

2B18 高分解能気相移動能法の開発と金属内包フラーレンへの応用
(名大物国セ¹・名大院理²・名大高等研究院³・CREST/JST⁴)
○菅井俊樹¹、篠原久典^{2,3,4}

【序】

われわれはこれまで、気相移動能法を開発し、金属内包フラーレンの構造を研究してきた。金属内包フラーレンは複数個の金属原子が中空球状の炭素殻に内包された特異な構造を持ち、金属が内包されることによって初めて発現する新規な性質がある。例えば、我々は、この気相移動能を用いて、金属原子以外に炭素原子二個がさらに内包された、カーバイト型金属内包フラーレンを見いだした[1]。このカーバイト構造は金属原子が二個以上内包されたものでないと存在せず、金属原子が一個しか内包されていないもの、もしくは炭素のみのフラーレンには存在しない。近年、このカーバイト構造は従来考えられてきたものよりもかなり普遍的なものであることがわかってきた。例えば、負イオン NMR と X 線回折でスカンジウムが三個内包されたフラーレンは、従来考えられてきた $\text{Sc}_3\text{C}_2\text{@C}_{82}$ という構造を持つのではなく、実は $\text{Sc}_3\text{C}_2\text{@C}_{80}$ というカーバイト型が主要な生成物であることが筑波大グループから示された[2]。われわれの気相移動能法も、この結果を支持している[1]。このように、金属内包フラーレンの構造は、カーバイト型という新しいパターンが見いだされ、従来よりもさらに多様な構造を持つことが明らかになりつつある。このため、フラーレンのサイズと金属個数に関して網羅的に構造を調べる必要がある。そこで、今回スカンジウム内包フラーレンを取り上げ、カーバイト型とカーバイト型ではない通常の構造を持つフラーレンの比率を調べ、炭素殻の大きさがその比率にどのように影響を与え、またどちらか安定であるかを考察した。

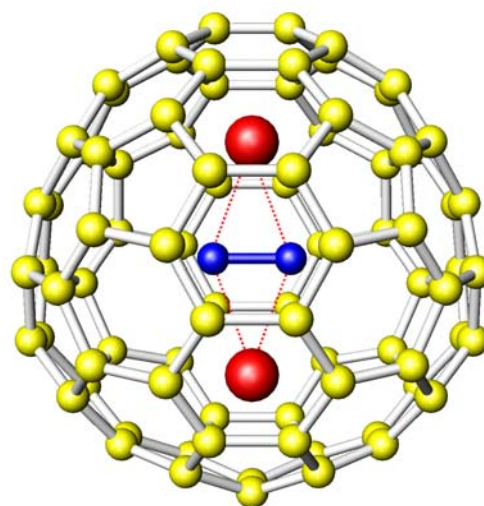


図 1 $\text{Sc}_2\text{C}_2\text{@C}_{84}$ の構造

【実験】

実験は図2に示す名古屋大学に開発中の飛行時間型質量分析器を用いた高分解能気相移動能装置と Indiana State University にある四重極質量分析器を用いた中分解能気相移動能装置を用いて行った。気相移動能は、X 線回折や NMR と異なり、大量の試料を構造異性体単離する必要が無く、このようなサイズ依存性など網羅的な研究に非

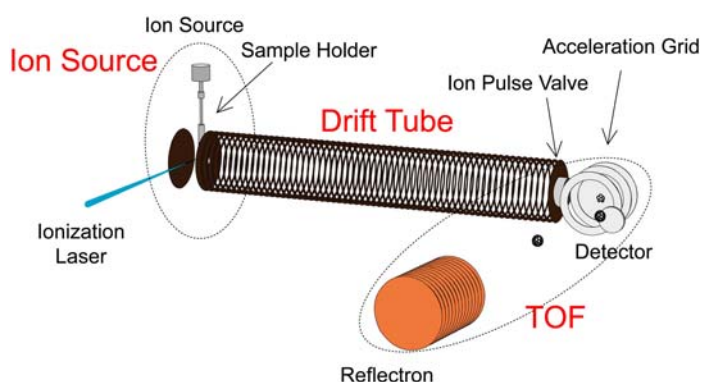


図 2 高分解能気相移動能装置

常に適している。試料は東洋炭素製の Sc 金属を 1.6 at % 含有した炭素棒をアーク放電させ、生成した。粗製すすから二硫化炭素を用いて抽出し、HPLC で C_{60} , C_{70} を取り除き、Sc 内包フラーレンを濃縮した。この試料をレーザー脱離イオン化することにより、金属内包フラーレンイオンを生成し、10kV の電場で He 気体中を泳動させた。イオン発生から質量分析されるまでの時間が炭素殻の大きさに依存するために、構造を知ることができる。カーバイト型のように入炭素が取り込まれて、炭素殻が小さくなっているものは移動時間が短く、通常型はそれよりも移動時間が長い。検出する質量を炭素殻の大きさにしたがって変化させ、炭素殻サイズ依存性を調べた。

【結果と考察】

図 3 にさまざまなサイズのフラーレンに対し、横軸に移動時間、縦軸にイオン強度を示したスペクトルを示す。移動時間の短いものはカーバイト型フラーレン、赤で示す移動時間が長いものは通常型フラーレンである。このように、 C_{82} 炭素殻の場合で最も通常型が安定で、それよりもサイズが小さくても大きくなってもカーバイト型の存在比が大きいことが

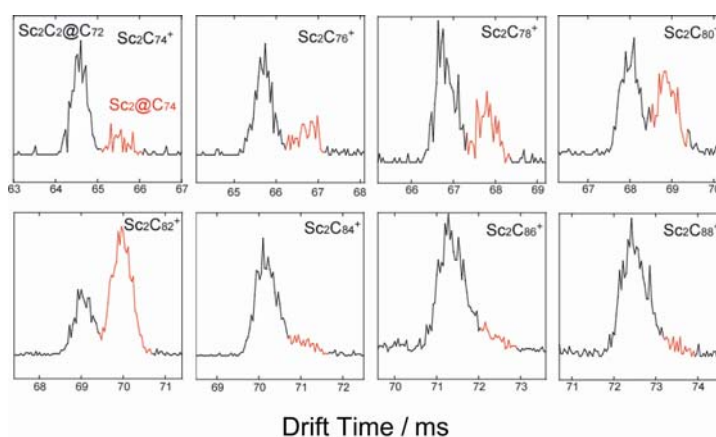


図 3 移動能のサイズ依存性

わかった。これは、炭素殻サイズが大きい場合は、 C_2 分子を内包する隙間が大きいことから、カーバイト型の安定度が増加し、サイズが小さい場合は、二個内包された金属原子間距離が縮まり、それに伴う反発を緩和することでカーバイト型が優先的に生成すると考えられる。このように、従来特殊だと思われてきたカーバイト型が、むしろ通常型よりも普遍的なものであることが明らかになった。

現在カーバイト型の判別だけではなく、異性体を含めた構造解析ができるように、分解能を向上させたものを開発しつつある。これにより、構造異性体を含めた金属内包フラーレンの構造解析が飛躍的に効率よく進むと考えられ、これまで見いだされていない新規構造の発見が期待できる。

【参考文献】

- [1] T. Sugai *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 6427 (2001).
- [2] Y. Iiduka *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 12500 (2005)

