2P125 ¹³C NMR の常磁性シフトを用いた Ce₂@C₈₀の構造研究

(都立大院理¹・筑波大化²) 市川岳史¹, 兒玉健¹, 三宅洋子¹, 鈴木信三¹, 東維成¹, 西川浩之², 池本勲¹, 菊地耕一¹, 阿知波洋次¹

【序】La₂@C₈₀の¹³C NMR スペクトルは、強度比1:3の2本のシグナルを示す。これは、 C₈₀ケージがI_h対称性を持ち、かつ、Laがケージ内部で運動しているためと考えられている。

ところで、常磁性金属原子を内包した金属内包フラーレンにおいては、¹³C NMR の常磁性 シフトからケージ内の金属の位置を見積もることができる。そこで本研究では、La₂@C₈₀ と 内包金属は異なるが、分子構造は同じと考えられる Ce₂@C₈₀について、¹³C NMR の常磁性シ フトから C₈₀ケージ内での Ce の位置を求めることを目的とした。

【実験】Ce と炭素の混合ロッドの直流アーク放電によって Ce 内包フラーレンを含むススを 合成した。得られたススを 1,2,4-trichlorobenzene で還流し、フラーレン類を抽出した。Ce₂@C₈₀ の分離は多段階の HPLC で行い、質量分析によって単離を確認した。¹³C NMR の測定は、溶 媒に CS₂、ロック試薬に 5% 1,1,2,2,-tetrachloroethane-d₂ を用い、125 MHz にて行った。

【結果と考察】図 1 に Ce₂@C₈₀の 0 における ¹³C NMR スペクトルを示す。 と は、それぞれ 強度比 1 : 3 のピークを表す。図 2 はシフト値を 温度に対してプロットしたものである。

ランタノイド金属を有する常磁性分子の溶液 中での NMR シフトは以下のように表せる。

= $_{dia}$ + $_{con}$ + $_{pc}$ = $_{dia}$ + C_{con} T¹+ C_{pc} T² 第1項は反磁性シフト($_{dia}$)、第2項は Fermi contact シフト($_{con}$)、第3項は Pseudocontact シ フト($_{pc}$)を表す。 $_{dia}$ は、金属が反磁性であ り、かつ、構造が類似した分子のシフト値に対応 すると考えられ、 $Ce_2@C_{80}$ に対しては $La_2@C_{80}$ の



図2シフト値の温度変化

シフト値が対応する。 con と pc はそれぞれ T⁻¹、T⁻²の温度依存性を持つ。よって、Ce₂@C₈₀のシフト値は、高温極限で La₂@C₈₀のシフト値(136.3,143.2 ppm;強度比1:3)と一致すると考えられる。

 $Ce_2@C_{80}$ のシフト値を T⁻¹、又は、T⁻²に対してプロットした結果を図 3 と図 4 に示す。対 T⁻² プロットの方が、高温極限で反磁性の La₂@C₈₀ のシフト値をより良く再現した。よって $Ce_2@C_{80}$ の常磁性シフトは主として pc からなると考えられた。この pc から Bleaney の式に 基づき、Ce の C₈₀ ケージ内での位置を決定した。Bleaney によると、Cpc は軸対称場では以下 のように書ける。[1]

$$C_{pc} = -\frac{0}{4} \frac{g_{J}^{2} g_{J}^{2} J(J+1)(2J-1)(2J+3)D_{Z}}{60k_{B}^{2}} \frac{(3\cos^{2} -1)}{r^{3}}$$
(A) (B)

μ₀:真空の透磁率 μB:ボーア磁子

J:全角運動量 g_J:ランデの g 因子

k_B:ボルツマン定数

D_z : 結晶場に由来する D テンソルの z 方向 の主値



前半部分(A)は金属によって決まる定数であり、ケージの全ての炭素核について共通である。一方、後半部分(B)は金属と炭素核との位置関係を表すr、 に依存する。従って、異なるピークの C_{pc}の比は、(3cos² -1)/r³の比と一致する。この関係に基づき、以下のようにケージ内での Ce の位置を求めた。

Ih対称性を持つ C₈₀ケージの C₃軸上に、中心を挟んで対称に 2 つの Ce を置いた場合 (D_{3d} 構造の場合)を例に示す (図5)。Ce の位置を決めると各炭素核について r、 が求まり、 ($3\cos^2 -1$)/r³が各々決まる。Ih対称の C₈₀ケージには C₃軸が 10 本あるので、等価な D_{3d}構造 が 10 個存在するが、この等価な構造の間を NMR のタイムスケールより速いスピードで金属 が動くことにより、平均化されたスペクトル、すなわち、2 本のピークが観測されると考え られる。このケージ内部での Ce の運動を考慮し、強度比 1:3 のピークを与える各炭素につ いて($3\cos^2 -1$)/r³を平均した値<($3\cos^2 -1$)/r³>の比を Ce-Ce 間距離に対してプロットしたもの を図6に示す。一方、図4から強度比 1:3 のピークについて得られた直線の傾き (C_{pc})の 比は-2.93 であった。図6より、Ce-Ce 間距離が約5.4 の時、計算値と実験値がほぼ一致す ることが分かった。C₂軸や C₅軸上に Ce を置いた場合 (D_{2h}構造や D_{5d}構造の場合)には、実 験値を再現できなかった。よって、Ce の安定位置は C₃軸上であり、Ce-Ce 間距離は約5.4 であることが分かった。

ちなみに、2個内包されている Ce間の磁気的相互作用の影響も考えられるが、今回の結果は、それぞれの金属に由来するシフトが単純に重ねあわせられたものとして解釈できたので、 金属間の相互作用は、あるとしても非常に小さいと考えられる。



構造(左)とr、の取り方(右)

[1] B. Bleaney, J. Magn. Reson., 8, 91 (1972).

