

CeLa@C₈₀の合成と磁氣的性質の研究

(都立大院・理¹、首都大・都市教養²) ○ 小牧友人¹、兒玉健²、三宅洋子²、鈴木信三²
菊地耕一²、阿知波洋次²

【序】 La₂@C₈₀、Ce₂@C₈₀ は、内包金属は異なるが、同一の C₈₀ ケージ (I_h 対称) を有する複核金属内包フラーレンである。ところで、Ce は 4f 電子を 1 個有しているため、Ce₂@C₈₀ における 2 個の Ce 間の磁氣的相互作用に興味を持たれたが、¹³C NMR 常磁性シフトの解析の結果、Ce 間の磁氣的相互作用は非常に小さいと推定された[1]。これは、Ce₂@C₈₀の常磁性シフトが各々の Ce によるシフトを単純に重ね合わせたものとしてほぼ解釈できたためである。本研究では、内包金属の Ce の一方を 4f 電子を持たない反磁性の La に変えた CeLa@C₈₀ を合成し、Ce1 個分の常磁性シフトを調べることを目的とした。また、得られた結果を基に、Ce₂@C₈₀ に対する先の解釈を再検討することも目的の一つとした。

【実験】 Ce:La:C=1:1:98(原子数比)となるように作成した混合ロッドを陰極に用いた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 1,2,4-Trichlorobenzene で還流し、フラーレン類を抽出した。目的物である CeLa@C₈₀を含む MM'@C₈₀ (M, M'=La, Ce)混合物を、2 段階の HPLC により分離・精製した。得られた MM'@C₈₀(M, M'=La, Ce)混合物について ¹³C NMR の測定を行った。測定周波数は 125 MHz。また、ロック試薬に 1,1,2,2-tetrachloroethane、緩和剤に Chromium Acetylacetonate を用いた。

【結果と考察】 図 1-1、及び、1-2 に MM'@C₈₀(M, M'=La, Ce)混合物分離の際の HPLC チャートを示す。これまでの研究の結果、La₂@C₈₀、Ce₂@C₈₀は、同一のケージ構造 (I_h 対称) を持ち、かつ、内包金属の酸化状態 (+3 価) も同一であるため、HPLC における溶出時間が極めて似通っているということがわかってきた。そこで、CeLa@C₈₀ を含む分画として、通常、La₂@C₈₀、あるいは、Ce₂@C₈₀ が溶出する分画を回収した (HPLC チャートにおける黒塗部分)。第一段階では、カラムに Buckyprep、溶離液に toluene を用いて粗く分離し、第二段階では、カラムに 5PBB、溶離液に toluene を用いて精製した。

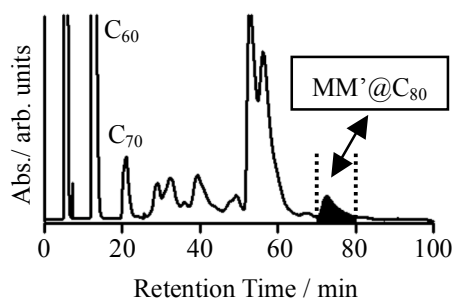


図 1-1 HPLC チャート (Buckyprep / Toluene)

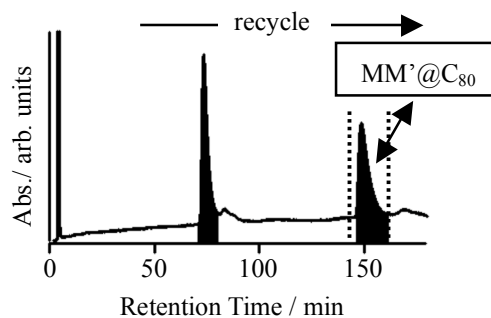


図 1-2 HPLC チャート (5PBB / Toluene)

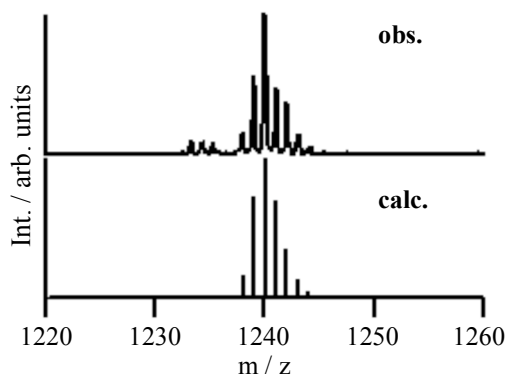


図 2 $MM'@C_{80}$ ($M, M' = La, Ce$) 混合物の質量スペクトル

得られた分画の質量スペクトルを図 2 に示す。 $La_2@C_{80}:CeLa@C_{80}:Ce_2@C_{80}=1:4:3$ として計算したスペクトルパターンと実測のパターンが、よい一致を示した。つまり、予想された通り、得られた分画中に、 $CeLa@C_{80}$ が含まれていることが確認された。

図 3 に $MM'@C_{80}$ ($M, M' = La, Ce$) 混合物の室温における ^{13}C NMR スペクトルを示す。▲、■で記したピークについては、以前報告されたスペクトルと比較することで、各々 $La_2@C_{80}$ 、 $Ce_2@C_{80}$ に帰属することができた。[1][2]。残りの●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} ケージに対するピークとして帰属することができ、これが $CeLa@C_{80}$ のピークであると帰属した。また、ピークの積分強度比から、生成比は $La_2@C_{80}:CeLa@C_{80}:Ce_2@C_{80}=1.0:4.1:3.1$ であることがわかった。これは、質量スペクトルで予測した生成比と良い一致を示している。

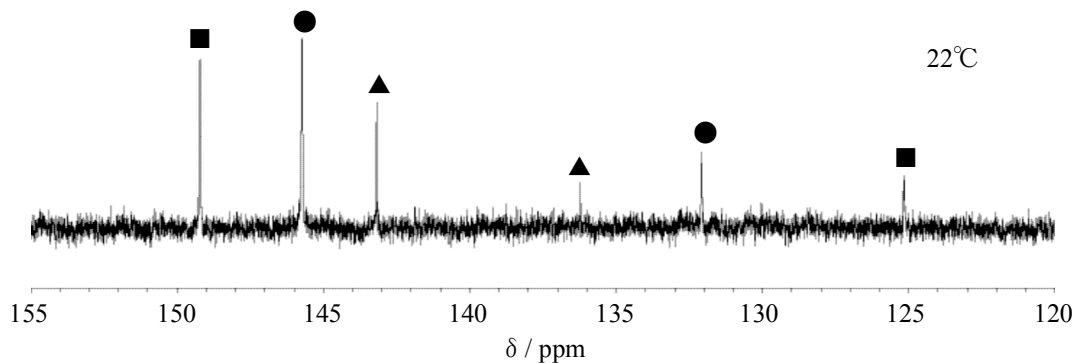


図 3 $MM'@C_{80}$ ($M = La, Ce$) 混合物の ^{13}C NMR スペクトル

ところで、 $CeLa@C_{80}$ の 2 本のピークは、 $La_2@C_{80}$ のピークと $Ce_2@C_{80}$ のピークのほぼ中間に位置することがわかるが、これは、 $Ce_2@C_{80}$ の 2 つの Ce のうち、1 つが反磁性の La に置換されたことによると考えられる。 $CeLa@C_{80}$ と $Ce_2@C_{80}$ の常磁性シフトの詳細な比較については、 ^{13}C NMR スペクトルの温度変化に基づいて当日議論する予定である。

[1] 市川岳史ら, 分子構造討論会 2004 2P125.

[2] T. Akasaka et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **36**, 1643-1644 (1997).