

## ルテチウム内包フラーレン $\text{Lu}_2@C_{2n}$ および $(\text{Lu}_2C_2)@C_{2n}$

### の分子構造に関する研究

(名大院理<sup>1</sup>・豊田中央研究所<sup>2</sup>・名大高等研究院<sup>3</sup>・CREST/JST<sup>4</sup>)  
 梅本久<sup>1</sup>・井上崇<sup>1,2</sup>・富山徹夫<sup>1</sup>・北浦良<sup>1</sup>・菅井俊樹<sup>1</sup>・篠原久典<sup>1,3,4</sup>

**【序論】** 金属原子をフラーレン内部に取り込んだ、“金属内包フラーレン[1]”は、炭素ケージのサイズ・構造ならびに内包金属原子の種類・個数に大きく依存した特異的な物性を示すことから、電子デバイスなどのマイクロエレクトロニクス分野や、MRI 造影剤などの医学分野への応用を目指し、構造・電子状態に関する基礎研究が進められている。本研究グループにより、ランタノイド元素の中で最も重い金属であるルテチウム(Lu)の 2 核金属内包フラーレン  $\text{Lu}_2C_{2n}$  は、直流アーク放電法による 2 核金属内包フラーレン生成量が他の金属に比べて極めて多いことが明らかにされている。また、炭素ケージのサイズについても、通常の金属内包フラーレンは  $C_{80}\sim C_{84}$  ケージに内包されているのに対して、 $\text{Lu}_2C_{2n}$  では  $2n=74\sim 90$  のサイズの Lu 内包フラーレンが存在することが明らかになった。したがって、多種多様に存在する Lu 内包フラーレンの構造や電子状態を解明し、系統的な研究を行うことによって金属内包フラーレン全般の生成機構や構造の選択則に関する知見を得ることができる。

**【実験】** Lu(0.8 at.%、東洋炭素(株))含有炭素棒を用いて直流アーク放電を行い、生成したススから *o*-xylene を用いて空フラーレン・Lu 内包フラーレンを抽出した。移動相にトルエン、固定相に 4 種類のカラム(5PYE, 5PBB, Buckyprep, Buckyprep-M)を用いた多段階 HPLC により抽出液の成分の分離を行い、Lu の 2 核金属内包フラーレン  $\text{Lu}_2@C_{2n}$ 、および、Lu カーバイド( $\text{Lu}_2C_2$ )内包フラーレン( $(\text{Lu}_2C_2)@C_{2n}$ )を単離した。質量分析により試料の純度を確認後、炭素ケージの構造を決定するために UV-Vis-NIR 吸収スペクトルおよび  $^{13}\text{C}$ -NMR を測定した。

**【結果・考察】** 今回、単離に初めて成功した  $\text{Lu}_2@C_{76}$  の  $^{13}\text{C}$  NMR を室温で測定した結果、5 本の信号を得た(図 1)。それぞれ、炭素数に帰属すると、24C の信号が 2 本、12C の信号が 2 本、4C の信号が 1 本得られた。炭素 76 個から構成されるフラーレンの異性体構造は、理論的には 19,151 種類の候補が考えられるが、実験で得られたスペクトルを満たすものは、 $T_d$  対称性(正四面体と同じ対称性)の異性体構造(図 2)のみである。以

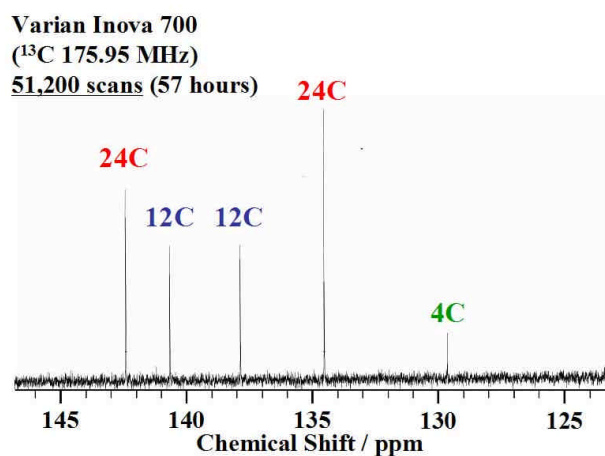


図 1  $\text{Lu}_2@C_{76}$  の  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトル

上のことから、 $\text{Lu}_2@C_{76}$  は、 $T_d$  対称性の  $C_{76}$  ケージに Lu 原子を 2 個内包し、しかも内包された 2 個の Lu 原子は高速回転により運動が平均化された状態にあるため、フラレン分子としても  $T_d$  対称性を保持していることが示唆される。1985 年のフラレン  $C_{60}$  発見以降、フラレンの分子構造に関する研究は爆発的に行われてきた。しかし、 $T_d$  対称という非常に高い対称性のフラレンは、現在まで単離はおろか、合成すら不可能であった。今回、われわれは  $T_d$  対称という非常に高い対称性の  $C_{76}$  フラレンの合成・単離・構造決定に世界で初めて成功した。

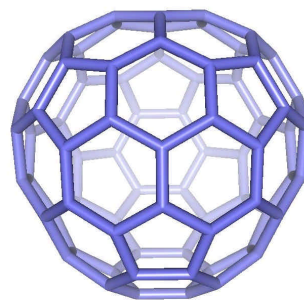


図 2  $T_d$  対称性の  $C_{76}$  フラレン

また、Lu の 2 核金属内包フラレン中で多量に得られ、非常に類似した UV-Vis-NIR 吸収スペクトルを示す  $\text{Lu}_2C_{82}(\text{III})$  と  $\text{Lu}_2C_{84}(\text{III})$  の  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルを測定した結果、これら 2 つの異性体は全く同じ構造の  $C_{82}$  ケージ ( $C_{3v}$  対称) であること、すなわち、 $\text{Lu}_2C_{82}(\text{III})$  は  $\text{Lu}_2@C_{82}$  であり、 $\text{Lu}_2C_{84}(\text{III})$  はフラレンの内部空間に  $\text{Lu}_2C_2$  を内包した Lu カーバイド内包フラレン ( $\text{Lu}_2C_2$ )@ $C_{82}$  であることが明らかになった。これは、既に報告のある  $\text{Y}_2@C_{82}(\text{III})$  および ( $\text{Y}_2C_2$ )@ $C_{82}(\text{III})$  [2] と同様に、フラレン生成の最終段階での  $C_2$  脱離機構および  $C_2$  内包過程の存在を実験的に示すものである。

さらに、 $C_{3v}$  対称の  $C_{82}$  ケージとほぼ同じ骨格を持つ  $C_1$  対称の  $\text{Lu}_2@C_{84}$  を発見し、これまで提案されていた金属内包フラレン生成の最終段階における  $C_2$  脱離・内包の痕跡を残すフラレンの存在を実験的に示すことに成功した。以上のことより、フラレン生成の最終段階での  $C_2$  脱離機構および  $C_2$  内包過程も加えた  $\text{Lu}_2$  内包および  $\text{Lu}_2C_2$  内包フラレンの生成機構に関して具体的に以下の仮説を立てることに成功した(図 3)。

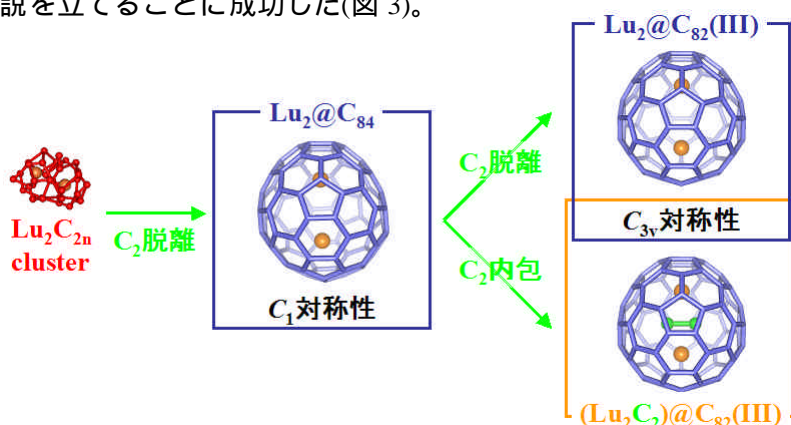


図 3  $\text{Lu}_2$  内包および  $\text{Lu}_2C_2$  内包フラレンの生成機構

[1] H. Shinohara, *Rep. Prog. Phys.*, **63**, 843 (2000).

[2] T. Inoue *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 7573 (2004).

Corresponding Author: Hisanori Shinohara

TEL: +81-52-789-2482, FAX: +81-52-789-1169, E-mail: noris@cc.nagoya-u.ac.jp