

Ybを含む二核金属内包フラーレンの探索

首都大院理工

○小林和博, 菊地耕一, 阿知波洋次, 兒玉健

Attempt to produce dimetallofullerenes encapsulating Yb

○Kazuhiro Kobayashi, Koichi Kikuchi, Yohji Achiba, Takeshi Kodama
Department of Chemistry, Tokyo metropolitan University, Japan

【Abstract】 So far, $M_2@C_{80}(I_h)$ ($M=La, Ce, Pr$) have been isolated and characterized, but $M_2@C_{80}(I_h)$ containing other metals like Y, Gd, etc. never been obtained, then called as a “hidden” metallofullerenes. However, recently, we succeeded in the isolation of $Y_2@C_{80}(I_h)$ and $Gd_2@C_{80}(I_h)$, as an anion form. In other words, $Y_2@C_{80}(I_h)$ and $Gd_2@C_{80}(I_h)$ are unstable and unable to be extracted as a neutral form but are produced in the raw soot.

For Yb-metallofullerenes, many monometallofullerenes, $Yb@C_n$ ($n=74, 82$, etc.) have been found, but no dimetallofullerenes, $Yb_2@C_n$, have been reported. In this work, because there is a possibility of the existence of $Yb_2@C_n$ in the raw soot like $Y_2@C_{80}(I_h)$ and $Gd_2@C_{80}(I_h)$, we tried to extract dimetallofullerenes containing Yb from the soot as an anion form. Moreover, hetero-dimetallofullerenes, $MYb@C_n$ ($M=Y, Sc, Hf$), were targeted.

【序】 金属内包フラーレンでは、内包金属によってケージの選択性があると考えられており、 $C_{80}(I_h)$ ケージに二核で内包される金属は La、Ce、Pr のみであり、Y や Gd などは内包されないと考えられてきた。しかし最近、我々は、 $Y_2@C_{80}(I_h)$ や $Gd_2@C_{80}(I_h)$ をトリエチルアミン (TEA) とアセトンの混合溶媒によりアニオン化してススから抽出し、アニオン状態のまま、イオンペアクロマトグラフィーによって単離することに成功した [1, 2]。つまり、 $Y_2@C_{80}(I_h)$ や $Gd_2@C_{80}(I_h)$ は、中性状態では不安定であるために抽出できなかつただけであり、これら以外にも、これまで見つかっていなかった金属内包フラーレンが、アニオン状態で新たに得られる可能性が示唆された。

そこで本研究では、ランタノイド金属の一つである Yb を含む二核金属内包フラーレンを探索することとした。Yb については、単核金属内包フラーレン $Yb@C_n$ ($n=74, 82$ など) は発見されているが [3]、二核金属内包フラーレンは見つかっていない。

ところで、 $M_2@C_{80}(I_h)$ のアニオンにおいて、内包金属は 3 価の状態を取る。これに対し、 $Yb@C_n$ において Yb は 2 価の状態を取る。しかしながら、Yb とほぼ同じ第 3 イオン化エネルギーを持つ Tm において、単核金属内包フラーレンの $Tm@C_{82}$ で Tm が 2 価の状態を取るのに対し、二核金属内包フラーレンの $Tm_2@C_{82}$ では Tm は 3 価の状態を取ることが知られているため、Yb も二核内包の場合に 3 価の状態を取ることが期待した。Yb³⁺ の電子配置は $[Xe](4f)^{13}$ であり、4f 殻に正孔を一つ持つ。その Yb³⁺ を内包した二核金属内包フラーレンアニオンの電子状態に興味を持たれた。さらに、本研究では $MYb@C_n$ ($M=Y, Sc, Hf$) のようなヘテロ二核金属内包フラーレンも探索の対象とした。

【実験】 Yb/C 混合ロッド (原子数比 Yb:C=2:98) を用いてアーク放電 (65 A、He 圧 500 Torr) を行った。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。得られた抽出物を、カラムに Buckyprep、溶離液に 20 mM の

テトラブチルアンモニウムブロミド・アセトン溶液を用いたイオンペアクロマトグラフィーにより分取し、各分画の質量スペクトルを測定した。Yb/M/C 混合ロッド(M=Y, Sc, Hf) (原子数比 Yb:M:C=1:1:98)についても、同様の実験を行った。

【結果・考察】 Yb/C 混合ロッドを用いたアーク放電は、他の金属/炭素混合ロッドの場合と比較してスムーズに進行せず、ススもあまり得られなかった。また、抽出物中に Yb 内包フラーレンは見つからなかった。一方で、Yb/M/C(M=Y, Sc)混合ロッドを用いたアーク放電はスムーズに進行し、十分な量のススが得られた。Fig.1 に Yb/Y/C 混合ロッド、Yb/Sc/C 混合ロッドのアーク放電で生成したススから得られた抽出物の HPLC クロマトグラムと金属内包フラーレンを含む分画の質量スペクトルを示す。

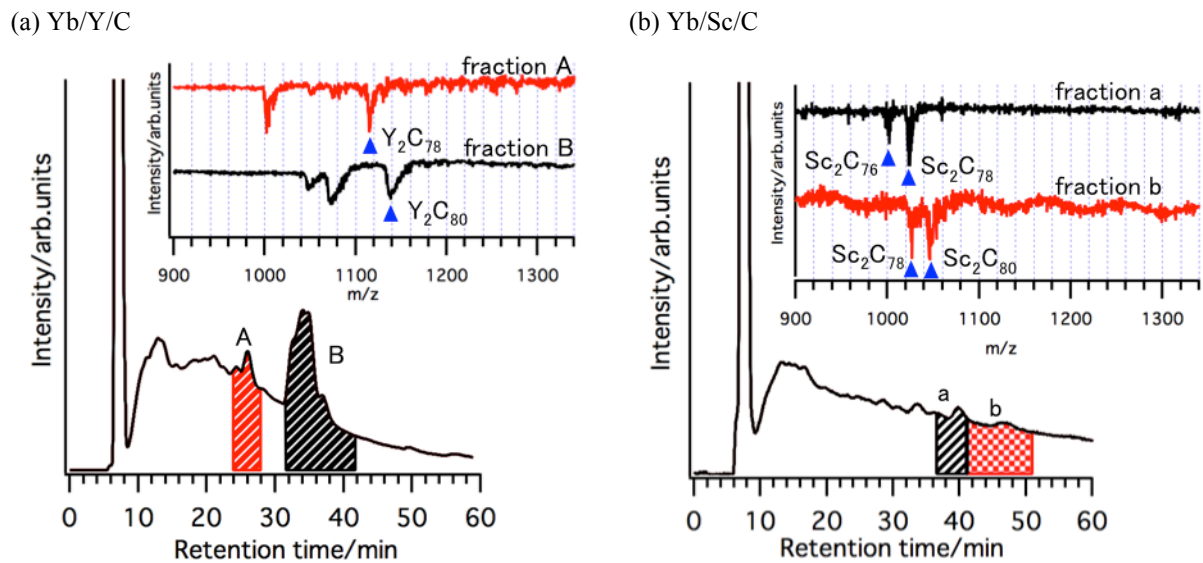


Fig.1 HPLC chromatograms of the extracts (a)Yb/Y/C and (b)Yb/Sc/C.
 Insets : LD-TOF-MS spectra of the fractions A, B, a, and b.

Y を混合した場合 (Fig.1(a))、二核金属内包フラーレンとしては、分画 A に Y_2C_{78} 、分画 B に Y_2C_{80} が含まれており、一方、Sc を混合した場合 (Fig.1(b))、分画 a に Sc_2C_{76} 、 Sc_2C_{78} 、分画 b に Sc_2C_{78} 、 Sc_2C_{80} が含まれていた。しかし、いずれの場合にも、 Yb_2C_n や $MYbC_n$ (M=Y, Sc) のような Yb を含む二核金属内包フラーレンは見つからなかった。

Yb_2C_n や $MYb@C_n$ (M=Y, Sc) が得られなかった原因として、Yb が 3 価を取れず、 Yb_2C_n や $MYb@C_n$ のアニオンが安定になれなかった可能性を考えた。そこで、4 価を取ると考えられる Hf を混合した Yb/Hf/C 混合ロッドを用いて同様の実験を行ったが、Yb を含む二核金属内包フラーレンは得られなかった。

Yb を含む二核金属内包フラーレンが、スス中に生成しているが抽出できていないのか、それとも、そもそもスス中に生成していないのかについて、現在検討中である。

【参考文献】

- [1] 中島なつみ 他, 第 10 回分子科学討論会, 3P078(2016).
- [2] 三谷拓示 他, 第 10 回分子科学討論会, 3P077(2016).
- [3] J. Xu, et al. *Chem. Mater.* **16**, 2959(2004).