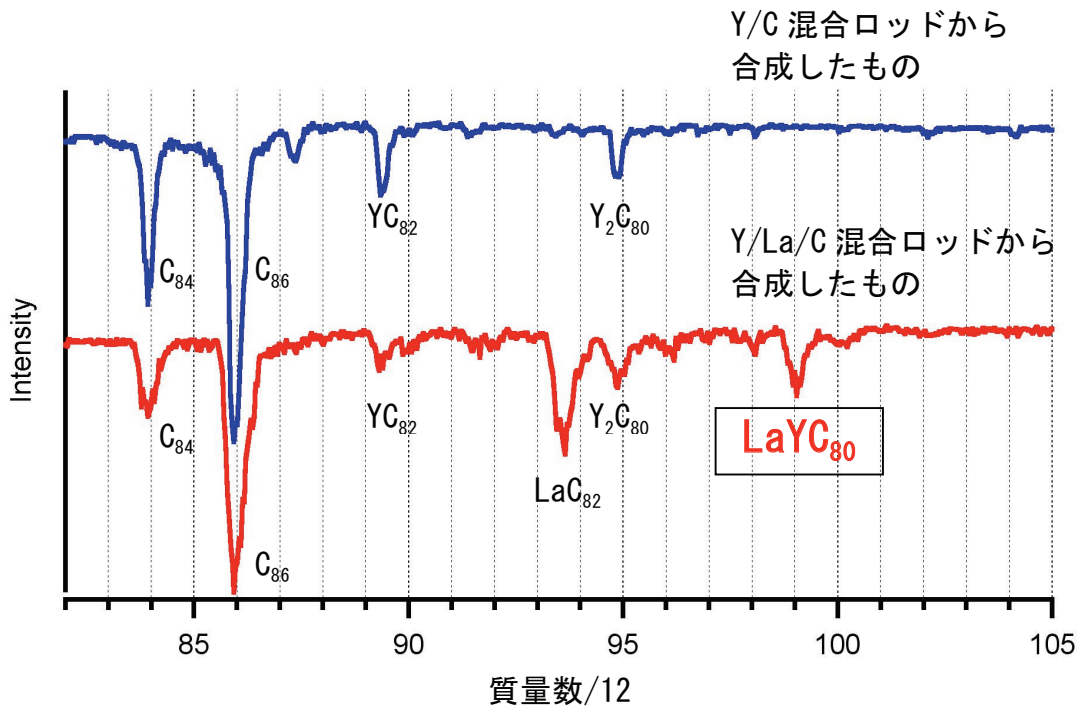


図1.  $C_{86}$ を主として含む分画の質量スペクトル