

## Tm<sub>2</sub>@C<sub>n</sub> (n=78, 80) アニオンの単離とキャラクタリゼーション

<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>京都大院教育院  
○小林和博<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>, 児玉健<sup>1</sup>

### Isolation and characterization of Tm<sub>2</sub>@C<sub>n</sub>(n=78, 80) anion

○Kazuhiro Kobayashi<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

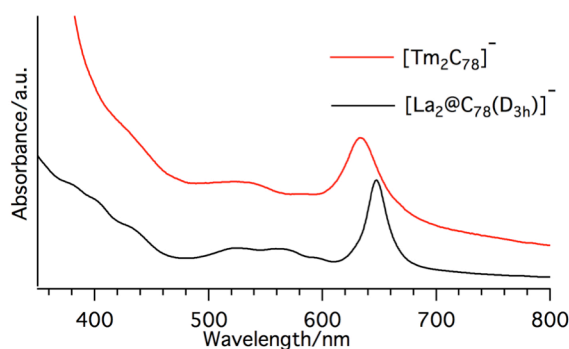
<sup>4</sup> Institute for Liberal Arts and Sciences, Kyoto University, Japan

**【Abstract】** Recently we succeeded in the isolation, and characterization of “hidden” metallofullerenes: Y<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>) and Gd<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>), as an anion form. Then it was suggested that there are possibilities of production of M<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>) that contains other rare-earth metals. In the previous meeting, we reported the trial of synthesis and extraction for Yb<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>) and MYb@C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>) (M=Y, Sc, Hf) as an anion form, but could not obtain them. The reason for not being able to produce them was thought to be for rather large ionization potential (IP) of Yb. In this work, we selected Tm as an encapsulating metal. Tm is an element on the left side of Yb in the periodic table and has slightly smaller IP than Yb. As a result, we could obtain Tm<sub>2</sub>@C<sub>78</sub>(D<sub>3h</sub>), Tm<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>(D<sub>5h</sub>), and Tm<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>) as an anion form. Moreover we measured ESR spectrum of Tm<sub>2</sub>@C<sub>78</sub>(D<sub>3h</sub>) anion.

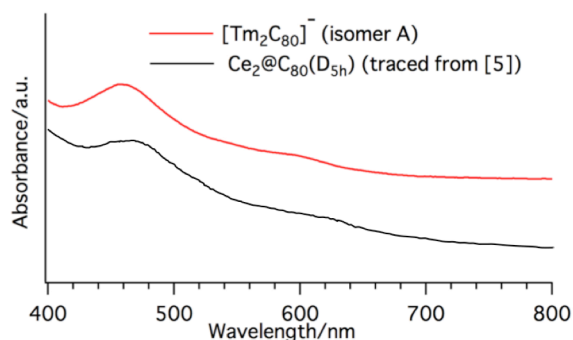
**【序】** 金属内包フラーレンでは内包金属によりケージの選択性があり、C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>)ケージに二核内包される金属は La、Ce、Pr のみであり Y や Gd は C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>)ケージには二核内包されないと考えられてきた。しかし最近、我々は Y<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>)[1]や Gd<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>)[2]をトリエチルアミン (TEA) /アセトン混合溶媒抽出法とイオンペアクロマトグラフィーを用いることでアニオン状態で単離することに成功した。これにより、同様の手法を用いることで、その他の希土類元素を内包した未発見の M<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>)もアニオン状態で得られる可能性が示唆された。そこで我々は、中性状態でも二核金属内包フラーレンが見つかっていなかった Yb について Yb<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>)、MYb@C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>)(M=Y, Sc, Hf)を上記の手法を用いて探索したがいずれも見つからなかった[3]。その原因として、Yb の非常に大きなイオン化ポテンシャル (IP) が考えられた。中性状態の C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>)は HOMO が 4 重に縮重しており、そこに二個の電子が収容されるため閉殻構造をとり不安定である。一方、M<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>)において C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>)ケージが内包金属から計 6 電子を受け取ることができれば閉殻となり安定化する。IP の大きな Yb を含む Yb<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>)、MYb@C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>)では、内包金属から C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>)ケージへの電子移動が十分でないため、不安定であったことが示唆された。そこで今回、我々は Yb よりもわずかに小さな IP を持つ Tm について、未発見である Tm<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>)の探索を行った。さらに、Tm<sub>2</sub>@C<sub>78</sub>(D<sub>3h</sub>)も探索の対象とした。Tm は Yb と同じように、単核内包フラーレン Tm@C<sub>n</sub>(n=74, 82, 84, etc.)ではケージ内で+2 価をとることが知られているが、Tm を含む二核金属内包フラーレン Tm<sub>2</sub>@C<sub>82</sub>、HoTm@C<sub>82</sub>では Tm は+3 価をとることが知られている[4]。そのため、Tm<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>)が得られるのではないかと考えた。

**【実験】** Tm/C 混合ロッド (原子数比 2:98) 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 TEA/アセトン混合溶媒 (体積比 1:3) で還流抽出した。この抽出物から多段階のイオンペクロマトグラフィーにより  $[\text{Tm}_2\text{C}_{78}]^-$  が単離された。また、 $[\text{Tm}_2\text{C}_{80}]^-$  の保持時間の異なる 2 種類の異性体も得られた。これらの UV-vis-NIR 吸収スペクトルを測定し、ケージ構造を決定した。 $[\text{Tm}_2\text{C}_{78}]^-$  については ESR スペクトルも測定した。

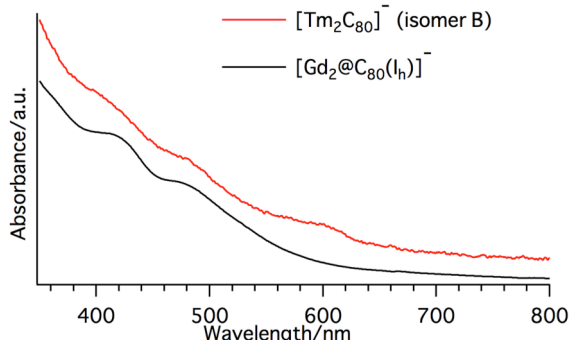
**【結果・考察】** Fig. 1~3 に UV-vis-NIR 吸収スペクトルを示した。スペクトルの形が似ていることから、単離された  $[\text{Tm}_2\text{C}_{78}]^-$  は  $[\text{Tm}_2@\text{C}_{78}(\text{D}_{3h})]^-$  であり、 $[\text{Tm}_2\text{C}_{80}]^-$  の 2 種類の異性体のうち isomer A は  $[\text{Tm}_2@\text{C}_{80}(\text{D}_{5h})]^-$  であり、isomer B は  $[\text{Tm}_2@\text{C}_{80}(\text{I}_h)]^-$  であることがわかった。アニオン状態で  $\text{M}_2@\text{C}_{80}(\text{D}_{5h})$  が見つかった例はこれまでになく、今回が初めてである。ESR スペクトル測定の結果については発表当日に示す。



**Fig. 1.** UV-vis-NIR absorption spectra of  $[\text{Tm}_2\text{C}_{78}]^-$  and  $[\text{La}_2@\text{C}_{78}(\text{D}_{3h})]^-$ .



**Fig. 2.** UV-vis-NIR absorption spectra of  $[\text{Tm}_2\text{C}_{80}]^-$  (isomer A) and  $\text{Ce}_2@\text{C}_{80}(\text{D}_{5h})$ .



**Fig. 3.** UV-vis-NIR absorption spectra of  $[\text{Tm}_2\text{C}_{80}]^-$  (isomer B) and  $[\text{Gd}_2@\text{C}_{80}(\text{I}_h)]^-$ .

## 【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] 小林和博 他, 第11回分子科学討論会, 2P055(2017).
- [4] K. Kikuchi, Endofullerenes, eds. by T. Akasaka and S. Nagase, Kluwer Academic Publishers, 217-230 (2002).
- [5] M. Yamada, *et al.*, *Chem. Eur. J.*, **15**, 9486 (2009).