

1Pp138 ^{13}C NMR を用いた $\text{Ca}@C_{74}$ と $\text{Yb}@C_{74}$ における 内包金属の運動の比較研究

(都立大院理) ○島根隆幸、兒玉 健、三宅洋子、鈴木信三、藤井亮輔、
西川浩之、池本 勲、菊地耕一、阿知波洋次

[はじめに]

これまでに、フラーレン内部において内包金属が運動していると報告された例は、 $\text{Sc}_2@C_{84}$ [1,2] や $\text{La}_2@C_{80}$ [3] などの複核金属内包フラーレンのみであった。最近、我々は、単核金属内包フラーレンである $\text{Ca}@C_{74}$ について、内包金属である Ca が D_{3h} 対称の C_{74} ケージ中を運動していることを ^{13}C NMR によって明らかにしてきた。[4] Ca の運動の速さは、室温では 1.3~130 kHz の間にあるということが分かり、また、運動の活性化エネルギーは約 7.3 kcal/mol と求められた。

$\text{Yb}@C_{74}$ は、 $\text{Ca}@C_{74}$ と同様に金属からケージへ 2 個の電子が移動した 2 価タイプの金属内包フラーレンである。本研究では Ca と質量数が大きく異なる Yb (約 4 倍) を内包した $\text{Yb}@C_{74}$ を比較対象化合物とし、 ^{13}C NMR を測定することによって、 C_{74} ケージ内での内包金属の運動の違いについて調べることを目的とした。

[実験]

Yb と炭素の混合ロッドの直流アーク放電 (He 圧 500 torr、電流 40 A) によって $\text{Yb}@C_{74}$ を含んだススを生成した。得られたススを 1,2,4-トリクロロベンゼンで還流し、フラーレン類を抽出した。 $\text{Yb}@C_{74}$ は多段階の HPLC によって単離し、質量スペクトルによって純度を確認した。 ^{13}C NMR は 125MHz で測定した。溶媒に CS_2 、ロック試薬に 5% 1,1,2,2-tetrachloroethane- d_2 、緩和剤には chromium acetylacetonate を用いた。

[結果]

図 1 に $\text{Ca}@C_{74}$ と $\text{Yb}@C_{74}$ の吸収スペクトルを示す。内包された金属が異なるにも関わらず、2 つの吸収スペクトルはよく似ている。このことは内包された金属の価数、及び、 C_{74} ケージの構造が同じであることを示している。

図 2 に $\text{Yb}@C_{74}$ の ^{13}C NMR スペクトルの温度変化を示す。比較のために、 $\text{Ca}@C_{74}$ の 22°C での ^{13}C NMR スペクトルも示してある。積分強度比 6:3:1 のピークがそれぞれ 4 本、4 本、1 本のパターンであることから、 $\text{Yb}@C_{74}$ のケージ構造が $\text{Ca}@C_{74}$ と同じく D_{3h} 対称であることが確認された。また、ブロードなピークとシャープなピークが混在

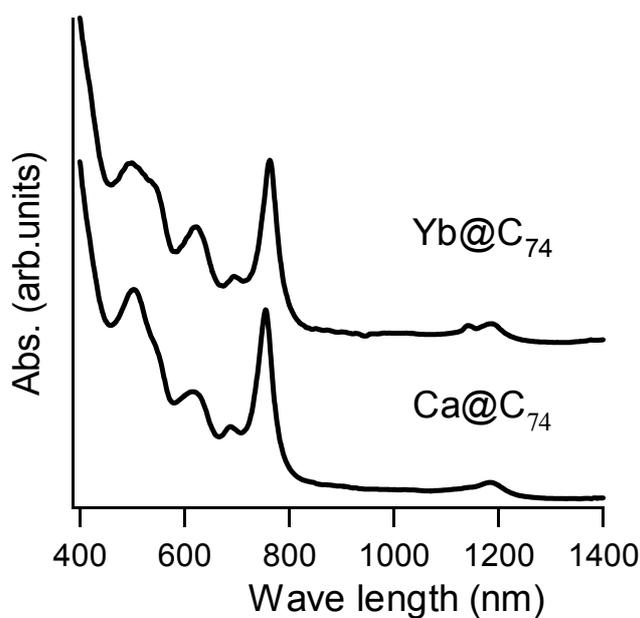


図 1 $\text{Ca}@C_{74}$ と $\text{Yb}@C_{74}$ の吸収スペクトル
(溶媒: CS_2 、室温)

し、高温になるとブロードなピークがシャープになることから、Ca@C₇₄と同様にYb@C₇₄においてもYbがケージ内部で運動していることが分かった。

Yb@C₇₄とCa@C₇₄とでは、ケミカルシフトに微妙な違いがあるが、これは内包金属原子が異なることによって生じたわずかな電子状態の違いを反映したものと思われる。

同じ温度(22°C)におけるYb@C₇₄とCa@C₇₄の¹³C NMRスペクトルを比較してみると、Yb@C₇₄のピークが、Ca@C₇₄のピークに比べてよりブロードになっていることが分かる。これは内包されたYbがCaより遅い速度で運動していることを示しており、質量数の違いが原因であると考えられる。

詳細について議論するために、各温度のスペクトルについて、金属の運動の速さをパラメーターとするブロッホ方程式に基づいたフィッティングを現在行っている。

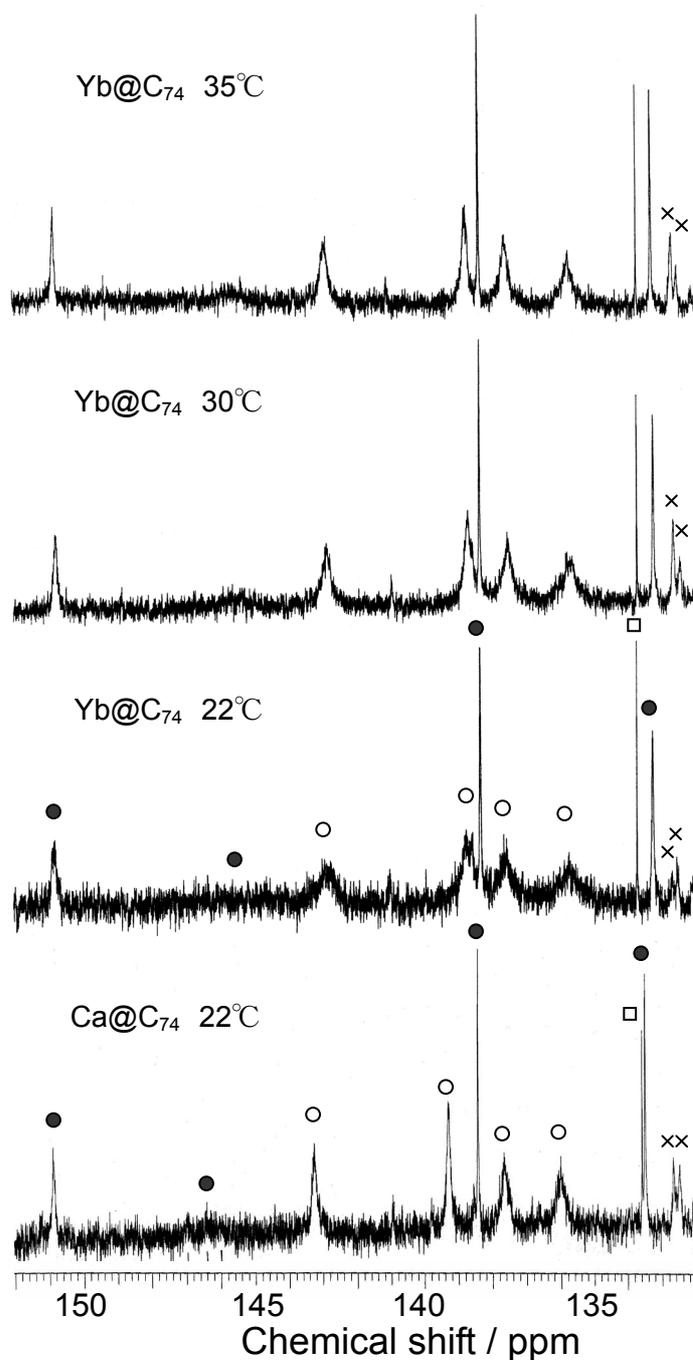


図 2. Yb@C₇₄ の温度変化 ¹³C NMR スペクトルと Ca@C₇₄ の ¹³C NMR スペクトル (22°C)
 ○: 強度比 6 のピーク, ●: 強度比 3 のピーク,
 □: 強度比 1 のピーク
 ×: 不純物のピーク

- [1] M. Inakuma, E. Yamamoto, T. Kai, C. Wang, T. Tomiyama, H. Shinohara
J. Phys. Chem. B **104**, (2000)5072-5077.
- [2] Y. Miyake, S. Suzuki, Y. Kojima, K. Kikuchi, K. Kobayashi, S. Nagase, M. Kainosho, Y. Achiba
J. Phys. Chem. **100**, 9579-9581 (1996).
- [3] T. Akasaka, S. Nagase, K. Kobayasi, M. Walchli, K. Yamamoto, H. Funasaka, M. Kako, T. Hoshino,
 T. Erata *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **36**, 1643-1644 (1997)
- [4] 藤井ら 分子構造総合討論会講演要旨集 (2002) p765.