

分子性フラーライド塩 [Lucigenin]C₆₀ の構造およびその電子状態(東邦大院理¹, 東大物性研², ブルカーバイオスピ³, ブルカーエイエックスエス⁴)○山本 翔平¹, 森 初果², 原 英之³, 与座 健治⁴, 森山 広思¹Structure and electronic state of [Lucigenin]C₆₀ molecular fulleride salt(Toho Univ.¹, ISSP², Bruker Biospin³, Bruker AXS⁴)○Shohei Yamamoto¹, Hatsumi Mori², Hideyuki Hara³, Kenji Yoza⁴, Hiroshi Moriyama¹

【緒言】C₆₀フラーレンは高い電子親和性を持ち、電子を受け取ることによってフラーライドと呼ばれるアニオンとなることが知られている。また、高い対称性であるI_h対称をとるため、HOMOが五重に、LUMOが三重にそれぞれ縮退しており (Fig. 1.)、6個まで電子を受け取ることができる。

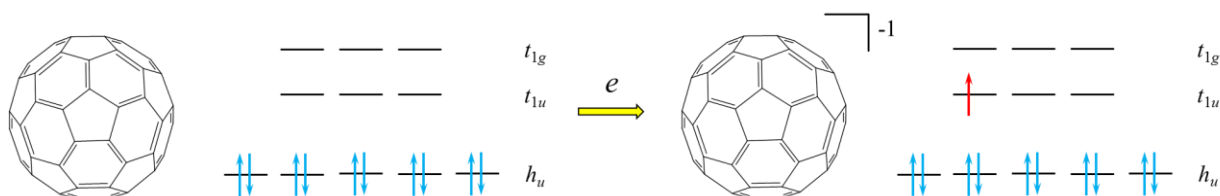


Fig. 1. Hückel molecular orbital of fullerene and fulleride.

これらのフラーライドは様々なカチオンと塩を形成することにより、超伝導性や強磁性などの特異的な物性を示すことが数多く報告されている。また、C₆₀がフラーライドになるに際し、電子状態の変化に伴って、Jahn-Teller効果によるC₆₀ケージの歪みを生じることも明らかとなっている。このJahn-Teller歪みによってフロンティア軌道の準位が変化するため、その歪みの度合いと物理的性質との相関の解明は広く注目を集める所である。しかしながら、数多くの報告にもかかわらず、分子性フラーライド塩の構造物性相関が明らかとなった例は少ない。その理由として、C₆₀が球状分子であるため、結晶格子中에서도回転ディスオーダーによって原子の位置が特定しづらいことが挙げられる。そこで当研究室ではこれまで、嵩高い有機カチオンを対カチオンに用いることによって、フラーライドの回転を抑制し、比較的安定となる分子性フラーライド塩の合成を行ってきた。本研究では、新規対カチオンとしてLucigenin (10,10'-dimethyl-9,9'-biacridinium dinitrate, Fig. 2.)に着目した。Lucigeninは2価のカチオンであるため、比較的報告例の少ない2価のフラーライドと塩を形成することが期待されるだけでなく、π共役部位である2つのアクリジニウム環が直交した構造を取っており、フラーライドとの強い相互作用が期待できる。そのJahn-Teller歪みと物性の相関を探ることによって、有用な知見を得ることを目的とした。

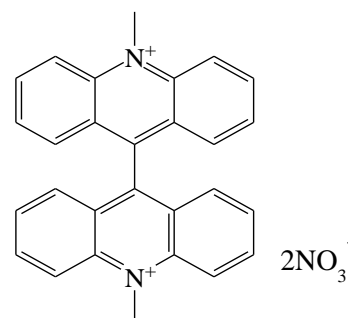


Fig. 2. Structure of Lucigenin.

【実験】フラーライド塩の合成は電解結晶成長法により、数μAの電流を1~2週間通電することで行い、単結晶X線構造解析、ESRスペクトル測定、IRスペクトル測定により同定した。

【結果と考察】電解法による結晶成長の結果、電極上に黒色の針状結晶が得られた。得られた結晶について単結晶 X 線構造解析を行ったところ、 C_{60} : Lucigenin が 1 : 1 の組成を取り、 C_{60} が c 軸方向に一次元に並んだカラム構造 (Fig. 3-a,b.) を取ることが分かった。さらに、硝酸塩の状態では直交していた Lucigenin の 2 つのアクリジニウム環が、フラーライド塩の結晶中においては、個々のアクリジニウム環が C_{60} の表面に沿って包み込むような構造を取ることが分かり、 C_{60} との間に強い π - π stacking 相互作用が存在していると考えられる。また、 C_{60} の隣り合う六員環間の二重結合 (6,6-junction) の結合長が 1.38 Å から 1.31~1.39 Å の範囲で変化しており、一般的にフラーライドに見られる Jahn-Teller 効果による C_{60} 分子の歪みが観測された。このことから、対称性の低下に伴って軌道の準位が変化していることが示唆される。

ESR スペクトルを測定したところ、 $g = 2.0030$, $\Delta H_{pp} = 9.9$ G の微弱なシグナルが見られ、このシグナルは既に報告のある ¹⁾フラーライドが大気中の酸素と反応して生じた $[C_{120}O]^n$ のシグナルであると帰属した。一方で、フラーライドアニオンラジカル ($C_{60}^{\cdot-}$) に特有な幅広いピーク ($g = 1.999$, $\Delta H_{pp} \geq 30$ G) は見られなかった。

IR スペクトル測定により C_{60} と $[Lucigenin]C_{60}$ との比較を行ったところ、 $[Lucigenin]C_{60}$ のスペクトルからは C_{60} で見られた $T_u(4)$ モードに起因するピーク (1427 cm^{-1}) が、 1339 cm^{-1} へとシフトしていることが分かり、IR スペクトルからも Jahn-Teller 歪みによりフラーライドの対称性が低下していることが示唆された。

これらの結果から、結晶格子中の C_{60} の電子状態の考察を行った。単結晶 X 線構造解析の結果から、Jahn-Teller 歪みによって C_{60} 本来の I_h 対称から S_6 対称へ対称性の低下がみられ、それに伴って三重縮退した LUMO である t_{1u} 軌道の縮退が解け、 a_u 軌道と二重縮退した e_u 軌道に分裂していると考えられる。さらに、ESR スペクトルの測定結果から、不対電子は存在していないと考えられ、Fig. 4. のように e_u 軌道に比べて僅かに安定化した a_u 軌道に 2 つの電子が入ってスピンを打ち消しあった一重項電子状態をとることが示唆される。従って、生成したフラーライド塩は $[Lucigenin]^{2+}C_{60}^{2-}$ という状態で存在していると考えられる。

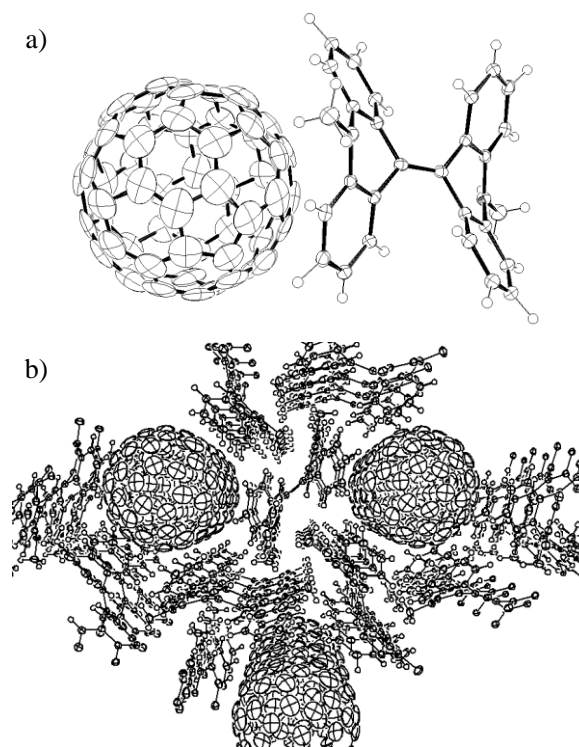


Fig. 3. a) ORTEP diagram of $[Lucigenin]C_{60}$.
b) Column structure along c -axis.

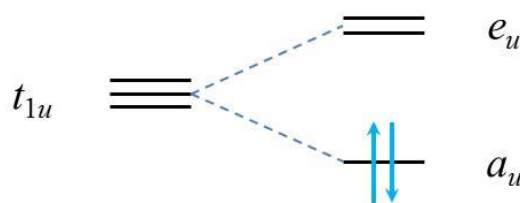


Fig. 4. Orbital splitting model of C_{60}^{2-} in $[Lucigenin]C_{60}$.

1) C. A. Reed and R. D. Bolskar, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1075-1120.

2) K. Maeda, T. Kashiwabara, and M. Tokuyama, *Bull. Chem. Soc. Jp.*, **1977**, *50*, 473-481.