

1P071

## 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 (II)

○西本真也, 菊地耕一, 阿知波洋次, 兒玉健  
首都大院理工

## Spectroscopic studies of dimetallofullerene anion encapsulating Nd (II)

○Shinya Nishimoto, Koichi Kikuchi, Yohji Achiba, Takeshi Kodama  
*Department of Chemistry, Tokyo Metropolitan University, Japan*

### 【Abstract】

Er-metallofullerenes and Tm-metallofullerenes have long been the only metallofullerenes, which exhibit the emission from the encapsulated metal ion. In 2006, we reported the emission around 1  $\mu\text{m}$  from the encapsulated Nd ion for Nd-metallofullerenes, but it was very weak. In the last annual meeting, we reported the synthesis, isolation, and emission of  $(\text{Nd}_2@C_{78}(\text{D}_{3h}))^-$  and  $(\text{Nd}_2@C_{80}(\text{I}_h))^-$ , which are stable only as an anion form. Moreover,  $(\text{MM}'@C_{78}(\text{D}_{3h}))^-$  and  $(\text{MM}'@C_{80}(\text{I}_h))^-$  ( $\text{M}, \text{M}'=\text{La}, \text{Nd}$ ) were also reported.

In this work, we report the synthesis and separation of (Nd,Y)-hetero-dimetallofullerenes  $(\text{MM}'@C_n)^-$  ( $\text{M}, \text{M}'=\text{Nd}, \text{Y}; n=78, 80$ ) and PL spectra of them. We will discuss the influence of mixed metal La or Y.

【序】 金属内包フラーレンの内包金属由来の発光は、これまでに Er 内包フラーレン [1]、Tm 内包フラーレン [2] についてのみ報告されている。2006 年、我々は、 $\text{LaNd}@C_{72}$  の  $\text{Nd}^{3+}$  由来と考えられる発光を報告したが非常に弱いものであった [3]。

最近、アニオンでのみ安定な二核金属内包フラーレン  $(\text{M}_2@C_{78}(\text{D}_{3h}))^-$  や  $(\text{M}_2@C_{80}(\text{I}_h))^-$  について、アニオン化抽出法とイオンペアクロマトグラフィー (IPC) を用いた単離法が確立された [4, 5]。本研究では、この手法を用いて、アニオンでのみ安定な未発見の二核 Nd 内包フラーレンを合成・単離し、その発光特性を調べることを目的としている。

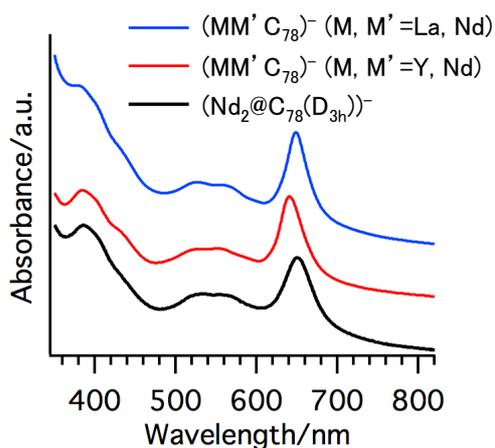
前回の発表では、ホモ体の二核 Nd 内包フラーレン  $(\text{Nd}_2@C_{78}(\text{D}_{3h}))^-$  と  $(\text{Nd}_2@C_{80}(\text{I}_h))^-$  の合成・単離を行い、 $\text{Nd}^{3+}$  由来と思われる発光スペクトルを報告した。また、比較のために、Nd と La のヘテロ体とホモ体の混合物  $(\text{MM}'@C_n)^-$  ( $\text{M}, \text{M}'=\text{La}, \text{Nd}; n=78, 80$ ) の合成・分離を行い、 $\text{Nd}^{3+}$  由来と思われる発光スペクトルを測定した [6]。ホモ体とホモ・ヘテロ体混合物の発光スペクトルを比較するとスペクトル形状が少し異なっていた。また、 $C_{78}(\text{D}_{3h})$  と  $C_{80}(\text{I}_h)$  のケージによる発光スペクトルの違いも確認できた。

今回の発表では、新たに合成・分離した Nd と Y のヘテロ二核金属内包フラーレン混合物の発光スペクトルを前回得られたスペクトルと比較した結果を報告する。

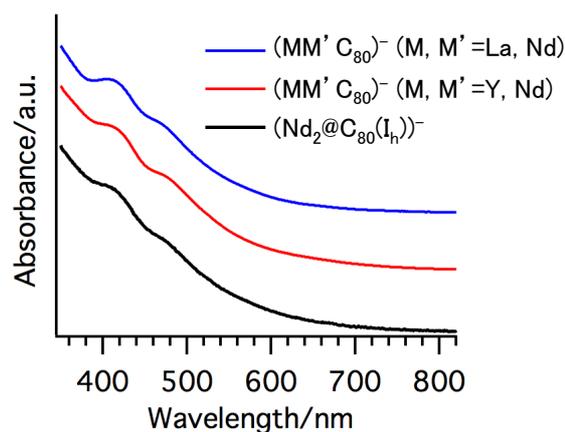
【実験】 原子数比 Y:Nd:C=1:1:98 の Y/Nd/C 混合ロッドを用いてアーク放電を行い、金属内包フラーレンを含むススを得た。得られたススをトリエチルアミン/アセトン (体積比=1:3) 混合溶媒で還流抽出した。次に、20 mM のテトラブチルアンモニウムブロミド・アセトン溶液を溶離液として 2 段階の IPC により分離を行った。カラムに 1 段階目は Buckyprep、2 段階目は Buckyprep-M を用いて、Nd と Y のヘテロ二核金属内包フラーレン混合物を分離した。得られた混合物について、UV-vis-NIR 吸収スペクトルと発光スペクトル (励起波長 633 nm) を測定した。

**【結果・考察】** UV-vis-NIR 吸収スペクトルを Fig. 1 と Fig. 2 に示す。Nd と Y のヘテロ二核金属内包フラーレン混合物 ( $(MM'C_{78})^-$  と  $(MM'C_{80})^-$ ) の吸収スペクトルが  $(Nd_2@C_{78}(D_{3h}))^-$  あるいは  $(Nd_2@C_{80}(I_h))^-$  と非常によく似ているため、類似した  $\pi$  電子系を持つことがわかる。したがって、 $(MM'@C_{78}(D_{3h}))^-$  と  $(MM'@C_{80}(I_h))^-$  であると考えられる。この結果は Nd と La の場合でも同様であった。

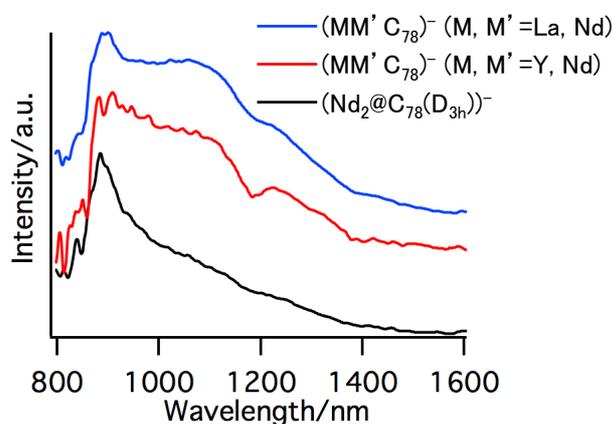
$(MM'@C_{78}(D_{3h}))^-$  の発光スペクトルを Fig. 3 に示す。La の場合と同様に Y の場合も、ホモ体と比べてホモ・ヘテロ体混合物の方が、900 nm のピークに比べて長波長側の発光が、相対的に強いことが確認できた。 $(MM'@C_{80}(I_h))^-$  についても同様の違いが確認できた (Fig. 4)。より詳しい考察は当日発表する。



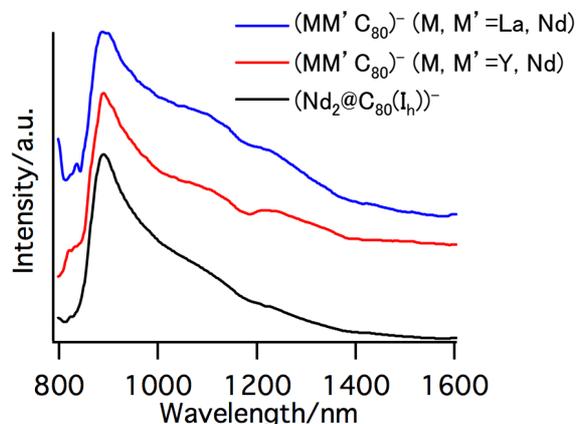
**Fig. 1** UV-vis-NIR absorption spectra of  $(Nd_2@C_{78}(D_{3h}))^-$ ,  $(MM'C_{78})^-$  (M, M'=La, Nd), and  $(MM'C_{78})^-$  (M, M'=Y, Nd).



**Fig. 2** UV-vis-NIR absorption spectra of  $(Nd_2@C_{80}(I_h))^-$ ,  $(MM'C_{80})^-$  (M, M'=Y, Nd), and  $(MM'C_{78})^-$  (M, M'=Y, Nd).



**Fig. 3** Emission spectra of  $(Nd_2@C_{78}(I_h))^-$ ,  $(MM'@C_{78}(D_{3h}))^-$  (M, M'=Y, Nd), and  $(MM'@C_{78}(D_{3h}))^-$  (M, M'=Y, Nd) at r.t.



**Fig. 4** Emission spectra of  $(Nd_2@C_{80}(I_h))^-$ ,  $(MM'@C_{80}(I_h))^-$  (M, M'=La, Nd), and  $(MM'@C_{80}(I_h))^-$  (M, M'=Y, Nd) at r.t.

### 【参考文献】

- [1] X. Ding, et al., *Chem. Phys. Lett.* **269**, 72 (1997).
- [2] Z. Wang, et al., *ACS Nano* **10**, 4282 (2016).
- [3] N. Murata et al., *The 30<sup>th</sup> Commemorative Fullerenes-Nanotubes General Symposium*, 2P-10 (2006).
- [4] 中島なつみ 他, 第10回分子科学討論会, 3P078 (2016).
- [5] 三谷拓示 他, 第10回分子科学討論会, 3P077 (2016).
- [6] 西本真也 他, 第11回分子科学討論会, 2P066 (2017).