

平成 30 年 6 月 18 日現在

機関番号：22604

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05481

研究課題名(和文) 多周波数ESRを用いた複核金属内包フラーレンアニオンの特異なスピン状態の解明

研究課題名(英文) Study of the spin state of dimetallofullerene anions by multi-frequency ESR

研究代表者

兒玉 健 (Kodama, Takeshi)

首都大学東京・理工学研究科・准教授

研究者番号：20285092

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：アニオンでのみ安定なM2@C80の単離法をY2@C80を対象として開発した。Gd2@Cn(n=78, 80)アニオンを単離し、スピン状態がS=15/2であることをESRにより明らかにした。また、Gdとスピンを持たない金属MのGdM@C78(M=Sc, La)アニオンのスピン状態がS=4であることもESRにより明らかにした。この結果、内包されたGd由来のS=7/2のスピンとダイマー軌道の電子のS=1/2の間に強磁性的相互作用が働くことが分かった。Tm2@C78アニオンのスピン状態が有効スピンS=1/2で記述できることを示した。二核金属内包フラーレンアニオンの電子状態の計算を行った。

研究成果の概要(英文)：Isolation method of M2@C80, which is only stable in its anion form, was developed for Y2@C80 as a typical example. Gd2@Cn(n=78,80) anions were isolated and it was shown that their spin states were S=15/2 by ESR spectroscopy. In addition, GdM@C78(M=Sc, La) anions, in which M is a metal with no spin, were also isolated and it was clarified that their spin states were S=4 by ESR spectroscopy. As a result, it was confirmed that the interaction between a spin S=7/2 for Gd and a spin S=1/2 for an electron on the dimer MO is ferromagnetic. It was demonstrated that the spin state for Tm2@C78 anion is described by an effective spin S=1/2. Theoretical calculation for M2@Cn anion was also performed.

研究分野：物理化学

キーワード：複核金属内包フラーレン スピン状態 多周波数ESR

1. 研究開始当初の背景

$\text{La}_2\text{@C}_{80}$ と同じ構造の C_{80} ケージに 2 個のランタノイド金属が内包されたものは、ホモ体では $\text{La}_2\text{@C}_{80}$ 、 $\text{Ce}_2\text{@C}_{80}$ 、 $\text{Pr}_2\text{@C}_{80}$ の 3 種、ヘテロ体では兒玉 (本申請代表者) らが合成した CeLa@C_{80} と LaPr@C_{80} の 2 種しか報告例が無く、 $\text{La}\cdot\text{Ce}\cdot\text{Pr}$ 以外は C_{80} ケージに内包されないと考えられていた。しかしながら、2008 年、Zuo らによって、 C_{80} ケージの炭素原子を 1 個、窒素原子に置換した C_{79}N に Y を 2 個内包した $\text{Y}_2\text{@C}_{79}\text{N}$ が安定に生成・単離された [1]。(Y は C_{82} ケージに内包された $\text{Y}_2\text{@C}_{82}$ や $\text{Y}_2\text{C}_2\text{@C}_{82}$ が知られており、 $\text{Y}_2\text{@C}_{80}$ は存在しないと考えられていた。) このことから、他の $\text{M}_2\text{@C}_{80}$ が見つからないのは中性では不安定で、ススから抽出できないだけであり、アニオン化すれば安定化し、ススからの抽出、さらには単離までできるのではないかと考えられた。

一方、研究分担者の加藤らは、 $\text{La}_2\text{@C}_{80}$ のアニオンについて多周波数 ESR スペクトルを測定・解析することにより、外部から注入された余分の電子が内包 La ダイマーの分子軌道 (La の 5d、6s 軌道が形成する軌道) に入ること既に明らかにしていた [2]。このため、 $\text{M}_2\text{@C}_{80}$ のアニオンの電子状態に興味を持たれていた。

2. 研究の目的

$\text{La}_2\text{@C}_{80}$ のアニオンについての研究果から、複核金属内包フラーレン $\text{M}_2\text{@C}_{80}$ の 1 価のアニオンにおいては、余分の電子 1 個が外側の C_{80} ケージではなく、内包金属ダイマーの分子軌道に入ると予想された。

本研究の目的は、f 電子を有するランタノイド金属 M を内包した $\text{M}_2\text{@C}_{80}$ を合成・単離し、その 1 価のアニオンにおいて内包金属の f 電子とダイマーの分子軌道に入った余分の電子との相互作用によって形成される特異なスピン状態を多周波数 ESR を用いて明らかにすることである。また、ランタノイド金属を系統的に変えることで f 電子の数を変え、形成されるスピン状態についての一般法則を見出すこと、さらには、内包金属ダイマーをヘテロダイマー化することにより多様なスピン状態を構築することも目的とした。

3. 研究の方法

$\text{M}_2\text{@C}_{80}$ をススから直接アニオン化して抽出するために、混合溶媒抽出法を用いた [3]。この方法は、トリエチルアミンとアセトンの 1:3 混合溶媒によって抽出を行うものであり、トリエチルアミンが金属内包フラーレンをアニオン化し、生成したアニオンをアセトンで安定化するという機構が考えられている。これによって、アニオンでのみ安定な $\text{M}_2\text{@C}_{80}$ の抽出を目指した。

抽出したアニオンの性質を明らかにする

ためには、純度の高い単離試料を得る必要があった。しかしながら、これまでに知られている金属内包フラーレンの分離手法は、基本的に中性のもの分離手法であり、アニオンでのみ安定なものを分離する手法は、知られていなかった。よって、アニオンを対象とした分離手法の開発を行った。

金属内包フラーレンのスピン状態を解明する手段として多周波数 ESR 測定が有効であることは既に実証されており [4]、本研究においても用いた。W-band (94 GHz) と Q-band (34 GHz) ESR は分子科学研究所の共同利用装置を使用し、X-band (9 GHz) ESR は首都大の装置と分子科学研究所の装置を使い分けた。極低温測定には、分子科学研究所の装置を使用した。

4. 研究成果

(1) 単離手法の開発 ($\text{Y}_2\text{@C}_{80}$ の単離)

アニオンでのみ安定な $\text{M}_2\text{@C}_{80}$ の単離手法を確立するために、 $\text{Y}_2\text{@C}_{80}$ を対象として開発を行った。

まず、Y と炭素の混合ロッドを自作し、アーク放電を行い、ススを得た。そのススについて、混合溶媒抽出法を適用し、アニオン化抽出をおこなった。質量分析の結果、抽出物中に中性抽出 (CS_2 抽出) では見られない Y_2C_{80} のピークを見いだすことができた (図 1)。

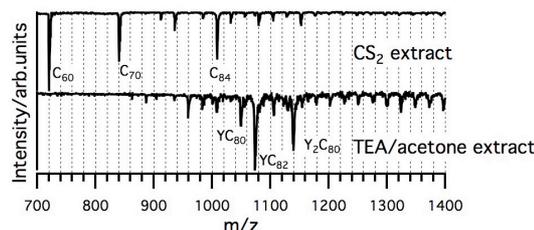


図 1 LD-TOF-MS スペクトル (上) CS_2 抽出物 (下) トリエチルアミン/アセトン混合溶媒抽出物

抽出物には、目的の Y_2C_{80} 以外に YC_{80} や YC_{82} も含まれていることが分かった。そのため、様々な単離法を検討した。その結果、イオンペア試薬と呼ばれる電解質のアセトン溶液を溶離液に用いたイオンペアクロマトグラフィー (IPC) を用いることで単離を達成することができた (図 2)。実際には、2 種類のカラムを用いた 2 段階の IPC による。

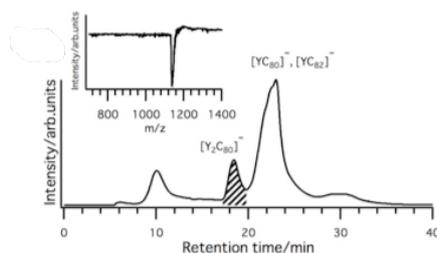


図 2 IPC の 2 段階目のクロマトグラム (挿入図) 斜線部分画の質量スペクトル

単離できた Y_2C_{80} のアニオンについて、吸収スペクトルと X-band ESR スペクトルの測定を行った。

図3は、 Y_2C_{80} のアニオンの UV-vis-NIR 吸収スペクトルを、中性でもアニオンでも安定であり、かつ、既にケージ構造が分かっている $Ce_2@C_{80}$ のものと比較した図である。400 nm から 500 nm 近傍に見られる特徴的な二つのコブが非常によく似ている。内包金属原子が異なり、また電荷状態が異なるにも関わらず、吸収スペクトルが似ているということから、これらは同じ構造のケージを持ち、また、ケージの電荷状態が同じであると分かった。つまり、 Y_2C_{80} のアニオンは C_{80} ケージを持ち ($Y_2C_2@C_{78}$ ではなく、 $Y_2@C_{80}$ であるということ)、また、余分の電子は内包 Y_2 ダイマー上にあることが示唆されたのである。

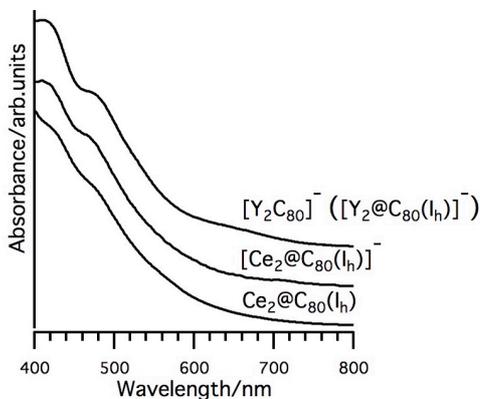


図3 Y_2C_{80} アニオン、および、 $Ce_2@C_{80}$ の中性とアニオンの UV-vis-NIR 吸収スペクトル

図4は $Y_2@C_{80}$ アニオンの ESR スペクトルである。シミュレーションとも概ね良く合っていることが分かる。非常に大きな超微細結合定数を持っていることが分かり、その結果、内包金属ダイマー上に電子が乗っているということが改めて確認できた。

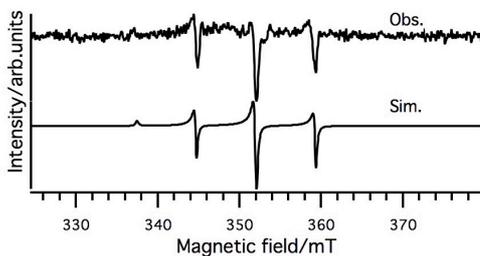


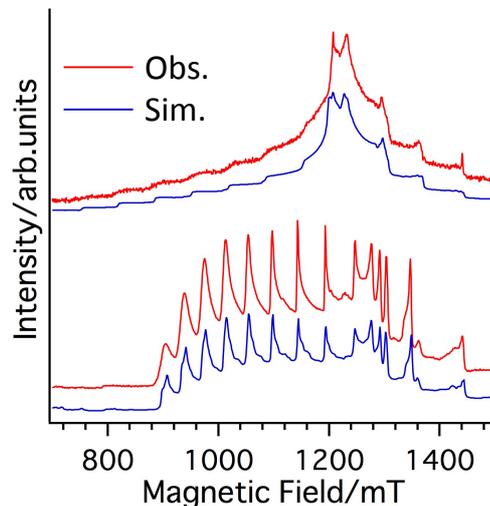
図4 $Y_2@C_{80}$ アニオンの X-band ESR スペクトル (4 K)

$Y_2@C_{80}$ アニオンの電子状態は、次のようにまとめられる。内包金属ダイマーが $5+$ 、一方、ケージが $6-$ になっていると考えられる。Y は形式的に $2.5+$ となるが、これは Y が $3+$ で [Kr] 型の閉殻になっているところで、 $4d$ 、 $5s$ 軌道が形成するダイマー軌道に余分の電子が1個入り、二つの Y で共有されるためとして理解できる。

以上、 $Y_2@C_{80}$ を対象として、アニオンでのみ安定な $M_2@C_{80}$ が抽出でき、また、単離することも可能であるということを示すことができた。

(2) $Gd_2@C_{80}$ アニオンのスピン状態の解明

$M_2@C_{80}$ の単離法が確立したので、次に内包金属が f 電子を有する系として、 $Gd_2@C_{80}$ アニオンのスピン状態の研究を行った。Gd は 3 価で [Xe] $4f^7$ の電子配置をとり、 $4f$ 殻が半充填状態の $S=7/2$ のスピン状態をとる。したがって、 $Gd_2@C_{80}$ アニオンでは、内包された 2 個の Gd 由来の二つの $S=7/2$ とダイマー軌道の余分の電子 1 個の $S=1/2$ の三つからなるスピン系が構築される。これらのスピンの間に働く相互作用を多周波数 ESR により明らかにすることを目的とした。



<引用文献>

- [1] T. Zuo, et al. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 2008, 12992-12997.
- [2] T. Aizawa, et al. *Abstr. of the 42nd Fullerene-Nanotubes Graphene General Symposium*, 2012, 1P-7.
- [3] T. Kodama, et al. *Chem. Lett.* **34**, 2005, 464-465.
- [4] 加藤立久 分光研究 **55**, 2006, 369-378.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

① Velloth Archana, Imamura Yutaka, Kodama Takeshi, Hada Masahiko

“Theoretical Insights into the Electronic Structures and Stability of Dimetallofullerenes

M₂@I_h-C₈₀” 査読有
J. Phys. Chem. C, **121**, 2017, 18169-18177.
DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b03533
②Velloth Archana, Imamura Yutaka, Kodama Takeshi, Hada Masahiko
“Quantum Chemical Study on Endohedral Heteronuclear Dimetallofullerene M₁M₂@I_h-C₈₀ toward Molecular Design”, 査読有
J. Phys. Chem. C, **121**, 2017, 27700-27708.
DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b08302

[学会発表] (計 20 件)

- ①三谷拓示、山口貴久、古川貢、加藤立久、菊地耕一、阿知波洋次、兒玉健
「Characterization the spin system in GdM@C_n anion (M=Sc, Y, La; n=78, 80)」
第 54 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム (2018. 2、東京)
- ②小林和博、古川貢、加藤立久、菊地耕一、阿知波洋次、兒玉健
「Isolation and Characterization of Tm₂@C_n (n=78, 80) anion」
第 54 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム (2018. 2、東京)
- ③西本真也、菊地耕一、阿知波洋次、兒玉健
「Spectroscopic studies of dimetallofullerene anions encapsulating Nd」
第 54 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム (2018. 2、東京)
- ④高井良也、菊地耕一、阿知波洋次、兒玉健
「Search for Missing Lu₂@C₈₀(I_h)」
第 54 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム (2018. 2、東京)
- ⑤吉田俊、菊地耕一、阿知波洋次、兒玉健
「Separation and Characterization of Sc-dimetallofullerenes: Sc₂C_n (n=76, 78, 80, 82)」
第 54 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム (2018. 2、東京)
- ⑥兒玉健
「炭素ケージに内包された金属ダイマーの物理化学」
第 56 回電子スピンスイエンス学会年会 SEST2017 (2017. 11、東京)
- ⑦三谷拓示、山口貴久、古川貢、加藤立久、菊地耕一、阿知波洋次、兒玉健
「GdM@C₈₀(I_h) (M=Y, La) アニオンの合成とキャラクタリゼーション」
第 11 回分子科学討論会 (2017. 9、仙台)
- ⑧小林和博、菊地耕一、阿知波洋次、兒玉健
「Yb を含む二核金属内包フラーレンの探索」
第 11 回分子科学討論会 (2017. 9、仙台)
- ⑨西本真也、古川貢、加藤立久、菊地耕一、

- 阿知波洋次、兒玉健
「Nd を含む二核金属内包フラーレンアニオンの分光学的研究」
第 11 回分子科学討論会 (2017. 9、仙台)
- ⑩Archana Velloth, Yutaka Imamura, Takeshi Kodama, Masahiko Hada
「Quantum-Chemical Studies on Lanthanide encapsulated metallofullerenes towards designing functional materials」
第 11 回分子科学討論会 (2017. 9、仙台)
- ⑪中鳥なつみ、三谷拓示、山口貴久、古川貢、加藤立久、菊地耕一、阿知波洋次、兒玉健
「Searching for the unprecedented endohedral metallofullerenes by applying the separation method for those stable only in an anion form」
第 52 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム (2017. 3、東京)
- ⑫三谷拓示、中鳥なつみ、山口貴久、古川貢、加藤立久、菊地耕一、阿知波洋次、兒玉健
「Production and Characterization of Hetero-dimetallofullerene: GdY@C₈₀(I_h)」
第 52 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム (2017. 3、東京)
- ⑬小林和博、三谷拓示、中鳥なつみ、菊地耕一、阿知波洋次、兒玉健
「Attempt to produce dimetallofullerenes containing Yb」
第 52 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム (2017. 3、東京)
- ⑭西本真也、小林和博、平山貴晟、三谷拓示、中鳥なつみ、山口貴久、古川貢、加藤立久、菊地耕一、阿知波洋次、兒玉健
「Spectroscopic studies of La₂@C₇₈ anion」
第 52 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム (2017. 3、東京)
- ⑮中鳥なつみ、富樫愛美、三谷拓示、山口貴久、古川貢、加藤立久、藤田渉、菊地耕一、阿知波洋次、兒玉健
「Y₂@C₈₀(I_h) の単離法の開発とキャラクタリゼーション」
第 10 回分子科学討論会 (2016. 9、神戸)
- ⑯三谷拓示、中鳥なつみ、山口貴久、小林樹来、古川貢、加藤立久、菊地耕一、阿知波洋次、兒玉健
「特異なスピン状態を持つ Gd₂@C_n (n=78, 80) アニオンの単離とキャラクタリゼーション」
第 10 回分子科学討論会 (2016. 9、神戸)
- ⑰中鳥なつみ、三谷拓示、山口貴久、古川貢、加藤立久、菊地耕一、阿知波洋次、兒玉健
「Isolation and Characterization of the hidden metallofullerene: Y₂@C₇₈」

第50回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン
総合シンポジウム (2016. 2、東京)

⑱三谷拓示、中鳥なつみ、山口貴久、小林樹
来、古川貢、加藤立久、菊地耕一、阿知波洋
次、兒玉健

「Isolation and Characterization of $Gd_2@C_{80}$
anion whose spin state is $S=15/2$ 」

第50回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン
総合シンポジウム (2016. 2、東京)

⑲山口貴久、中鳥なつみ、三谷拓示、菊地耕
一、兒玉健、古川貢、加藤立久

「Gd, Y金属が2個内包されたフラーレン類の
ESR スペクトル」

第50回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン
総合シンポジウム (2016. 2、東京)

⑳中鳥なつみ、富樫愛美、藤田渉、菊地耕一、
阿知波洋次、兒玉健

「A new method for the isolation of the
hidden metallofullerenes like $Y_2@C_{80}$ 」

第49回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン
総合シンポジウム (2015. 9、北九州)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

兒玉 健 (KODAMA, Takeshi)
首都大学東京・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号：20285092

(2) 研究分担者

古川 貢 (FURUKAWA, Ko)
新潟大学・研究推進機構・准教授
研究者番号：90342633

加藤 立久 (KATO, Tatsuhisa)
京都大学・国際高等教育院・教授
研究者番号：80175702

(4) 研究協力者

中鳥 なつみ (NAKATORI, Natsumi)
三谷 拓示 (MITANI, Takuji)
小林 和博 (KOBAYASHI, Kazuhiro)
西本 真也 (NISHIMOTO, Shinya)
高井 良也 (TAKAI, Ryoya)
吉田 俊 (YOSHIDA, Shun)