

NEW APPROACHES TO SYNTHESIS AND ISOLATION OF ENDOHEDRAL METALLOFULLERENES

I.E.Kareev^{a,b}, V.P.Bubnov^a, B.P.Tarasov^a, E.B.Yagubskii^a

^aInstitute of Problems of Chemical Physics RAS,
Chernogolovka, Moscow region, 142432, Russia

^bMoscow State University, Moscow, Russia

Introduction

Endohedral metallofullerenes (EMF), $M@C_{2n}$, are carbon clusters compounds containing one or several metal (M) atoms inside the fullerene cage C_{2n} ¹.

The unique structure of EMF and a great variety of their physical and chemical properties depending on metal inserted into the cage were of great interest. EMF are promising materials for advanced technologies. They can be used as molecular conductors, magnets, and ferroelectrics, radiopharmaceutical preparations, and contrast agents for NMR tomography. Recent investigations showed that EMF could be very efficiently used in radiomedicine and tomography². However, physical and especially chemical properties of EMF are almost not studied yet because of certain preparation and purification problems¹.

This work reports on the efficient method of EMF isolation from soot and the study of possible application of metal hydrides instead of conventional metal powders or metal oxides in the preparation of composite graphite electrodes.

Results and Discussion

Composite graphite electrodes based on metal hydrides (LaH_3 and YH_3) were for the first time used in the synthesis of EMF containing soot. The use of metal hydrides instead of metal swarf afforded electrodes with metal more homogeneously distributed in a graphite rod that provides more stable electric arc evaporation of electrodes. Optimal parameters (helium pressure, arc current, voltage and length, and evaporation rate) of electric arc evaporation of the electrodes based on metal hydrides were determined from experiments.

It was found that the yield of N, N-dimethylformamide (DMFA) extracts of $La@C_{2n}$ and $Y@C_{2n}$ from soot obtained by evaporation of composite electrodes based on LaH_3 or YH_3 is by 2-3% higher than the yield of the extracts from soot synthesized using the electrodes based on lanthanum and yttrium swarf. The extracts were studied using mass-spectroscopy and

spectrophotometry. Figures 1a and 1b show the mass-spectra of the DMFA extracts of $La@C_{2n}$ and $Y@C_{2n}$ measured by high-resolution electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS).

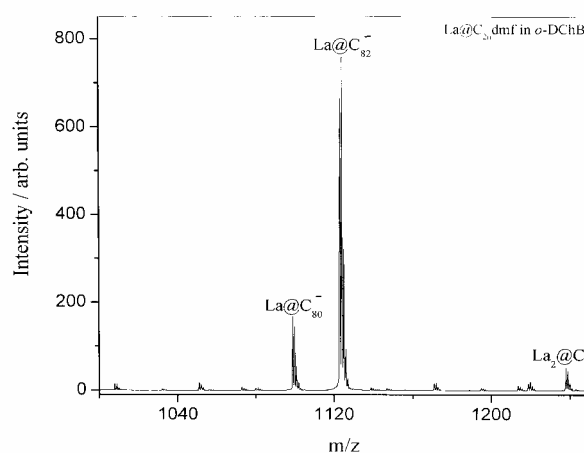


Fig.1a. ESI-MS spectrum of the DMFA extract of $La@C_{2n}$ EMF (negative mode) in *o*-chlorobenzene

It is seen that the main components of the extracts (up to 80%) are $La@C_{82}$ and $Y@C_{82}$, respectively.

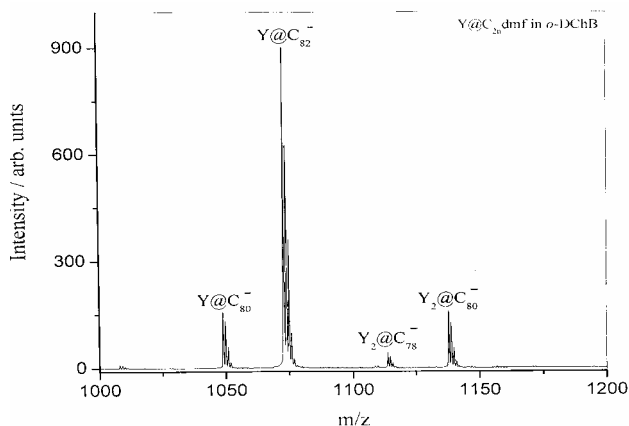


Fig.1b. ESI-MS spectrum of the DMFA extract of $Y@C_{2n}$ EMF (negative mode) in *o*-dichlorobenzene

EMF isolation from soot by extracting with different organic solvents is most commonly used now. A number of solvents is great enough: toluene, *o*-xylene, carbon disulfide, 1,2,4-trichlorobenzene, pyridine³, and DMFA^{4,5,6}. The efficiency of EMF isolation is essentially higher if polar solvents such as pyridine and especially DMFA⁶ are used. Optimized conditions of synthesis and isolation of EMF allowed us to obtain a record yield of the DMFA extracts of EMF with Y and La, namely, 6% and 8% of soot weight, respectively⁶. Our further investigations showed⁷ that high efficiency of EMF extraction by DMFA from soot is due to neutral EMF reduction to monoanions by dimethylamine formed as a result of DMFA decomposition in the process of repeated cyclic extraction in boiling DMFA. Diamagnetic La@C₈₂⁻ and Y@C₈₂⁻ monoanions are essentially more stable⁸ and more soluble in polar solvents than the paramagnetic neutral La@C₈₂ and Y@C₈₂ complexes. In the DMFA extracts of EMF obtained by repeated cyclic extraction, EMF are mainly in monoanionic rather than neutral form. These results were analyzed and the scheme of EMF isolation from soot based on EMF reduction in the extraction process has been suggested. Dimethylamine (aqueous solution) and tetrahydrofuran (THF) in which anionic complexes of EMF are soluble⁹, were used as reductant and solvent, respectively. Extraction was carried out in boiling THF in argon atmosphere. Soot was pretreated with *o*-xylene to remove empty fullerenes^{5,6}. The extraction of EMF by THF in the presence of reductant essentially shortens the time of EMF isolation from soot and enhances efficiency as compared to extraction in DMFA. The mass-spectrum of the THF extract of La@C_{2n} showed that the main extraction product is La@C₈₂ (up to 80%). The optical spectra of the THF extract show the band at 980 nm attributable to the [La@C₈₂]⁻ anion.

Conclusion

For the first time the possibility of metal (La, Y) hydrides use in preparing composite

graphite electrodes has been studied. The yield of the DMFA extracts from soot prepared by the evaporation of composite electrodes based on LaH₃ и YH₃ is by 2-3% higher than the yield of extracts from soot synthesized using the electrodes based on lanthanum and yttrium swarf. An efficient scheme of EMF extraction based on EMF reduction in the extraction process has been developed.

The work was supported by Russian Foundation for Basic Research (grants # 02-03-33352 and 03-03-06164) and INTAS Young Scientist Fellowship № YSF 2002-327/F3.

References

1. Shinohara, H. *Rep. Prog. Phys.* 2000, 63, 843-892
2. Mikawa Masahito, Kato Haruhito, Okumura Masafumu, Narazaki Michiko, Kanazawa Yoko, Miwa Naoto, and Shinohara Hisanori, *Boiconjugate Chem.*, 2001, 12, 510-514
3. Y. Lian, Z. Shi, X. Zhou, X. He, Z. Gu, *Carbon*, 2000, 38, 2117.
4. Ding J., Yang S., *Chem. Mater.*, 1996, 8, 2824.
5. E.E. Laukhina, V.P. Bubnov, Ya.I. Estrin, Yu.A. Golub, M.A. Khodorkovskii, V.K. Koltover, E.B. Yagubskii, *J. Mater. Chem.*, 1998, 8 (4), 893.
6. V.P. Bubnov, E.E. Laukhina, I.E. Kareev, V.K. Koltover, T.G. Prokhorova, E.B. Yagubskii and Y.P. Kozmin, *Chem. Mater.*, 2002, 14(3), 1004-1008
7. Kareev I.E., Bubnov V.P., Laukhina E.E., Yagubskii E.B., abstract IWFAC'2003
8. Akasaka T., Wakahara T., Nagase Sh., Kobayashi K., Waelchli M., Yamamoto K., Kondo M., Shirakura Sh., Okuba Sh., Maeda Yu., Kato T., Kako M., Nakadaira Ya., Gao X., Caemelbecke E., and Kadish K., *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, 9316-9317
9. Sun B., Li M., Luo H., Shi Z., Gu Z., *Electrochimica Acta*, 2002, 47, 3545

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ И ВЫДЕЛЕНИЮ ЭНДОЭДРАЛЬНЫХ МЕТАЛЛОФУЛЛЕРЕНОВ

Кареев И.Е.^{а,б}, Бубнов В.П.^а, Тарасов Б.П.^а, Ягубский Э.Б.^а

^аИнститут проблем химической физики РАН,
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия

^бМосковский государственный университет, Москва, Россия

Введение

Эндоэдральные металлофуллерены (ЭМФ) $M@C_{2n}$ – углеродные кластеры, содержащие один или несколько атомов металла (М) внутри фуллеренового каркаса C_{2n} ¹.

Уникальная структура ЭМФ и разнообразие их свойств в зависимости от внедренного металла вызывают большой интерес к ним в плане изучения их химических и физических свойств. ЭМФ являются перспективными материалами для современных технологий. Они могут найти применение в качестве молекулярных проводников, магнетиков и ферроэлектриков, радиофармацевтических препаратов и контрастных материалов для ЯМР-томографии. Недавние исследования показали, что применение ЭМФ в радиомедицине и томографии может оказаться весьма эффективным². Однако физические и особенно химические свойства ЭМФ до сих пор слабо изучены. Это связано с проблемами их синтеза и очистки¹.

В работе предложен эффективный метод выделения ЭМФ из сажи и исследована возможность применения гидридов металлов для получения композитных графитовых электродов вместо традиционно используемых для этой цели порошков металлов или их окислов.

Результаты и обсуждение

Для синтеза ЭМФ-содержащей сажи впервые были использованы композитные графитовые электроды, полученные на основе гидридов металлов LaH_3 и YH_3 . Применение гидридов металлов вместо обычно используемых металлических опилок позволило получить электроды с более однородным распределением металла в графитовом стержне, что повышает стабильность испарения электродов в электрической дуге. Экспериментальным путем были определены оптимальные параметры электродугового испарения электродов, изготовленных на основе гидридов металлов

(давление гелия, ток дуги, напряжение на дуге, длина дуги и скорость испарения).

Было обнаружено, что выход N, N-диметилформамидных (ДМФА) экстрактов $La@C_{2n}$ и $Y@C_{2n}$ из сажи, полученной испарением композитных электродов на основе гидридов металлов LaH_3 или YH_3 , на 2-3% выше по сравнению с выходом экстрактов из сажи, синтезированной с использованием электродов на основе металлических опилок лантана и иттрия. Проведены масс-спектроскопические и спектрофотометрические исследования этих экстрактов. На рис.1(а) и 1(б) показаны масс-спектры ДМФА-экстрактов $La@C_{2n}$ и $Y@C_{2n}$, полученные на масс-спектрометре высокого разрешения с электроспреемным источником ионизации.

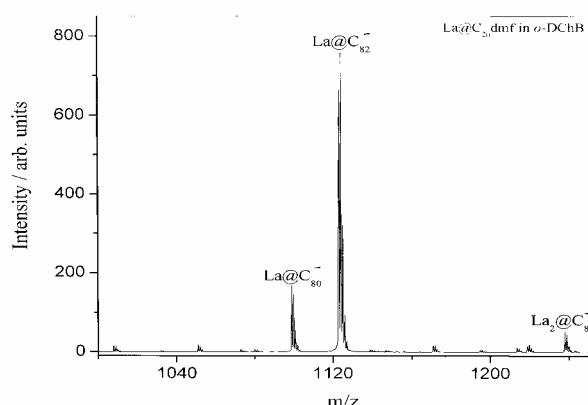


Рис1(а). Электроспрей масс-спектры ДМФА-экстракта ЭМФ $La@C_{2n}$ в о-дихлорбензоле

Из масс-спектров видно, что основными компонентами экстрактов (до 80 %) являются $La@C_{82}$ и $Y@C_{82}$, соответственно.

Выделение ЭМФ из сажи экстракцией различными органическими растворителями является в настоящее время наиболее распространенным методом. Круг растворителей, используемых для этой цели довольно широкий: толуол, о-ксилол, сероуглерод, 1,2,4-трихлорбензол, пиридин³, ДМФА^{4,5,6}. Эффективность выделения ЭМФ, полярными растворителями, такими как пиридин, и особенно ДМФА⁶, существенно

выше, чем другими растворителями. Оптимизация условий синтеза и выделения ЭМФ позволили нам получить рекордный выход ДМФА-экстрактов ЭМФ с Y и La, соответственно 6% и 8% от веса сажи⁶. Дальнейшие наши исследования показали⁷, что

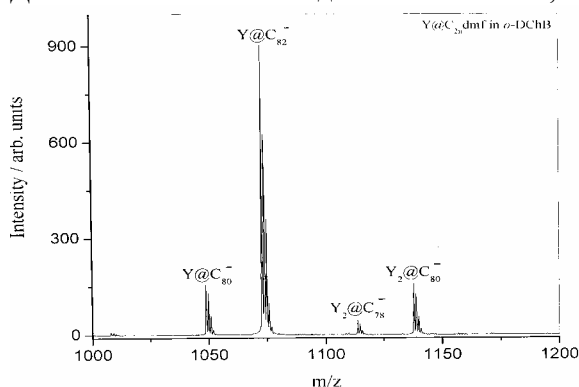


Рис1(б). Электроспрей масс-спектры ДМФА-экстракта ЭМФ $Y@C_{2n}$ в о-дихлорбензоле высокая

эффективность экстракции ЭМФ из сажи ДМФА связана с восстановлением нейтральных ЭМФ до моноанионов диметиламином, образующимся при разложении ДМФА в процессе многократной циклической экстракции при температуре кипения ДМФА. Диамагнитные моноанионы $La@C_{82}^-$ и $Y@C_{82}^-$ являются значительно более стабильными⁸ и обладают большей растворимостью в полярных растворителях, чем парамагнитные нейтральные комплексы $La@C_{82}$ и $Y@C_{82}$. В ДМФА экстрактах ЭМФ, полученных в результате многократной циклической экстракции, ЭМФ находятся в основном в моноанионной, а не нейтральной форме.

Исходя из этих результатов, предложена схема выделения ЭМФ из сажи, основанная на восстановлении ЭМФ в процессе экстракции. В качестве восстановителя и растворителя использовали, соответственно, диметиламин (водный раствор) и тетрагидрофуран (ТГФ), в котором растворяются анионные комплексы ЭМФ⁹. Экстракцию проводили в атмосфере аргона при температуре кипения ТГФ. Сажу предварительно обрабатывали о-ксилолом для удаления полых фуллеренов^{5,6}. Экстракция ЭМФ ТГФ в присутствии восстановителя существенно сокращает время выделения ЭМФ из сажи и повышает эффективность по сравнению с экстракцией в ДМФА. Масс-

спектр ТГФ-экстракта $La@C_{2n}$ показал, что основным компонентом экстракта является $La@C_{82}$ (до 80%). В оптических спектрах ТГФ-экстракта наблюдается полоса 980 нм, соответствующая аниону $[La@C_{82}]^-$.

Выводы

Впервые исследована возможность использования на стадии приготовления компаундированных графитовых электродов гидридов металлов (La., Y). Выход ДМФА-экстрактов из сажи, полученной испарением композитных электродов на основе гидридов LaH_3 и YH_3 , на 2-3% выше по сравнению с выходом экстрактов из сажи, синтезированной с использованием электродов на основе металлических опилок лантана и иттрия. Разработана эффективная схема экстракции ЭМФ, основанная на восстановлении ЭМФ в процессе экстракции.

Работа поддержана Российским Фондом Фундаментальных Исследований (проекты №№ 02-03-33352 и 03-03-06164) и INTAS Young Scientist Fellowship № YSF 2002-327/F3.

Литература

1. Shinohara, H. *Rep. Prog. Phys.* 2000, 63, 843-892
2. Mikawa Masahito, Kato Haruhito, Okumura Masafumu, Narazaki Michiko, Kanazawa Yoko, Miwa Naoto, and Shinohara Hisanori, *Boiconjugate Chem.*, 2001, 12, 510-514
3. Y. Lian, Z. Shi, X. Zhou, X. He, Z. Gu, *Carbon*, 2000, 38, 2117.
4. Ding J., Yang S., *Chem. Mater.*, 1996, 8, 2824.
5. E.E. Laukhina, V.P. Bubnov, Ya.I. Estrin, Yu.A. Golub, M.A. Khodorkovskii, V.K. Koltover, E.B. Yagubskii, *J. Mater. Chem.*, 1998, 8 (4), 893.
6. V.P. Bubnov, E.E. Laukhina, I.E. Kareev, V.K. Koltover, T.G. Prokhorova, E.B. Yagubskii and Y.P. Kozmin, *Chem. Mater.*, 2002, 14(3), 1004-1008
7. Kareev I.E., Bubnov V.P., Laukhina E.E., Yagubskii E.B., abstract IWFAC'2003
8. Akasaka T., Wakahara T., Nagase Sh., Kobayashi K., Waelchli M., Yamamoto K., Kondo M., Shirakura Sh., Okuba Sh., Maeda Yu., Kato T., Kako M., Nakadaira Ya., Gao X., Caemelbecke E., and Kadish K., *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, 9316-9317
9. Sun B., Li M., Luo H., Shi Z., Gu Z., *Electrochimica Acta*, 2002, 47, 3545