

$^{13}\text{C}$  NMR を用いた  $\text{Tm}_2@C_{82}$  の研究

(都立大院理) ○坂口 幸一・兒玉 健・三宅 洋子・鈴木 信三  
西川 浩之・菊地 耕一・池本 勲・阿知波 洋次

## 【序】

複核 Tm 金属内包フラーレン  $\text{Tm}_2@C_{82}$  は  $C_{82}$  フラーレン炭素ケージに 2 個の Tm 原子を内包し、ケージによって Tm 原子が外界から隔離された特異な構造をもつ分子である。これまでに我々は  $\text{Tm}_2@C_{82}$  において内包された Tm の価数が +3 価であることを XANES スペクトルによって明らかにしてきた[1]。  $\text{Tm}^{3+}$  は基底状態が  $L=5, S=1, J=6$  の常磁性イオンであり、炭素ケージ内に隔離された 2 個の  $\text{Tm}^{3+}$  間の磁氣的相互作用に興味を持たれる。しかし、その生成量の少なさや分離の困難さから、構造や物性の詳細は未だ明らかにすることができていなかった。

そこで、本研究では  $\text{Tm}_2@C_{82}$  の大量合成・単離を行い、 $^{13}\text{C}$  NMR を用いて分子構造を決定し、さらに NMR の常磁性シフトから内包金属の磁氣的性質について検討することを目的とした。

## 【実験】

$\text{Tm}_2@C_{82}$  の合成は原子比 C : Tm : Ni = 94 : 2 : 4 の金属混合炭素ロッド (20mm 角 × 300mm) を He 圧 400torr、電流 450A でアーク放電することによって行った。得られたすすを 1,2,4-トリクロロベンゼンで還流シフラーレン (含金属内包フラーレン) を抽出した。多段階の HPLC によって分離し、質量分析によって単離を確認した。また、UV-Vis-NIR 吸収スペクトルによって異性体の同定を行った。

$^{13}\text{C}$  NMR の測定は溶媒に *o*-ジクロロベンゼン- $d_4$  を用いて 125MHz にて測定した。

## 【結果と考察】

図 1 に HPLC 分離によって得られた 3 種類の  $\text{Tm}_2@C_{82}$  異性体の UV-Vis-NIR 吸収スペクトル及び+イオンの質量スペクトルを示す。 $\text{Tm}_2@C_{82}$  の質量数である 1322m/z に鋭いピークが観測されたことから、 $\text{Tm}_2@C_{82}$  が高純度で単離されていることが

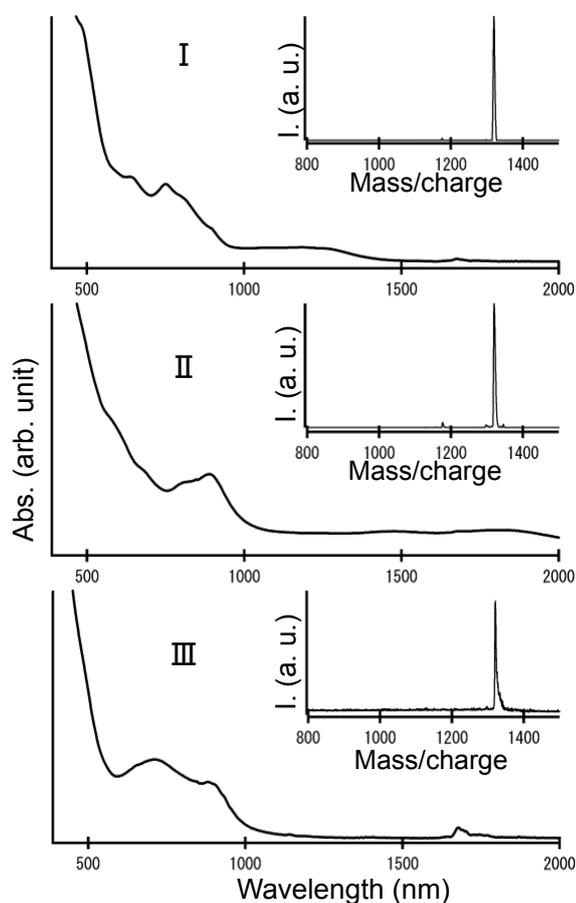


図 1 吸収スペクトル及び質量スペクトル

確認できた。単離された3種類の  $Tm_2@C_{82}$  はそれぞれ異なる吸収スペクトルを示し、異なるケージ構造をもつことが示唆される。

図2に異性体 I の  $^{13}C$  NMR スペクトルを示す。比較のために、反磁性金属内包フラーレンである  $Ca@C_{82}$  のピークが現れる範囲[2]を矢印で示した。

ところで、フラーレンにおいては5員環同士が隣り合わないほうが安定であるという経験則(IPR)があり、IPRを満たす  $C_{82}$  ケージは9種類存在する。表1にIPRを満たす  $C_{82}$  異性体の対称性とNMRのパターンを示す。図2においてピーク本数が40本近いことから異性体 I は  $C_2$  もしくは  $C_s$  対称性を持つと考えられる。

また、反磁性フラーレンの化学シフトの範囲をはるかに超えた非常に広い範囲にNMRシグナルが広がっていることから、 $Tm_2@C_{82}$  異性体 I において2つの  $Tm^{3+}$  の磁気モーメントが互いに打ち消しあっていないということがわかった。2つの  $Tm^{3+}$  間の磁氣的相互作用を明らかにするために、今後温度を変えて  $^{13}C$  NMR を測定し、詳細な検討を行う予定である。また、他の2つの異性体についても  $^{13}C$  NMR の測定及び解析を行う。

表1 IPRを満たす  $C_{82}$  異性体の対称性とそのNMRパターン

| 対称性         | NMR ピーク本数 (強度比) | 対称性            | NMR ピーク本数 (強度比)                  |
|-------------|-----------------|----------------|----------------------------------|
| $C_2$ (3種類) | 41(2)           | $C_{3v}$ (2種類) | 1(1)・3(3)・12(6)or1(1)・5(3)・11(6) |
| $C_s$ (3種類) | 38(2)・6(1)      | $C_{2v}$       | 17(2)・7(1)                       |

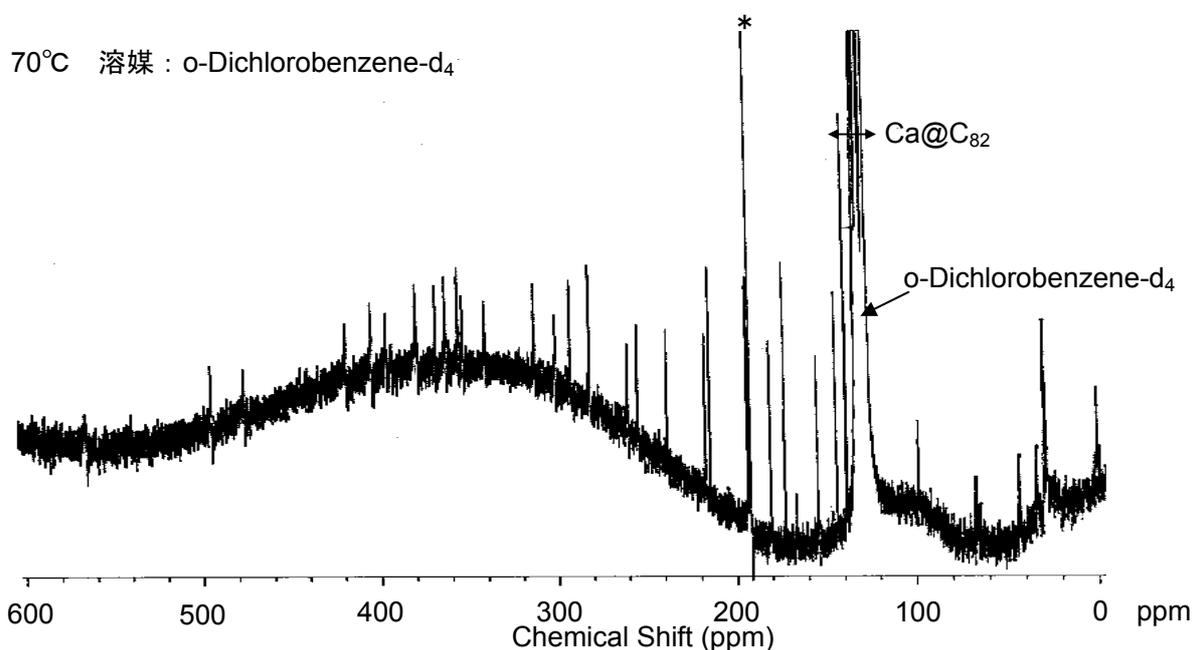


図2  $Tm_2@C_{82}$  (I) の  $^{13}C$  NMR スペクトル

\* 試料調整時に混入した  $CS_2$

[1] 坂口幸一 分子構造総合討論会 2001 (札幌) 4p062.

[2] 藤井亮輔 第21回フラーレン総合シンポジウム (つくば) 3-17.