

## Ndを含む二核金属内包フラーレンアニオンの分光学的研究

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

## Spectroscopic studies of dimetallofullerene anion encapsulating Nd

○Shinya Nishimoto<sup>1</sup>, Ko Furukawa<sup>2</sup>, Tatsuhisa Kato<sup>3,4</sup>, Koichi Kikuchi<sup>1</sup>, Yohji Achiba<sup>1</sup>,  
Takeshi Kodama<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup> Center for Coordination of Research Facilities, Niigata University, Japan

<sup>3</sup> Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University, Japan

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

## 【Abstract】

Emission from the encapsulated metal ion in metallofullerenes has been reported only for Er-metallofullerenes and Tm-metallofullerenes. Then, we searched for Nd-metallofullerenes, which had the emission around 1  $\mu\text{m}$  from the encapsulated Nd ion, and reported the very weak emission for LaNd@C<sub>72</sub> in 2006.

In this study, we tried to synthesize and isolate still undiscovered Nd-dimetallofullerenes, which are stable only as an anion form. As a result, the new Nd-dimetallofullerenes, (Nd<sub>2</sub>@C<sub>78</sub>(D<sub>3h</sub>))<sup>-</sup> and (Nd<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>))<sup>-</sup>, were isolated, and the UV-Vis-NIR absorption spectra and the emission spectra of them were measured. The very weak and broad emission at about 900 nm was observed for (Nd<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>))<sup>-</sup> at room temperature.

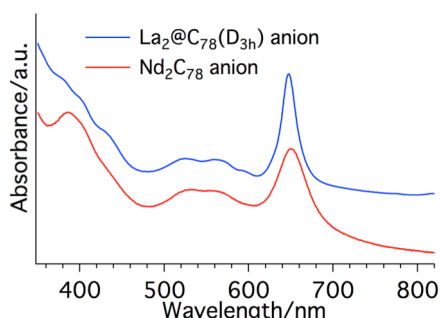
【序】金属内包フラーレンの内包金属由来の発光は、Er内包フラーレン、Tm内包フラーレンのものが報告されているが、それ以外の内包金属由来の発光は、観測されていない。我々は、1  $\mu\text{m}$  近傍に発光を持つNdに着目し、Nd内包フラーレンの発光の研究を行った。その結果、2006年、LaNd@C<sub>72</sub>において、Nd<sup>3+</sup>由来と考えられる発光を観測した[1]。しかし、この発光は非常に弱いものであった。

金属内包フラーレンにおいては、最初に励起されたフラーレンケージから内包金属にエネルギー移動が起こり、次に、その励起状態の内包金属から発光が生じると考えられている。Nd<sup>3+</sup>の1  $\mu\text{m}$  近傍の発光は、<sup>4</sup>F<sub>3/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>J</sub> (J=15/2, 13/2, 11/2, 9/2) 遷移によるものであり、最短波長は約900 nmである。よって、Nd由来の発光が観測されるためには、ケージによる吸収スペクトルの立ち上がりが900 nmより短波長側にあることが必要である。LaNd@C<sub>72</sub>において、この吸収スペクトルの立ち上がりに関する条件は満たされていた。

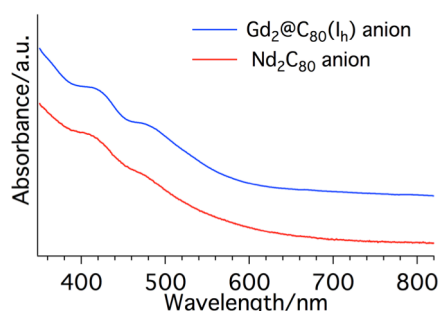
最近、我々のグループでは、これまでに報告例がない、アニオンでのみ安定な金属内包フラーレンを単離する手法を確立した[2, 3]。そこで本研究では、この新たな手法を用い、これまでに見つかっていないアニオンでのみ安定なNdを含む二核金属内包フラーレンを合成・単離し、発光特性を調べることを目的とした。二核金属内包フラーレンを対象としたのは、単核内包の場合に比べて、一般に、吸収スペクトルの立ち上がりが短波長側にあるためである。

**【実験】**原子数比 Nd:C=2:98 の Nd/C 混合ロッドを用いてアーク放電 (60 A, He 圧 500 Torr) を行い、Nd 内包フラーレンを含むススを得た。得られたススを 100 mL のトリエチルアミン/アセトン (体積比=1:3) 混合溶媒で還流抽出した。次に、20 mM 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、2 段階のイオンペアクロマトグラフィーにより分離を行った。カラムに 1 段階目は Buckyprep、2 段階目は Buckyprep-M を使い、Nd 内包フラーレンを単離した。得られた Nd 内包フラーレンについて、UV-Vis-NIR 吸収スペクトルと発光スペクトル (励起 633 nm) を測定した。

**【結果・考察】**  $(\text{Nd}_2\text{C}_{78})^-$  と  $(\text{Nd}_2\text{C}_{80})^-$  の二種類の二核内包フラーレンが単離された。UV-Vis-NIR 吸収スペクトルを Fig.1 と Fig.2 に示す。ケージ構造が明らかになっている  $(\text{La}_2@\text{C}_{78}(\text{D}_{3h}))^-$  と  $(\text{Gd}_2@\text{C}_{80}(\text{I}_h))^-$  の吸収スペクトルも、比較のために示した。吸収スペクトルが  $(\text{La}_2@\text{C}_{78}(\text{D}_{3h}))^-$ 、あるいは、 $(\text{Gd}_2@\text{C}_{80}(\text{I}_h))^-$  と非常によく似ているため、単離された  $(\text{Nd}_2\text{C}_{78})^-$  と  $(\text{Nd}_2\text{C}_{80})^-$  は、それぞれ  $(\text{Nd}_2@\text{C}_{78}(\text{D}_{3h}))^-$  と  $(\text{Nd}_2@\text{C}_{80}(\text{I}_h))^-$  であると考えられた。さらに、どちらも吸収の立ち上がりが 900 nm より短波長側にあるため、Nd 由来の発光が期待できた。



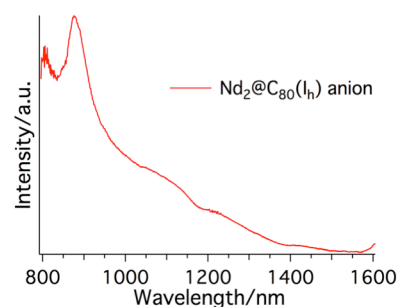
**Fig.1** UV-Vis-NIR absorption spectra of  $\text{La}_2@\text{C}_{78}(\text{D}_{3h})$  anion and  $\text{Nd}_2\text{C}_{78}$  anion.



**Fig.2** UV-Vis-NIR absorption spectra of  $\text{Gd}_2@\text{C}_{80}(\text{I}_h)$  anion and  $\text{Nd}_2\text{C}_{80}$  anion.

$(\text{Nd}_2@\text{C}_{80}(\text{I}_h))^-$  の発光スペクトルを Fig.3 に示す。880 nm に Nd 由来の可能性のあるピークが見られる。非常にブロードであり、かつ、弱い理由として、測定温度が室温であり、無輻射緩和が速いことが考えられた。また、内包 Nd 間のエネルギー移動を通じた無輻射緩和 (Cross Relaxation) も理由の一つではないかと考えられた。 $(\text{Nd}_2@\text{C}_{78}(\text{D}_{3h}))^-$  については、今後測定する予定である。

先行研究において、 $\text{Nd}_2@\text{C}_{72}$  では観測されなかった Nd 由来と考えられる発光が、 $\text{LaNd}@\text{C}_{72}$  においては、微弱ながら観測された。それゆえ、発光効率を上げるためには、Nd の片方を別の金属原子 (例えば La) に置換することが有効であると考えられる。本研究では、Nd と La のヘテロ二核金属内包フラーレンの合成も試みた。当日は Nd と La を含むヘテロ二核金属内包フラーレンについても報告する予定である。また、Nd の電子状態 (スピン状態) を調べるために ESR 測定も行う予定である。



**Fig.3** Emission spectrum of  $\text{Nd}_2@\text{C}_{80}(\text{I}_h)$  anion at r.t.

#### 【参考文献】

- [1] N. Murata *et al.* The 30<sup>th</sup> Commemorative Fullerenes-Nanotubes General Symposium, 2P-10(2006).
- [2] 中島なつみ 他, 第10回分子科学討論会, 3P078(2016).
- [3] 三谷拓示 他, 第10回分子科学討論会, 3P077(2016).
- [4] S. Nishimoto, *et al.* The 52<sup>nd</sup> Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium, 3P077(2017).