

## 金属クラスターを内包するフラーレンの分子磁性

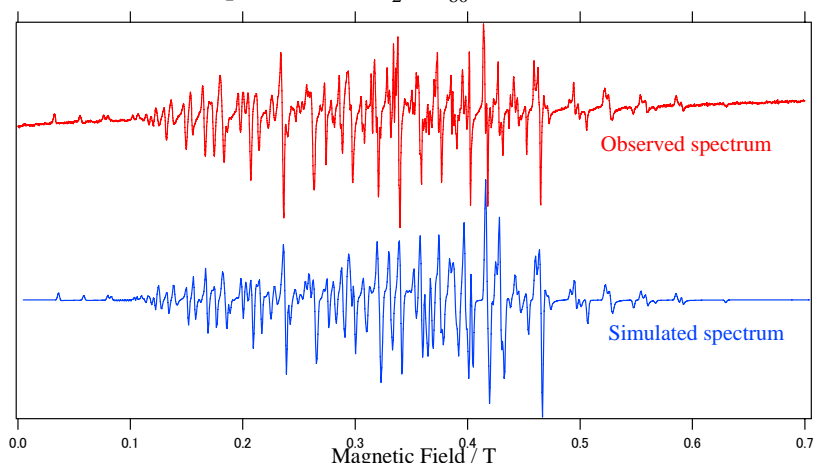
(城西大理\*、筑波大 TARA\*\*) ○加藤立久\*、川崎裕貴\*、山田道夫\*\*、飯塚裕子\*\*、  
赤阪健\*\*

【序】  $C_{60}$  以外に最高の対称性である  $I_h$  を実現している炭素ケージは  $C_{80}$  である。非磁性である中性の  $La_2@C_{80}$  は溶液試料の  $^{13}C$ -NMR スペクトルが観測され<sup>i)</sup>、 $I_h$  対称性炭素ケージに由来するスペクトル線が得られている。理論的分子軌道計算でも炭素ケージの  $I_h$  対称性を崩さない  $La_2$  クラスター分子内ポテンシャルが描かれていて、 $La_2$  クラスターは安定点の間を室温で容易に飛び移れることが示された。<sup>ii)</sup> その電子状態は6個の電子が分子内電荷移動して安定化すると説明されている。つまり  $La$  上の最外殻電子3個ずつ、 $La_2$  クラスターから6個の電子が炭素ケージに電荷移動して4重縮退する  $C_{80}$  の HOMO 軌道を完全に占有することで安定化する。その結果  $La_2$  クラスターは+6 価の酸化状態となる。さて化学還元や電気化学還元を行って一価の負イオンを生成したとき、余分な電子は何処へ注入されるのかという疑問が湧いてくる。つまり負イオンの基底電子状態は  $La_2^{6+}@C_{80}^{7-}$  と  $La_2^{5+}@C_{80}^{6-}$  のどちらで表されるのだろうか？前者であれば余分な電子は炭素ケージに乗って  $La$  原子核スピンとの相互作用は極端に小さいであろうし、後者ならば  $La$  原子の 5d 軌道か 6s 軌道をラジカル電子が占有するので極端に大きな  $La$  核スピンとの超微細結合(HFC)定数が観測されるはずである。つまり回りを覆っている炭素ケージの  $\pi$  軌道をすり抜けて内包金属を還元したことになり「ケージ内還元反応」ということである。また、中性の  $^{13}C$ -NMR 測定では分子構造は  $I_h$  対称性を保っているように見えたが、負イオンを電子スピン共鳴(ESR)観測すると  $I_h$  対称性をまだ保っているだろうか？負イオン凍結溶液を X-band の CW ESR 測定を行って、以上の問題を解決するためにスペクトルシミュレーションして詳しいスピンパラメータを決定した。

【方法】希ガス雰囲気下でアーク放電して得たススのクロロベンゼン溶媒抽出液を高速液体クロマト法(HPLC)で分取・精製し、 $La_2@C_{80}$  を得た。HPLC からその純度は99%以上と決定できた。得られた精製  $La_2@C_{80}$  をトリクロロベンゼンとピリジンの混合溶媒に加えると、化学還元されて  $La_2@C_{80}$  負イオンが生成する。一般に還元電位の低い金属内包フラーレンは、溶媒量のピリジンにより容易に化学還元される。<sup>iii)</sup> 得られた溶液を 1.5K~室温の温度範囲で X-band CW スペクトルを測定した。X-band ESR 分光器は Bruker 社 E500、温度可変装置は Oxford-900 をそれぞれ用いた。スペクトルシミュレーションは、行列計算ソフト MATLAB 上で Swiss Federal Institute of Technology Zurich から公開されているサブルーチンパッケージ(Easy Spin)<sup>iv)</sup>を用いて計算した。

【結果】80K で得られた X-band CW スペクトルをシミュレーションスペクトルと比較して図 1. に示す。また、シミュレーションに用いた  $g$  テンソルと HFC テンソルの主値( $g_{xx}$ ,  $g_{yy}$ ,  $g_{zz}$ )、( $a_{xx}$ ,  $a_{yy}$ ,  $a_{zz}$ )、スペクトル線幅 $\nu_{mw}$ を表 1. に列挙する。ここで注目すべきは、HFC 定数が平均値で 36 mT という大きな値を持つことである。この値は 1GHz に対応して、スピン分極機構で現れるような値ではない。La<sup>2+</sup>のフリー正イオンの HFC 定数が 8.1GHz と報告されているので、<sup>v)</sup> この値から 6s 軌道上のラジカルスピンドensityを見積もることができる。La<sub>2</sub>@C<sub>80</sub> 負イオンでは内包された La のそれぞれに 1/8=0.125 のラジカルスピンドensityが存在して、La<sub>2</sub>クラスター上の 6s 軌道には合計で 0.25 のスピンドensityが乗っている。この結果は La<sub>2</sub>@C<sub>80</sub> が「ケージ内還元反応」されたことを示している。異なる x, y, z 成分を持つ  $g$  テンソルと HFC テンソルが得られたことから、ESR 観測では La<sub>2</sub>@C<sub>80</sub> 負イオンは I<sub>h</sub> よりも低い対称性の分子構造に見えている。ただし、I<sub>h</sub> 対称性が失われたことが本質的な電子状態の問題なのか、観測法の時定数が変わった結果なのかは今回の測定だけでは判定できなかった。

X-band CW ESR spectrum of La<sub>2</sub>@C<sub>80</sub> anion in frozen solution at 80K



Parameters

$g_{xx}$	=1.850
$g_{yy}$	=1.865
$g_{zz}$	=1.995
$a_{xx}$	=33.7 mT
$a_{yy}$	=33.3 mT
$a_{zz}$	=42.3 mT
$\nu_{mw}$	=9.46GHz

表 1.

$g$  テンソルと HFC テンソルの主値

図 1. La<sub>2</sub>@C<sub>80</sub> 負イオン凍結溶液を 80K で測定した X-band CW スペクトル。上：実測、下：シミュレーション

【参考文献】

- i) T. Akasaka, S. Nagase, K. Kobayashi, M. Waelchli, K. Yamamoto, H. Funasaka, M. Kako, T. Hoshino, and T. Erata: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **36**, 1643 (1997).
- ii) H. Shimotani, T. Ito, Y. Iwasa, A. Taninaka, H. Shinohara, E. Nishibori, M. Takata, and M. Sakata: *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 364(2004).
- iii) T. Wakahara, A. Sakuraba, Y. Iduka, M. Okamura, T. Tsuchiya, Y. Maeda, T. Akasaka, S. Okubo, T. Kato, K. Kobayashi, S. Nagase, and K. M. Kadish: *Chem. Phys. Lett.* **398**, 553(2004).
- iv) <http://www.esr.ethz.ch/easyspin/home.html>
- v) W. Weltner, Jr., D. McLeod, and P. H. Kasai: *J. Chem. Phys.* **46**, 3172 (1967).