

■ アクチノイド元素を内包したフラーレン

超アクチノイド元素核化学研究グループ ■秋山 和彦, 塚田 和明■
東京都立大学大学院理学研究科 ■末木 啓介■

Endohedral Metallofullerenes with Actinide Elements

Kazuhiko AKIYAMA, Kazuaki TSUKADA

Research Group for Nuclear Chemistry of Heavy Elements

Keisuke SUEKI

Department of Chemistry, Tokyo Metropolitan University

The light actinide elements, Th, Pa, U, Np and Am, have been successfully encapsulated in fullerenes using the arc-discharge method, and chemical properties of the endohedral U and Th metallofullerenes have been studied. The chemical species are identified to be $U@C_{82}$ and $Th@C_{84}$ by TOF/MS measurements, and the electronic state of $U@C_{82}$ is determined to be $U^{3+}@C_{82}^{3-}$ from the HPLC elution behavior and UV/vis/NIR absorption spectrum. From the HPLC retention times, it is suggested that the endohedral species for Np and Am fullerenes are also $M@C_{82}$, while that for Pa is $M@C_{84}$.

1 はじめに

フラーレンは sp^2 炭素からなる籠状化合物で、第3の炭素同素体として近年非常に注目されている。このフラーレン分子は不活性ガス中でのグラファイトのレーザー蒸発やアーク放電により生成したスス中に多く存在する。また、ベンゼンやトルエン、二硫化炭素などの有機溶媒に可溶という、これまでの炭素同素体（ダイヤモンド、グラファイトなど）とは異なる性質を持っている。この化合物は炭素の5員環及び6員環から構成され、5員環の周囲を6員環が取り囲んだ孤立五員環則（Isolated Pentagon Rule: IPR）に則った構造をもつ。この5員環と6員環の組み合わせの異なる構造異性体の数は炭素数の増加と共に増え、その異性体の持つ対称生からそれぞれの構造異性体の識別が行われる。たとえば、IPRを満たす C_{60} では全ての炭素が等価である I_h 対称をもつ異性体しか存在しないが、 C_{82} などの炭素数の大きなフラーレンになると9つもの構造異性体が存在し、 C_2 対称や C_{2v} 対称など球形から外れた

ものが主流となる。

金属内包フラーレン（図1）は上記のようなフラーレン炭素ケージ内に金属原子を内包した包接化合物の一種であり、フラーレンと同様に有機溶媒に抽出可能である。しかし、有機溶媒に可溶性金属内包フラーレンの主要成分は、良く知られている C_{60} などの炭素ケージではなく、 C_{74} や C_{82} 等の生成量が比較的少ない炭素ケージに金属原子が内包される。これはフラーレン分子内で、内包された金属原子から炭素ケージ上に電子が異動する分子内電荷移動により、空フラーレンでは存在量が少ないこれらの高次の炭素ケージが安定化すると考えられている。事実、 $La@C_{82}$ （@記号は、“内包”の意味。IUPACでも推奨された表記法である。）では内包されているLa原子から C_{82} 炭素ケージへ3つの電子が移動し、 $La^{3+}@C_{82}^{3-}$ という電子状態をとることが多くの測定によって示されている¹⁻³⁾。アクチノイドを内包したフラーレンを作成し、その性質を調べることの大きな興味の1つは、この分子内電荷移動により「内包されているアクチノイド元素がどのような酸化

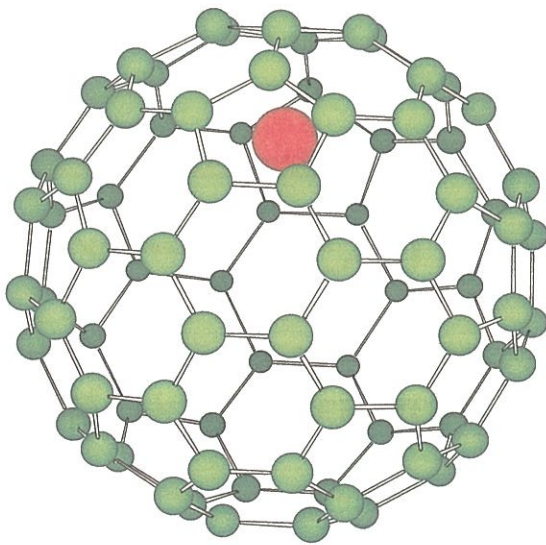


図1 金属内包フララーレンの分子構造：金属M (赤) を内包したC₈₂フララーレン (緑)

状態で安定化されるのか?」という点である。また、フララーレンケージの表面は π 電子が豊富なために、その内部は非常に還元的な雰囲気であることが予想される。このように還元的な状態を示唆するひとつの例として、ランタノイド元素のTmを内包したTm@C₈₂をあげることができる⁴⁾。Tmは大気下では+3価の酸化状態が最も安定であり、+2価の酸化状態は非常に還元的な雰囲気下でしか存在しえない。しかし、フララーレンに内包されるTm原子は+2価で安定に存在するのである。

アクチノイドを内包したフララーレン合成に関する最初の試みはGuoらRice大学とLos Alamos 国立研究所のグループによって行われた。そこではUを対象に嫌気下で合成が行われ、その質量スペクトルからU内包フララーレンの生成を確認したとしている^{5,6)}。しかし嫌気下での合成であったために、彼らは物性測定など詳細な研究ができず、その性質等は明らかにされていない。本研究では、放射性トレーサーを用いてTh, Pa, U, Np, Amといったアクチノイドを内包したフララーレンの合成に成功し、大気下で安定なアクチノイド内包フララーレンが示す化学挙動を明らかにした。更に、UおよびThについては大量の内包フララーレンを合成し、その主生成物であるU@C₈₂及びTh@C₈₄の化学的な性質や内包金属の酸化状態について興味ある知見を得た⁷⁾。

2 アクチノイド内包フララーレンの合成及びその性質

金属内包フララーレンの生成には一般的にアーク放電

法が用いられるが、アクチノイドのように放射性物質を含んだフララーレン・ススを合成する場合には以下のようにいくつかの困難に遭遇する。(1) 通常は金属酸化物粉末とグラファイト粉末を混合し、アーク放電用炭素棒を作成する。しかし、粉末状の放射性物質の取り扱いには吸入の危険が伴う。さらにトレーサー量のアクチノイド元素では上記のような扱いは不可能である。(2) フララーレン・ススを回収する際にも、放射性物質を含むススの吸入の危険性がある。そこで我々はこのような問題を考慮して従来のフララーレン合成法を以下のように改良した。(1) 多孔質炭素棒にエタノール溶液中の放射性トレーサー (及びキャリア) を吸収・浸透させ、乾燥・焼結後、アーク放電用電極として利用した。(2) ススの回収を安全におこなうため、フララーレン抽出用の有機溶媒 (揮発性の高い二硫化炭素が適当) を直接合成用チェンバー内に導入可能にすると共に、チェンバー自身を回転し壁面に付着したススを洗い流すことができるように、合成用チェンバーを設計・製作した。

放射性アクチノイドトレーサーとしては、タンデム加速器で合成し分離精製したEC/ β 壊変放射性同位体である²³⁷U, ²³⁹Npおよび²⁴⁰Amを、また²³⁷Np試料から単離した娘核種の²³³Pa, ²³⁸Uの娘核種である²³⁴Thを利用した。

合成チェンバーから回収したスス中のアクチノイド内包フララーレンをトルエンに溶解し、Buckyprep, 5PBB 両カラムに高速液体クロマトグラフィー (HPLC) 展開した結果を図2に示す。図にはTh, Pa, U, Np, Am フララーレンの溶離挙動に加えて、典型的な+3価のランタノイドを内包するフララーレンとして知られているCe@C₈₂の溶離挙動を示した。Buckyprep及び5PBBはフララーレン分析・分取用カラムとして一般的に使用されているHPLC用充填剤であり、それぞれPyrenylpropylシリカ及びPentabromobenzylシリカを固定相とし、分離に際しては分子ふるい的な性質を持っている。両カラムのHPLC展開において、各フララーレンの溶離挙動を比較すると、2種類の傾向が見出せる。ひとつはHPLC溶離挙動がCe内包フララーレンと非常に類似した傾向を示すU, NpおよびAmを内包したフララーレン、もうひとつは主成分の保持時間がUやCe内包フララーレンよりも長いThおよびPa内包フララーレンである。前述したようにCe内包フララーレンの主

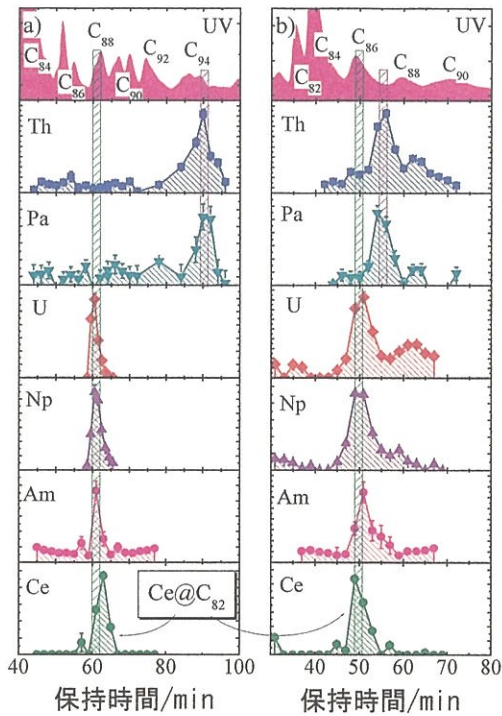


図2 アクチノイドフラウレンの HPLC 溶離挙動: a) Buckyprep カラムにおける HPLC 溶離挙動。b) 5PB8 カラムにおける HPLC 溶離挙動。どちらのカラム展開においても U, Np, Am の溶出ピークは Ce@C₈₂ の溶出ピークの保持時間と良く一致している。

成分は Ce@C₈₂ であることが分かっている⁸⁾。溶離挙動の類似性と分離カラムの性質から, U, Np および Am の溶出成分は Ce 内包フラウレンと同様に M@C₈₂ であると考えられる。

次に, この主溶出成分の同定およびその化学的性質に関する知見を得るため, Th, U 内包フラウレンを大量に合成・単離し, 質量分析による化合物同定を行った。その結果, これら主溶出成分はそれぞれ U@C₈₂ および Th@C₈₄ であることがわかった。この結果は, Th@C₈₄ と非常に類似した HPLC 溶離挙動を示す Pa の主溶出成分も Th と同様に C₈₄ ケージをもった Pa@C₈₄ であることを示唆している。

また, 大量合成を行った U および Th 内包フラウレンについては, その電子状態に関する知見を得るために, 紫外可視近赤外 (UV/vis/NIR) 吸収スペクトルの測定を行った。図3は U@C₈₂ のトルエン溶液中での UV/vis/NIR 吸収スペクトルである。図には U と同じく f³ 電子構造を持ったランタノイドである Nd を内包した Nd@C₈₂ の吸収スペクトルを示した。ランタノイド元素の La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Lu を内包している M@C₈₂ の UV/vis/NIR 吸収スペクトルは, 図3の Nd@C₈₂ と同様にいずれも 630, 1000, 1400nm 付近に3

つの特徴的な極大吸収をもつ⁹⁾。U@C₈₂ の吸収スペクトルも 619, 977, 1352nm に3つの極大吸収を持ち, 上記ランタノイド元素の M@C₈₂ と非常に類似した吸収パターンを示すことがわかる。UV/vis/NIR 吸収スペクトルはフラウレンケージ上の電子遷移を反映することから, 両吸収パターンの傾向はフラウレン中の両金属の電子状態が非常に類似していることを示唆しており, U@C₈₂ の電子状態はランタノイドの M@C₈₂ と同様に M³⁺@C₈₂³⁻ であると推測される。加えて, より詳細に内包金属原子の酸化状態に関する情報を得るために, U@C₈₂ の X 線吸収端近傍の微細構造 (XANES) 測定をおこなった。その結果, C₈₂ に内包されている U の L(III) 吸収端のピーク位置は UCl₃ の U のそれと非常に良く一致した。この結果は U 原子が C₈₂ ケージ内で +3 価の酸化状態であることを示しており, 先の吸収スペクトルから得られた U フラウレンの電子状態に関する結果を強く支持するものである。通常大気下での U の酸化数は +6 価が安定であるが, フラウレン中に内包されることで, その還元的雰囲気により M³⁺@C₈₂³⁺ として存在すると考えられる。

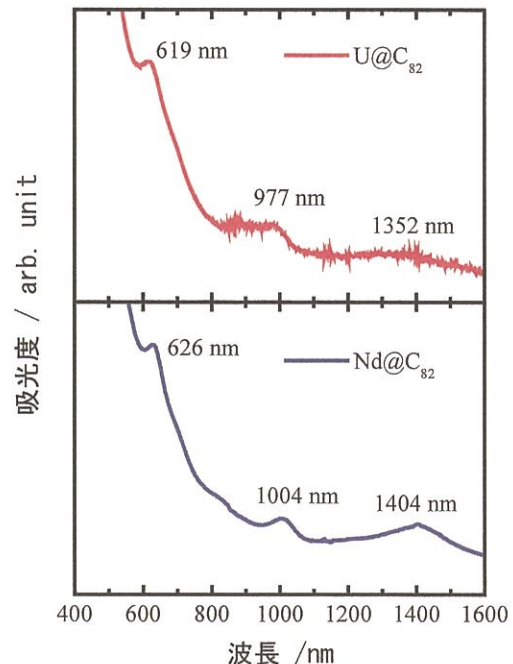


図3 U@C₈₂ の UV/vis/NIR 吸収スペクトル: 上図は U@C₈₂ の吸収スペクトル。U@C₈₂ の吸収スペクトルは Nd@C₈₂ のものと非常に良く似た吸収パターンを示している。

3 今後の展望

Th@C₈₄についてもこれまでにUV/vis/NIR吸収スペクトルやXANES測定をおこなってきた。しかし、M@C₈₄型の金属フラレンに関する報告は少なく、Th@C₈₄の吸収パターンに類似する金属フラレンの報告はない。XANES測定におけるTh-L(III)吸収端のエネルギーピーク位置は参照したTh(NO₃)₄より明らかに低エネルギー側にシフトしていた。この吸収端のエネルギーシフトは、フラレンケージに内包されているThが硝酸塩の+4価より還元的な状態で存在していることを示している。しかし、+4価よりも低価数の酸化状態をもつ参照可能なTh化合物が安定に存在しないため、このように内包されたThの電子状態を決定することは非常に難しい。今後、UおよびThフラレンに対して更なる物性測定あるいは理論計算等をおこない、より詳細な知見を得るための研究を進める予定である。また、より重いアクチノイド元素(Cm, Bk, Cf等)を対象に金属内包フラレンを合成し、フラレンに内包されるアクチノイド元素の系統性などを詳細に調べることで、新たな視点から重元素の電子配置に対する相対論効果などの影響を実験的に検証していきたい。

4 謝辞

本研究は日本原子力研究所の黎明研究推進制度のもとに行われた東京都立大学大学院理科学研究科、日本原子力研究所先端基礎研究センター超アクチノイド元素核化学研究グループ及び物質科学研究部抽出分離化学研究グループの共同研究である。著者の一人(秋山)は学生実習生として日本原子力研究所に滞在する機会を得、本研究に大きく寄与できたことを関係者に感謝したい。実験にあたって、UV/vis/NIR吸収スペクトルの測定では機能性場アクチノイド化学研究グループの援助を得たこと、またタンデム加速器によるLiイオンビームの安定した供給が実験の成功に大きく寄与したことを記し、ここに謝意を表します。

参考文献

1) M. Hoinkis, C.S. Yannoni, D.S. Bethune, J.R.

Salem and R.D. Johnson: Chem. Phys. Lett., 198(1992)461.

2) K. Kikuchi, S. Suzuki, Y. Nakao, N. Nakahara, T. Wakabayashi, H. Shiromaru, K. Saito, I. Ikemoto and Y. Achiba: Chem. Phys. Lett., 216(1993)67.

3) S. Hino, H. Takahashi, K. Iwasaki, K. Matsumoto, T. Miyazaki, S. Hasegawa, K. Kikuchi and Y. Achiba: Phys. Rev. Lett., 71(1993)4216.

4) U. Kirbach and L. Dunsch: Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 35(1996)2380.

5) T. Guo, M.D. Diener, Y. Chai, M.J. Alford, R.E. Haufler, S.M. McClure, T. Ohno, J.H. Weaver, G.E. Scuseria and R.E. Smalley: Science, 257(1992)1661.

6) M.D. Diener, C.A. Smith and D.K. Veirs: Chem. Mater., 9(1997)1773.

7) K. Akiyama, Y. Zhao, K. Sueki, K. Tsukada, H. Haba, Y. Nagame, K. Kodama, S. Suzuki, T. Ohtsuki, M. Sakaguchi, K. Kikuchi, M. Katada and H. Nakahara: J. Am. Chem. Soc., 123(2001)181.

8) K. Sueki, K. Akiyama, T. Yamauchi, W. Sato, K. Kikuchi, S. Suzuki, M. Katada, Y. Achiba, H. Nakahara, T. Akasaka and K. Tomura: Fullerene Science and Technology, 5(1997)1435.

9) K. Akiyama, K. Sueki, K. Kodama, K. Kikuchi, I. Ikemoto, M. Katada and H. Nakahara: J. Phys. Chem. A, 104(2000)7224.