

3P077

特異なスピン状態を持つ  $Gd_2@C_n$  ( $n=78, 80$ ) アニオンの  
単離とキャラクターゼーション

(首都大院・理工<sup>1</sup>, 京都大院・人環<sup>2</sup>, 北里大・理<sup>3</sup>, 新潟大・機器分析セ<sup>4</sup>, 京都大・教育院<sup>5</sup>)

○三谷拓示<sup>1</sup>, 中鳥なつみ<sup>1</sup>, 山口貴久<sup>2</sup>, 小林樹来<sup>3</sup>, 古川貢<sup>4</sup>, 加藤立久<sup>2,5</sup>, 菊地耕一<sup>1</sup>,  
阿知波洋次<sup>1</sup>, 兒玉健<sup>1</sup>

Isolation and characterization of  $Gd_2@C_n$  ( $n=78, 80$ ) anion  
whose spin state is  $S=15/2$

(Department of Chemistry, Tokyo Metropolitan Univ.<sup>1</sup>, Graduate School of Human and  
Environmental Studies, Kyoto Univ.<sup>2</sup>, School of Science, Kitasato Univ.<sup>3</sup>, Center for  
Instrumental Analysis, Niigata Univ.<sup>4</sup>, Institute for Liberal Arts and Sciences, Kyoto Univ.<sup>5</sup>)

○Takuji Mitani<sup>1</sup>, Natsumi Nakatori<sup>1</sup>, Takahisa Yamaguchi<sup>2</sup>, Tatsuki Kobayashi<sup>3</sup>,  
Ko Furukawa<sup>4</sup>, Tatsuhisa Kato<sup>2,5</sup>, Koichi Kikuchi<sup>1</sup>, Yohji Achiba<sup>1</sup>, Takeshi Kodama<sup>1</sup>

【序】金属内包フラーレンにおいて、金属によって内包される炭素ケージは異なり、Gd を 2 個  $C_{80}(I_h)$  に内包する  $Gd_2@C_{80}(I_h)$  は存在しないと思われてきた。しかし、2011 年に Fu らによって  $Gd_2@C_{79}N$  が合成・単離された[1]。  $C_{79}N$  ケージは  $C_{80}(I_h)$  の 1 つの C を N に置き換えた構造となっており、炭素ケージに電子を 1 つ余分に与えたと見なせるため、  $Gd_2@C_{79}N$  と同様の電子状態を持つ  $(Gd_2@C_{80}(I_h))^-$  も安定に存在することが示唆された。

最近、我々のグループはトリエチルアミン (TEA) /アセトン混合溶媒抽出法とイオンペアクロマトグラフィー (IPC) を組み合わせることによって、金属内包フラーレンをアニオン化して抽出し、アニオン状態のまま単離する手法を開発した[2]。

そこで本研究においては、Gd を内包したアニオンでのみ安定な金属内包フラーレン  $Gd_2@C_{80}(I_h)$  を合成・単離し、その性質を調べることを目的とした。Gd はケージ内では 3 価をとると予想され、  $Gd^{3+}$  の電子配置は  $[Xe](4f)^7$  であり、f 軌道が半分満たされている ( $S=7/2$ )。一方、アニオン化によって得られた電子は Gd ダイマーの軌道に入ると考えられている。よって、  $(Gd_2@C_{80}(I_h))^-$  のスピン系は 2 つの  $S=7/2$  と 1 つの  $S=1/2$  から成り、そのスピン間相互作用について興味を持たれた。また、炭素ケージがスピン系に与える影響を調べるため、  $Gd_2@C_{78}(D_{3h})$  も合成・単離し、比較を行った。

【実験】Gd/C 混合ロッド (原子数比 Gd:C=2:98) を用いてアーク放電 (40 A, He 圧 500 Torr) を行い、得られたススを 100 mL の TEA/アセトン混合溶媒 (体積比 TEA:アセトン=1:3) で還流抽出した。次に、20 mM のテトラブチルアンモニウムブロミド・アセトン溶液を溶離液として 2 段階の IPC で分離を行った。カラムには 1 段階目は Buckyprep, 2 段階目は Buckyprep-M を

使用した。これにより、 $(\text{Gd}_2@\text{C}_{80}(\text{I}_h))^-$ と $(\text{Gd}_2@\text{C}_{78}(\text{D}_{3h}))^-$ を単離し、吸収スペクトルと ESR スペクトルを測定した。

【結果と考察】 $(\text{Gd}_2@\text{C}_{80}(\text{I}_h))^-$ の吸収スペクトルが $(\text{Ce}_2@\text{C}_{80}(\text{I}_h))^-$ の吸収スペクトルとよく似ていることから、 $(\text{Gd}_2@\text{C}_{80}(\text{I}_h))^-$ の炭素ケージが  $\text{C}_{80}(\text{I}_h)$ であることが確認できた(図 1)。また、 $\text{Ce}_2@\text{C}_{80}(\text{I}_h)$ の中性とアニオンの吸収スペクトルがよく似ていることから、アニオン化によって得た電子は内包金属ダイマーの軌道に入ることが示唆された。一方、 $(\text{Gd}_2@\text{C}_{78}(\text{D}_{3h}))^-$ の吸収スペクトルは $\text{Ce}_2@\text{C}_{78}(\text{D}_{3h})$ の吸収スペクトルとよく似ていることから、 $(\text{Gd}_2@\text{C}_{78}(\text{D}_{3h}))^-$ の炭素ケージが  $\text{C}_{78}(\text{D}_{3h})$ であり、かつ、Gd ダイマー軌道に余分の電子が入ることが示唆された(図 2)。

$(\text{Gd}_2@\text{C}_{80}(\text{I}_h))^-$ と $(\text{Gd}_2@\text{C}_{78}(\text{D}_{3h}))^-$ の ESR スペクトルを図 3 に示す。また、シミュレーションの結果得られたパラメータを表 1 に示す。シミュレーションの結果から、 $(\text{Gd}_2@\text{C}_{80}(\text{I}_h))^-$ と $(\text{Gd}_2@\text{C}_{78}(\text{D}_{3h}))^-$ のどちらについても  $S=15/2$ であることがわかった。これより、2つの  $S=7/2$  と 1つの  $S=1/2$  には強磁性的相互作用が働いていることがわかった。一方で、D と E の値が異なることから、炭素ケージが内部のスピン系に影響を与えていることがわかった。

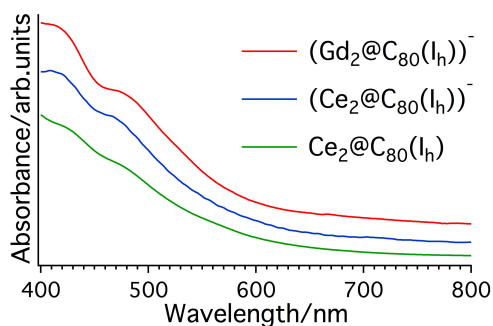


図 1  $\text{M}_2@\text{C}_{80}(\text{I}_h)$ の吸収スペクトル

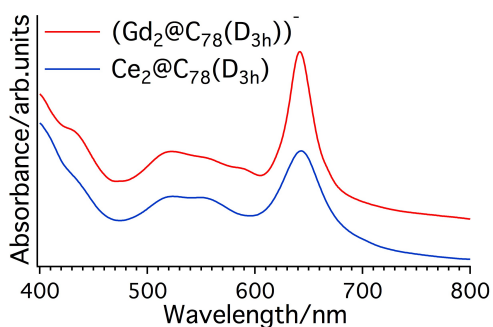


図 2  $\text{M}_2@\text{C}_{78}(\text{D}_{3h})$ の吸収スペクトル

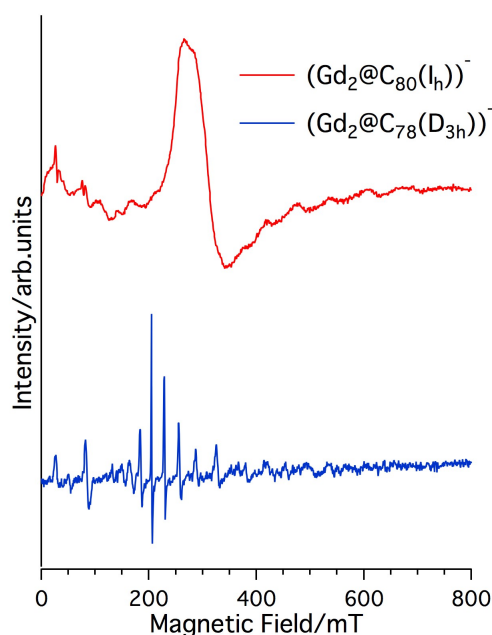


図 3 ESR スペクトル  
(X band, 4 K)

表 1 ESR パラメータ

	S	g	D/mT	E/mT
$(\text{Gd}_2@\text{C}_{80}(\text{I}_h))^-$	15/2	1.99	36.5	11
$(\text{Gd}_2@\text{C}_{78}(\text{D}_{3h}))^-$	15/2	1.985	53.75	0.25

[1] W. Fu et al. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 9741-9750 (2011).

[2] 中島なつみ 他 第 10 回分子科学討論会 3P078 (2016).