

### 3A02 $\gamma$ -cyclodextrin に包接された $C_{60}$ アニオン類の多周波ESR、ONIOM法、多電子縮約密度行列法による研究

(阪市大院理<sup>1</sup>・阪大院理<sup>2</sup>・理研<sup>3</sup>・近畿大理工<sup>4</sup>) 森展之<sup>1</sup>, 福井晃三<sup>2</sup>, 中澤重顕<sup>3</sup>, 武隈真一<sup>4</sup>, 武隈秀子<sup>4</sup>, 吉田善一<sup>4</sup>, 豊田和男<sup>1</sup>, 佐藤和信<sup>1</sup>, 塩見大輔<sup>1</sup>, 工位武治<sup>1</sup>

**【序】** $C_{60}$ を  $\gamma$ -シクロデキストリン(以下、 $\gamma$ -CyD)で上下に包接した水溶性超分子 $C_{60}(\gamma\text{-CyD})_2$ は、武隈・吉田らによるアニオンによる窒素固定<sup>[1]</sup>など新規な機能の発現で注目されている。本研究では、DMSO凍結溶媒中でX-, 及びQ-band ESRスペクトルに観測される $C_{60}(\gamma\text{-CyD})_2^{2-}$ ジアニオン三重項種、 $C_{60}(\gamma\text{-CyD})_2^-$ モノアニオン、 $[C_{60}(\gamma\text{-CyD})_2]_2^{2-}$ ダイマー三重項種について詳細に検討した。スペクトルの経時変化より還元反応の機構を推測し、固有磁場共鳴法を用いて各スピン種のスピンハミルトニアンパラメーターを決定した。モノアニオン、ジアニオン三重項種についてONIOM法による構造最適化を行い、分子構造を予測した。ジアニオン三重項種について多電子縮約密度行列法によるD-テンソル計算を行った結果、微細構造定数の絶対符号を正と予測した。

**【実験】**少量の水を含むDMSO溶液中で $C_{60}(\gamma\text{-CyD})_2 \cdot 24H_2O$ を $NaBH_4$ により還元し、濃度や反応時間を変えて凍結溶媒中でX-, Q-band ESRを観測した。ONIOM法による構造最適化にはGaussian 03 (Revision B.05)を用いた。

**【結果と考察】**凍結溶媒中でのX-band ESR (123 K) スペクトルには、2種類の三重項種と2種類の二重項種が含まれていることが明らかになった。分離のよいQ-band ESR(8 K)スペクトルの結果とあわせて、ハイブリッド固有共鳴磁場法によるスペクトルシミュレーションを行い、各スピン種のスピンハミルトニアンパラメーターを決定した。4つのスピン種は、それぞれ $C_{60}(\gamma\text{-CyD})_2^-$ モノアニオン ( $g_{av} = 2.00089$ ,  $g_{\parallel} = 2.00028$ ,  $g_{\perp} = 2.00119$ )、 $C_{60}(\gamma\text{-CyD})_2^{2-}$ ジアニオン三重項 ( $g = 2.0009$ , 微細構造定数  $|D| = 0.00235 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E = 0$ )、 $[C_{60}(\gamma\text{-CyD})_2]_2^{2-}$ ダイマー三重項 ( $g = 2.0008$ ,  $|D| = 0.00064 \text{ cm}^{-1}$ ,  $|E| = 0.00012 \text{ cm}^{-1}$ )、そして還元過程で生じた $\gamma\text{-CyD}$ モノラジカル ( $g_{\parallel} = 2.005$ ,  $g_{\perp} = 2.000$ )と帰属した。

スペクトルの時間変化では、反応開始直後からモノアニオンと $\gamma\text{-CyD}$ モノラジカルの信号が強く現れ、続いてジアニオン三重項種、ダイマー三重項種が生成することを確認できた。反応開始から20~30分後にジアニオンの信号強度が最大に達した。ESRスペクトルによるスピン種の帰属とスペクトルの時間経過から、初めに $NaBH_4$ により $\gamma\text{-CyD}$ からベルト位のプロトンが引き抜かれ、生じた $\gamma\text{-CyD}^-$ モノアニオンからフラレンに1電子移動して $C_{60}(\gamma\text{-CyD})_2^-$ モノアニオンと $\gamma\text{-CyD}$ モノラジカルを生じ、さらにプロトンが引き抜かれることで同様の過程を経て $C_{60}(\gamma\text{-CyD})_2^{2-}$ ジアニオンが生じたと思われる。

$C_{60}(\gamma\text{-CyD})_2^-$ モノアニオンは軸対称な $g$ 値を示した。典型的な $C_{60}^-$ モノアニオンの $g$ 値は

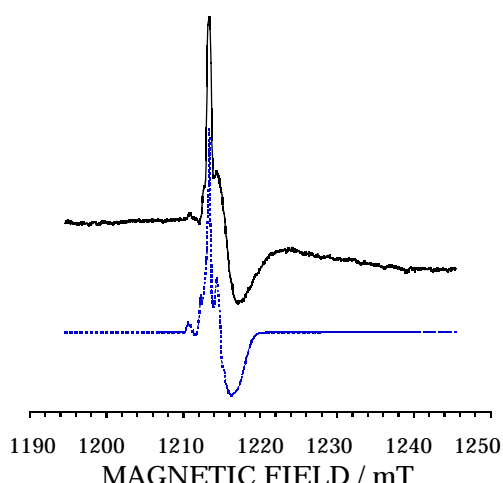


Figure 1. Q-band ESR スペクトル、及びハイブリッド固有共鳴磁場法によるシミュレーションの結果(点線)。(T = 8 K, MW Freq.: 34.0206 GHz, MW Power: 0.45 mW)

1.994~2.001 程度であるので、 $\gamma$ -CyDキャップ化により電子状態が影響を受けていると考えられる。モノアニオンの寿命は室温で2日以上と非常に長く、キャップによる保護機能が働いていると考えられる。 $C_{60}(\gamma\text{-CyD})_2^{2-}$ ジアニオン三重項については $E$ 値がゼロであることから、軸対称性を保持している。 $D$ の絶対値は $C_{60}^{2-}$ ジアニオン三重項 ( $|D| = 0.0025 \text{ cm}^{-1}$ ) [2] よりわずかに小さく、モノアニオンと同様、キャップによる電子構造の変調を示している。

$C_{60}(\gamma\text{-CyD})_2^{2-}$ モノアニオン及び $C_{60}(\gamma\text{-CyD})_2^{2-}$ ジアニオン三重項の分子構造を予測するため、ONIOM 法(UB3LYP/6-31G:MM)(MM = UFF, DREIDING)による構造最適化を行った。初期構造に $h$ 対称のpristine  $C_{60}$ のデータと  $\beta$ -シクロデキストリンの結晶データを用い、 $\beta$ -シクロデキストリンからベルト部位の隣接する2つのプロトンを抜いた $\gamma$ -CyDモノラジカルに包接された状態で、 $C_{60}$ ジアニオン三重項状態をDFT、 $\gamma$ -CyDモノラジカルを2種類の分子動力学で計算を行った。ジアニオンの構造最適化の結果はUFF, DREIDINGどちらの最安定構造もほぼ軸対称となり、実験結果と一致した。キャップ間の距離はUFF, DREIDINGどちらも3.0 程度離れた構造が最安定であった。

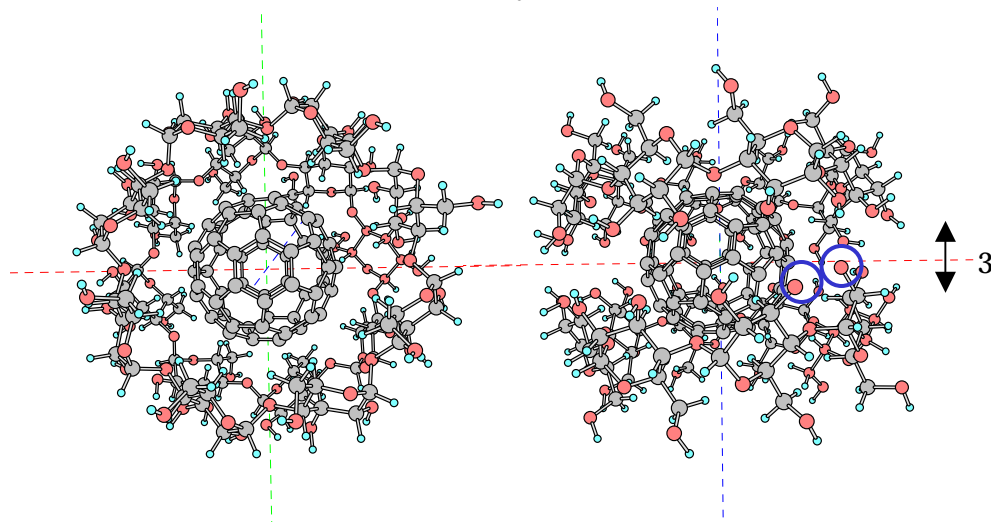


Figure 2. ONIOM 法(UB3LYP/6-31G:DREIDING)による $C_{60}(\gamma\text{-CyD})_2^{2-}$ ジアニオン三重項の最適化構造。左: Top View, 右: Side View。右図の○で囲んだ部分は脱プロトン化した部位。

$C_{60}(\gamma\text{-CyD})_2^{2-}$ ジアニオン三重項の微細構造定数 $D$ の絶対符号を実験的に決定することは、ゼロ磁場分裂の大きさが小さい上に粘性を持った水系溶媒であることから非常に困難である。そこで、構造最適化により得られたジアニオンのスピン密度から多電子縮約密度行列法に基づく点双極子近似によるD-テンソル計算を行った。多電子縮約密度行列法ではスピンを炭素原子上 $\pm 0.61$  に置き、各局在スピン構造のD-テンソルを個別に計算し、多電子縮約密度行列から得られる重みをかけ合わせることで、フラーレン多価アニオン類のような3次的に非局在化した電子スピン間での相互作用を考慮することができる。例えばスピン間の相互作用を表す2電子縮約密度行列は以下のように表される。

$$I^{SS}(r1,r2;r1',r2') = [ \gamma(r1;r1') \gamma(r2;r2') - \gamma(r1;r2') \gamma(r2;r1') ] / 4 \quad (1)$$

UB3LYP/6-31G:UFFの最適化構造で計算した結果、 $D = +0.0062 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E = 5.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$  となり、正の絶対符号を予測した。現在、極低温でのQ-band ESRによる $C_{60}(\gamma\text{-CyD})_2^{2-}$ ジアニオン三重項の微細構造定数の符号の実験的決定に取り組んでいる。

【参考文献】 [1] Takekuma et al., *Nature*, **428**, 279-280 (2004)

[2] M. C. B. L. Shohoji et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 2962-2963 (2000)