

1A063

## GdM@C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>) (M=Y, La) アニオンの合成とキャラクターリゼーション

<sup>1</sup>首都大院理工, <sup>2</sup>京都大院人環, <sup>3</sup>新潟大共用設備セ, <sup>4</sup>京都大教育院  
○三谷拓示<sup>1</sup>, 山口貴久<sup>2</sup>, 古川貢<sup>3</sup>, 加藤立久<sup>2, 4</sup>, 菊地耕一<sup>1</sup>, 阿知波洋次<sup>1</sup>, 兒玉健<sup>1</sup>

### Production and characterization of GdM@C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>) (M=Y, La) anion

○Mitani Takuji<sup>1</sup>, Yamaguchi Takahisa<sup>2</sup>, Furukawa Ko<sup>3</sup>, Kato Tatsuhisa<sup>2, 4</sup>,  
Kikuchi Koichi<sup>1</sup>, Achiba Yohji<sup>1</sup>, Kodama Takeshi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Tokyo Metropolitan University, Japan

<sup>2</sup> Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University, Japan

<sup>3</sup> Center for Coordination of Research Facilities, Niigata University, Japan

<sup>4</sup> Institute for Liberal Arts and Sciences, Kyoto University, Japan

#### 【Abstract】

Previously, we reported the isolation and characterization of Gd<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>) anion. In Gd<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>) anion, Gd takes the trivalent state and an excess electron is located on the internal Gd dimer. From the ESR study, the ferromagnetic interaction between two spins of two Gd<sup>3+</sup> and a spin of an excess electron was suggested.

In this work, we report the production and characterization of GdM@C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>) (M=Y, La). One Gd<sup>3+</sup> of Gd<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>) was exchanged for Y<sup>3+</sup> or La<sup>3+</sup> that is a nonmagnetic ion, and the magnetic interaction between the spins of Gd<sup>3+</sup> and an excess electron on the internal metal dimer was investigated.

【序】 金属内包フラーレンにおいて、金属によって内包される炭素ケージは異なり、2個のGdをC<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>)に内包したGd<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>)は存在しないと思われてきた。しかし最近、我々はトリエチルアミン (TEA) /アセトン混合溶媒抽出法とイオンペアクロマトグラフィー (IPC) を組み合わせることによって、金属内包フラーレンをアニオン化して抽出し、アニオン状態のまま単離する手法を開発した。この手法を用いることで、アニオンでのみ安定な金属内包フラーレン Gd<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>)の合成・単離に成功した[1]。

Gd<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>)のアニオンにおいて、Gdはケージ内で3価をとり、余分の電子はGdダイマーの軌道に入る。Gd<sup>3+</sup>の電子配置は[Xe](4f)<sup>7</sup>であり、f軌道が半分満たされている (S=7/2)。2個の内包Gd<sup>3+</sup>のf電子系 (S=7/2が2個) とダイマー軌道上の1個の電子 (S=1/2) から成るGd<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>)アニオンのスピン系においては、強磁性的相互作用が働き、全スピン角運動量Sが15/2となることがESRスペクトルからわかった。

一方、単核金属内包フラーレン Gd@C<sub>82</sub>(C<sub>2v</sub>)では、Gdからの3個の電子移動によって生じたフラーレンケージ上のスピント、Gd<sup>3+</sup>のf電子系のスピンの間に反強磁性的相互作用が働くことが知られている[2]。そこで本研究では、Gd<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>)アニオンの片方のGd<sup>3+</sup>を3価、かつ、S=0の金属に置き換えたヘテロ二核金属内包フラーレン GdM@C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>)アニオン (M=Y, La) を合成・単離し、Gd<sup>3+</sup>のf電子系のスピントダイマー軌道上の余分な電子スピンの間に働く相互作用について調べることを目的とした。

【実験】 Gd/M/C混合ロッド (原子数比 Gd:M:C=1:1:98, M=Y, La) を用いてアーク放電 (60 A, He 圧 500 Torr) を行い、得られたススを 100 mL の TEA/アセトン混合溶媒 (体積比 TEA:アセトン=1:3) で還流抽出した。次に 20 mM のテトラブチルアンモニウムブロミド・アセトン溶液を溶離液として IPC で分離を行った。

GdYC<sub>80</sub>については、カラムに Buckyprep と Buckyprep-M を用いた 2 段階の IPC によって MM'C<sub>80</sub> 混合物 (M, M'=Gd, Y) を得た. 3 段階目に、カラムに再び Buckyprep を用いた IPC を行うことで Gd<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>) を取り除き、GdYC<sub>80</sub> と Y<sub>2</sub>C<sub>80</sub> の混合物を得た. GdLaC<sub>80</sub> については、カラムに Buckyprep のみを用いた多段階の IPC を行うことによって、GdLaC<sub>80</sub> を分離することができた. 得られた GdYC<sub>80</sub> と Y<sub>2</sub>C<sub>80</sub> の混合物, GdLaC<sub>80</sub> について、UV-Vis-NIR 吸収スペクトルと ESR スペクトルを測定した.

**【結果・考察】**GdYC<sub>80</sub> と Y<sub>2</sub>C<sub>80</sub> の混合物, GdLaC<sub>80</sub> の質量スペクトルを Fig.1 に示す. ここから、多段階の IPC によって、GdYC<sub>80</sub> と Y<sub>2</sub>C<sub>80</sub> の混合物, GdLaC<sub>80</sub> を分離できていることがわかる.

Fig.2 は、GdYC<sub>80</sub> アニオンと Y<sub>2</sub>C<sub>80</sub> アニオンの混合物, GdLaC<sub>80</sub> アニオン, M<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>) アニオン (M=Gd, Y) の UV-Vis-NIR 吸収スペクトルである. M<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>) アニオン (M=Gd, Y) の吸収スペクトルと今回得られたサンプルの吸収スペクトルが非常によく似ていることから、これらの金属内包フラーレンアニオンは、類似した π 電子系を持つことがわかる. したがって、ヘテロ二核金属内包フラーレン GdYC<sub>80</sub> と GdLaC<sub>80</sub> はそれぞれ C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>) ケージを持つ GdY@C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>) と GdLa@C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>) であり、かつ、アニオンにおいて、余分の電子が内包ダイマー軌道に入っていることが強く示唆された.

GdY@C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>) アニオンと Y<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>) アニオンの混合物の W-band ESR スペクトルを Fig.3 に示す. スピン状態については、現在解析中である.

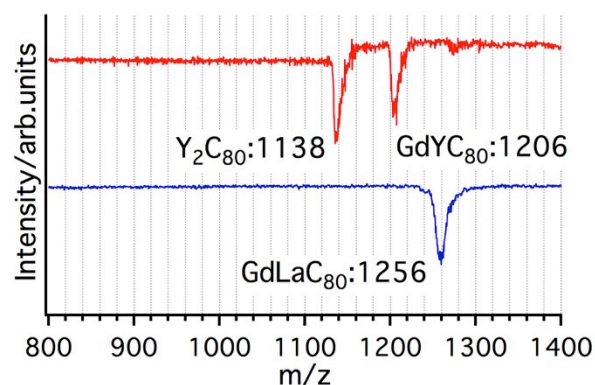


Fig. 1. LD-TOF-MS spectra of the mixture of GdYC<sub>80</sub> and Y<sub>2</sub>C<sub>80</sub>, and GdLaC<sub>80</sub> (negative mode).

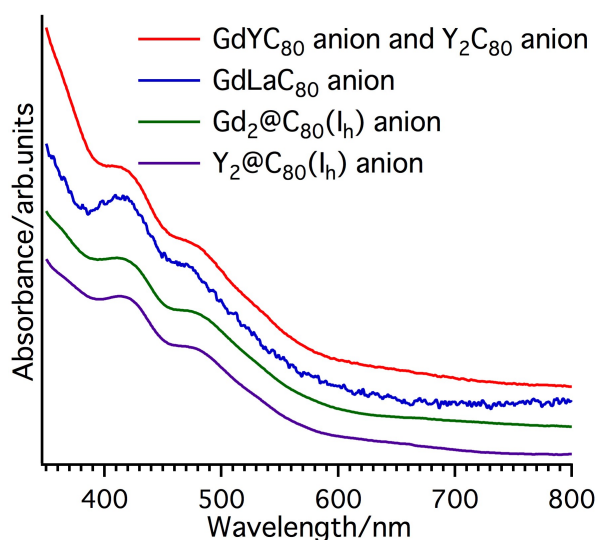


Fig. 2. UV-Vis-NIR absorption spectra of the mixture of GdYC<sub>80</sub> anion and Y<sub>2</sub>C<sub>80</sub> anion, GdLaC<sub>80</sub> anion, Gd<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>) anion, and Y<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>) anion.

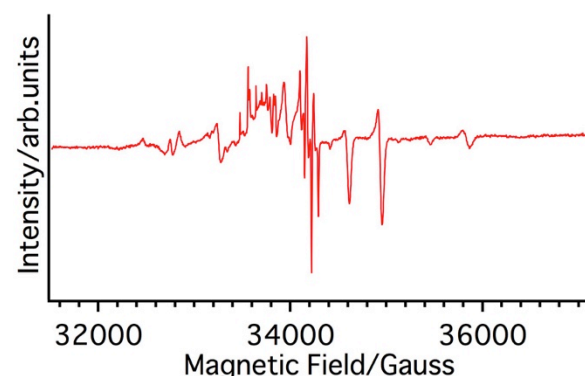


Fig. 3. W-band ESR spectrum of the mixture of GdY@C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>) anion and Y<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>) anion at 20 K.

### 【参考文献】

- [1] 三谷拓示 他, 第10回分子科学討論会, 3P077(2016).
- [2] K. Furukawa, et al. *J. phys. Chem.* **107**, 10933 (2003).