

水溶性金属内包フラーレン Gd@C_{82} の電子密度レベルの詳細構造

西堀 英治^a, 岩田 謙一^a, 高田 昌樹^{a,b}, 坂田 誠^a, 加藤 治人^a, 篠原 久典^c

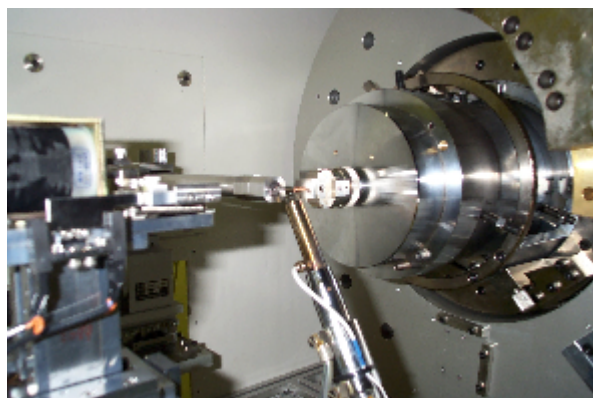
^a 名古屋大学大学院工学研究科, ^b 高輝度光科学研究センター, ^c 名古屋大学理学研究科

背景: 金属内包フラーレンは、ナノテクノロジー材料として材料科学・医学の分野で期待を集めている。中でも、 Gd@C_{82} は、金属内包フラーレンの中で最も高い磁気モーメントを持つ、水溶性を示すなどの特徴から、応用を目指した研究が盛んに行われている物質である。水溶性金属内包フラーノール $\text{Gd@C}_{82}(\text{OH})_n$ は、MRI の造影剤として、従来の Gd-DTPA 等の 10 倍の造影能を持つことが示された¹⁾。また、ナノチューブに Gd@C_{82} を内包させたピーポットを用いたトランジスタ作成も試みられている²⁾。

これまで Gd@C_{82} の分子構造は、吸収スペクトルが $\text{C}_{82}/\text{C}_{2v}$ のケージ構造を示唆することから、MEM/Rietveld³⁾法によって決定された La@C_{82} ⁴⁾、と同様であると推測されてきた。X 線回折による構造決定は行われておらず、推測に基づき、応用研究が進められてきた。本研究では Gd@C_{82} の MEM/Rietveld 法による電子密度レベルでの構造決定を行った。

実験: Gd@C_{82} 構造を明らかにするため、SPring-8, BL02B2 において粉末回折実験を行った。試料は、トルエン溶媒から結晶化させた、粉末試料を用いた。個々の回折線間隔を広げ、プロファイル解析の精度を向上させるため、入射 X 線の波長は $1\text{ \AA}$ とした。この条件でデータを測定したところ、トルエン溶媒を含んだ monoclinic 相とトルエン溶媒を含まない fcc, hcp 相が混在した、複雑な回折パターンが得られた(図 2 青線)。この回折パターンから、 Gd@C_{82} の分子構造決定を行うことは不可能なため、試料温度の変化による結

晶相の単一化を試みた。試料温度の変化には、窒素ガス吹き付け高温装置を用いた。試料の状態は、温度変化中に回折パターンを測定することにより、確認した。実験のレイアウトの写真を図 1 に示す。



図説明文 図 1 窒素ガス吹き付け装置を用いた粉末回折実験の実験レイアウト。試料周りを示した。

試料の斜め下に設置した窒素ガス吹き付け装置により、試料温度を上昇させた。試料温度を 100°C まで上昇させたところ、室温の回折パターンに見られていた反射のうち幾つかの反射が消失した(図 2 赤線)。更に 110°C まで試料温度を上昇させたところ、monoclinic 相以外からの回折線は消失し、単一結晶相からなる回折パターンが得られた(図 2 黒線)。この試料を室温まで冷やして回折パターンを測定したところ monoclinic 相以外からの回折線は見られなかった。よって、単一結晶相の試料が得られたと判断し、この試料につ

いて室温で 2 時間の X 線の露出を行い、Gd@C₈₂ 高統計精度の粉末回折パターンを測定した。

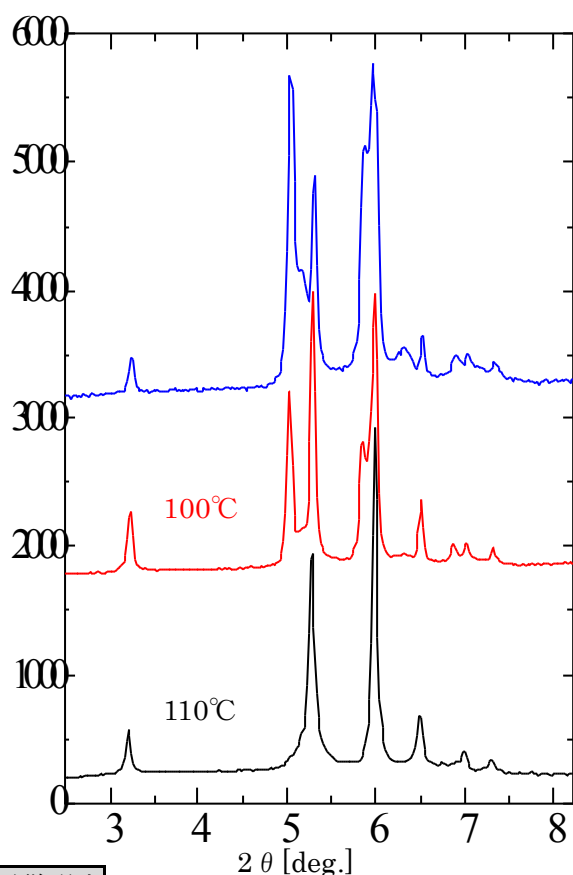


図 2

Gd@C₈₂ の粉末回折パターンの温度変化

解析および結果 : 得られた回折パターンを MEM/Rietveld 法により解析し、Gd@C₈₂ の分子構造を決定した。Rietveld 解析の結果を図 3 に示す。Bragg 反射積分強度に基づく信頼度因子 RI=6.4% であり、これまで MEM/Rietveld 法により構造決定された La@C₈₂ と同等の精度で解析を行うことができた。

MEM により得られた電子密度分布から、Gd@C₈₂ は、C₈₂ フラーレンケージの構造が La@C₈₂ と同じ C₈₂/C_{2v} であるにもかかわらず、内包 Gd 原子の原子位置が、La, Sc 場合とは異なっていることがわかった。Gd の原子位置は、La, Sc の原子位置である C_{2v} の 2 回軸上の 6 員環近傍ではなく、逆側の C-C 結合の近傍であった。また、Gd 原子とフラーレンを形成する炭素原子の間には、共有結合の存在を示す、電子密度のつながり

が見られた。更に、フラーレンケージをなす炭素の電子数を調べたところ、Gd 原子近傍の炭素原子の電子数が増加しており、Gd@C₈₂ 分子が、ケージ上に電荷の偏りを持つことが明らかになった。本研究で明らかにされた特徴的な原子・電子レベルの構造は、Gd@C₈₂ の反応性の高さなどの分子の特性と関連があると考えられる。このような分子構造の詳細情報は、金属内包フラーレンを用いた応用研究の設計指針となりうると考えられる。

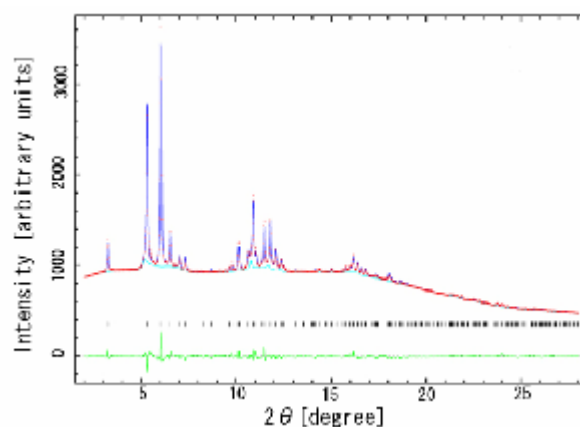


図 3

Gd@C₈₂ の Rietveld 解析の結果

参考文献

- [1] T. Shimada et al., *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 4067(2002).
- [2] Masahito Mikawa et al., *Bioconjugate Chem.* **12**, 510(2001).
- [3] M.Takata et al., *Nature* **307**, 46(1995), M.Takata et al., *Z. Kristallogr* **216**, 71(2001)
- [4] Eiji Nishibori et al., *Chem. Phys. Lett* **330**, 497-502(2000).