

**LaPr@C<sub>80</sub>の合成と磁氣的性質の研究**

(首都大院・理工<sup>1</sup>、都立大・理<sup>2</sup>、京産大・理<sup>3</sup>)○伊藤学<sup>1</sup>、長岡志保<sup>2</sup>、兒玉健<sup>1</sup>、三宅洋子<sup>1</sup>、鈴木信三<sup>3</sup>、菊地耕一<sup>1</sup>、阿知波洋次<sup>1</sup>

**【序】** MM'@C<sub>80</sub>(M, M'=La,Ce,Pr)は、内包金属原子を2個持つ複核金属内包フラーレンであり、<sup>13</sup>C NMR スペクトルは、高い対称性を持つ C<sub>80</sub> ケージ(I<sub>h</sub> 対称)に由来する強度比 3:1 の2本のシグナルを示す。フラーレンケージ内は炭素原子により外界と隔てられた特殊な環境であり、我々は、このような環境に置かれた金属イオンの磁氣的性質に興味を持ち研究を行ってきた。

これまでに我々は、Ce<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>、及び、内包金属の片方を反磁性の La に置き換えた CeLa@C<sub>80</sub> の <sup>13</sup>C NMR スペクトルを測定し、Ce<sup>3+</sup>の 4f 電子に起因する常磁性シフトの研究を行ってきた[1,2]。解析の過程において、これまで広く用いられている常磁性シフトの理論式が仮定している近似が Ce<sub>2</sub>@C<sub>80</sub> と CeLa@C<sub>80</sub> の場合に破れている可能性に気付き、近似をしない新しい常磁性シフトの理論式を導出して解析を行った結果、Ce<sup>3+</sup>に対する結晶場が非常に大きいということと Ce<sub>2</sub>@C<sub>80</sub> における Ce<sup>3+</sup>間の磁氣的相互作用が非常に小さいことがわかった[2]。

本研究では、Pr<sub>2</sub>@C<sub>80</sub> と LaPr@C<sub>80</sub> を合成し、その <sup>13</sup>C NMR の常磁性シフトを解析することで、内包金属の 4f 電子が1個 (Ce<sup>3+</sup>) から2個 (Pr<sup>3+</sup>) になった時に磁氣的性質がどう変わるのかを明らかにすることを目的とした。Pr<sub>2</sub>@C<sub>80</sub> については、合成と <sup>13</sup>C NMR 測定の結果を既に報告している[3]。本発表では、LaPr@C<sub>80</sub> を合成し、<sup>13</sup>C NMR を測定した結果を報告する。

**【実験】** La:Pr:C=1:1:98(原子数比)の混合ロッドを作成し、直流アーク放電法により、フラーレン類を含むススを得た。得られたススをトリエチルアミン：アセトン=1:3の混合溶媒で還流し、金属内包フラーレンを抽出した。目的物である LaPr@C<sub>80</sub> を含む MM'@C<sub>80</sub> (M, M'=La, Pr)混合物は、2段階の HPLC により分離・精製し、得られた MM'@C<sub>80</sub> (M, M'=La, Pr)混合物について <sup>13</sup>C NMR の測定を行った。測定周波数は 125 MHz で、緩和剤に Chromium Acetylacetonate、ロック試薬に 1,1,2,2-tetrachloroethane-d<sub>2</sub> を用いた。

**【結果】** これまでの研究の結果、La<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>・Ce<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>・CeLa@C<sub>80</sub> は、同一のケージ構造(I<sub>h</sub> 対称)を持ち、かつ、内包金属の酸化数(+3 価)も同一のため、HPLC における溶出時間がほぼ同じであることがわかっている。そこで、今回の MM'@C<sub>80</sub>(M, M'=La, Pr)混合物の分離においても、同様の理由から、La<sub>2</sub>@C<sub>80</sub> が溶出する分画を回収した。図 1-1、及び、1-2 に MM'@C<sub>80</sub>(M, M'=La, Pr)混合物分離の際の HPLC チャートを示す。第一段階では、5PYE カラムで M@C<sub>82</sub>(M=La,Pr)を主に取り除き、第二段階では、Buckyprep-M カラムで精製した。溶離液には共に toluene を用いた。

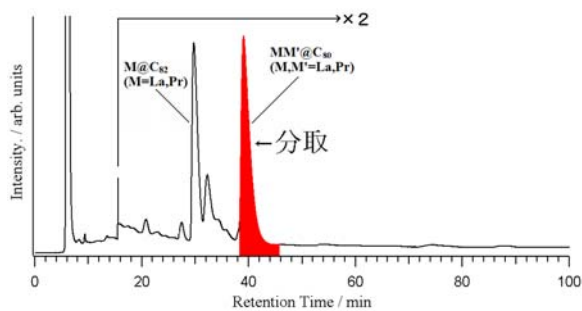


図 1-1 HPLC チャート(5PYE/ Toluene)

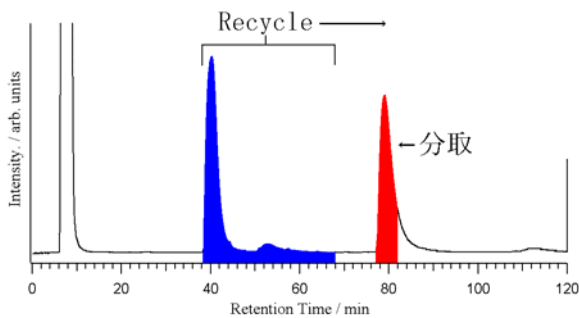


図 1-2 HPLC チャート(Buckyrep-M/ Toluene)

得られた分画の質量スペクトルを図 2 に示す。  
 $\text{La}_2@C_{80}:\text{LaPr}@C_{80}:\text{Pr}_2@C_{80}=1.0:1.9:1.2$  として計算から求めたマスパターンと実験から得られたマスパターンが良い一致を示した。よって、得られた分画の中に  $\text{LaPr}@C_{80}$  が含まれていることが確認された。

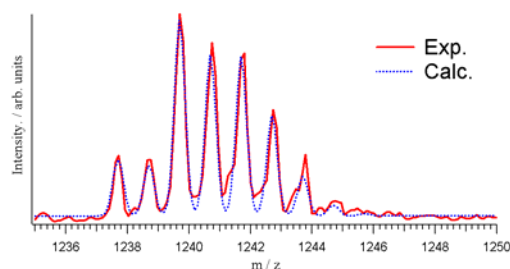


図 2  $\text{MM}'@C_{80}$  ( $M, M'=\text{La}, \text{Pr}$ ) 混合物の質量スペクトル

$\text{MM}'@C_{80}$  ( $M, M'=\text{La}, \text{Pr}$ ) 混合物の室温における  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルを図 3 に示す。既に報告されている結果と比較することで、▲と△で記した  $\text{La}_2@C_{80}$  の強度比 3 と強度比 1 のピークに、また、■で記したピークを  $\text{Pr}_2@C_{80}$  の強度比 3 のピークに帰属した。 $\text{Pr}_2@C_{80}$  の強度比 1 のピークは、はっきりとは見出せなかった。●、○で記した 2 つのピークは、強度比が 3:1 であり、 $I_h$  対称の  $C_{80}$  ケージに由来するピークと考えられ、これらを  $\text{LaPr}@C_{80}$  のピークであると帰属した。

$\text{Pr}_2@C_{80}$  と  $\text{LaPr}@C_{80}$  の  $^{13}\text{C}$  NMR 常磁性シフトの解析結果については当日発表する。

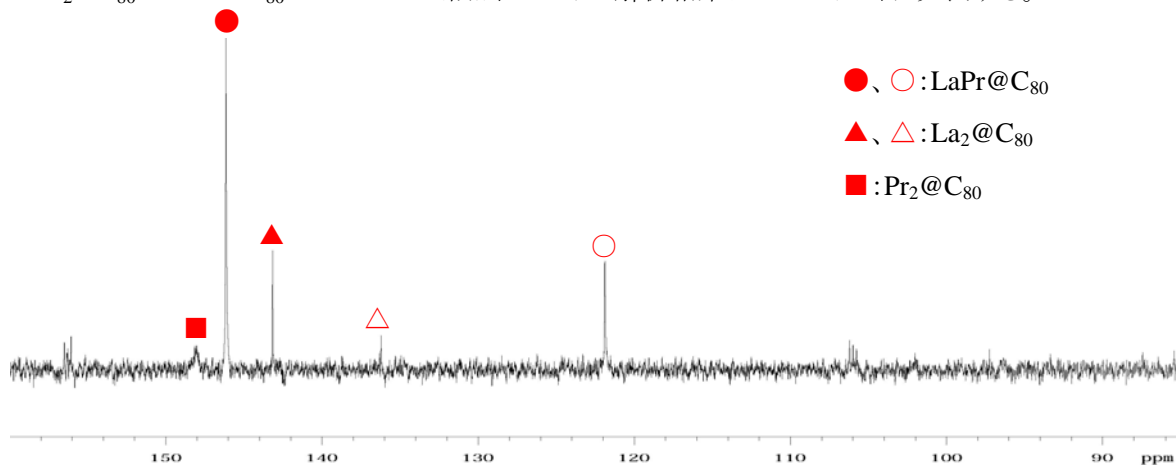


図 3  $\text{MM}'@C_{80}$  ( $M, M'=\text{La}, \text{Pr}$ ) 混合物の  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトル(約 27°C)

- [1] 小牧友人ら 分子構造討論会 2005, 3P030 (2005).
- [2] 兒玉健ら 分子構造討論会 2006, 2P089 (2006).
- [3] M. Ito et al., The 32<sup>th</sup> Fullerene-Nanotubes General Symposium, 3P-28 (2007).