

文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム 秀でた利用 6 大成果

内包フラーレン分子錯体の特徴的分子磁性の ESR 測定

京大・化研¹, 筑波大・TARA², 京大・国際高等教育院³, 京大・福井センター⁴, JST, PRESTO⁵
森中 裕太¹, 佐藤 悟², 若宮 淳志¹, 二川 秀史², 溝呂木 直美², 田邊 史行¹, 村田 理尚¹,
小松 紘一¹, 加藤 立久³, 永瀬 茂⁴, 赤阪 健², 村田 靖次郎^{1, 5}
分子科学研究所 古川 貢



(左から) 京大・国際高等教育院 加藤 立久, 分子科学研究所 古川 貢



1. はじめに

サッカーボール型分子（フラーレン）が発見された当初から、その中空空間に他の原子やイオンを内包させ反応性や分子磁性のコントロールが試された。図 1 に示すとおり、 C_{60} や C_{70} フラーレンの中空空間の大きさは、内部に張り出したパイ電子を考慮しても、 $3.7 \text{ \AA} \sim 4.6 \text{ \AA}$ の直径がある。これに対し、He 原子、Ne 原子、Ar 原子、窒素原子や水素分子のファンデルワールス直径は、それぞれ $2.8 \text{ \AA}$, $3.1 \text{ \AA}$, $3.8 \text{ \AA}$, $3.1 \text{ \AA}$, $3.0 \text{ \AA}$ であり、中空空間に内包可能と予想された。

まず、He, Ne, Ar など希ガス原子の内包を Sanders らが報告した。彼らは、高温高压下の希ガス雰囲気中、希ガスを C_{60} や C_{70} 内部へ確率論的に内包させることに成功した。[1]

次に、本報告著者の京大・化研グループが、有機化学合成法（分子手術法・図 2 参照）で炭素ケージを一旦開包して、積極的に水素分子を内包させることに成功した。[2]

また、図 3 で示すような窒素プラズマ流の中で C_{60} や C_{70} フラーレンを昇華させる方法で、窒素原子を C_{60} や C_{70} に内包させた $N@C_{60}$, $N@C_{70}$ を合成する報告が、ドイツのグループからなされた。[3]

以上のように色々な方法で、種々の原子やイオンがフラーレンの中空空間に内包されるようになった。[4] 中でも窒素原子が C_{60} に内包された $N@C_{60}$ (図 4 参照) は、特に注目される存在であった。窒素プラズマ流の中で C_{60} を昇華させると、極微量の窒素原子 N が C_{60} の炭素ケージ内に、ある確率で飛び込み $N@C_{60}$ が形成される。[3] その特徴は、 C_{60} 分子の中心に N が安定に内包され、 C_{60} 分子の I_h 対称性を崩さない。そのために、中心 N と C_{60} ケージの相互作用が無視できるほど小さく、N 原子が C_{60} 内のナノサイズ宇宙に浮くが如く孤立して、N 原子の $^4S_{3/2}$ 基底電子状態が保存される。[5] 結果的に、電子スピン四重項状態という極めて活性の高い‘常磁性’状態が大気下・室温溶液中で手に入る。加えて、孤立するが故に、その電子スピンの‘向きの記憶’が常識外れに長時間残る。[6] この特徴は、‘磁性’という量子状態記憶を保持するナノサイズ素子が大気下で得られることを意味し、量子コンピュータ素子になり得るとして、注目を集めているわけである。[7] ナノサイズで決められた距離に最適な配置で、 $N@C_{60}$ を如何に精度良く並べるか？ [8] 窒素プラズマ流中での $N@C_{60}$ 生成収率を上げ、高純度の $N@C_{60}$ を如何に得るか？ [9] など、現在も研究は続けられている。

われわれは、この内包フラーレンの中空空間を新しい化学反応の場として使えないかと考えた。つまり、 C_{60} や C_{70} フラーレンの中空空間の中に、複数の原子やイオンを

内包させることで、化学反応を開始できないかと考えた。

「化学反応場を提供するナノフラスコ・内包フラーレン」研究の手始めとして、「限られた C_{60} や C_{70} フラーレンの中空空間に複数の原子やイオンを入れられるか？」という問に対する解答を求めた。そのために、 C_{60} ケージ分子の分子手術法で得たヘリウム内包 C_{60} ($He @ C_{60}$) を

X-線回折測定して He 原子像を確認したうえで、窒素プラズマ法により更なる窒素原子の注入を試みて、注入されたことを電子スピン共鳴 (ESR) 測定で確認することを試みた。そこで、大学連携研究設備ネットワークを通して、一般公開されている電子スピン共鳴装置 (Bruker 社製 E-500) を使用させてもらった。

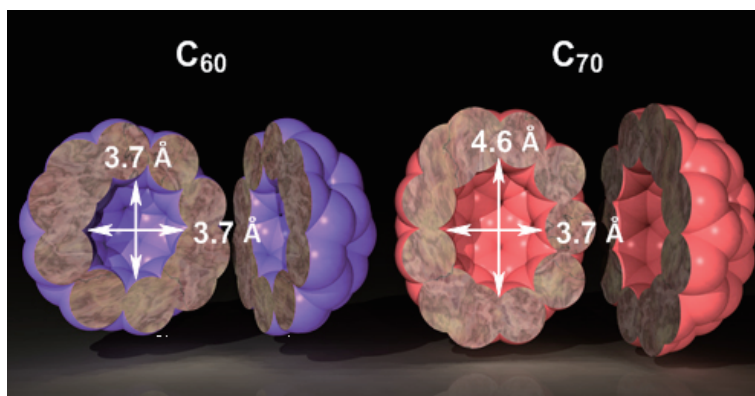


図1 C_{60} と C_{70} フラーレンの中空空間

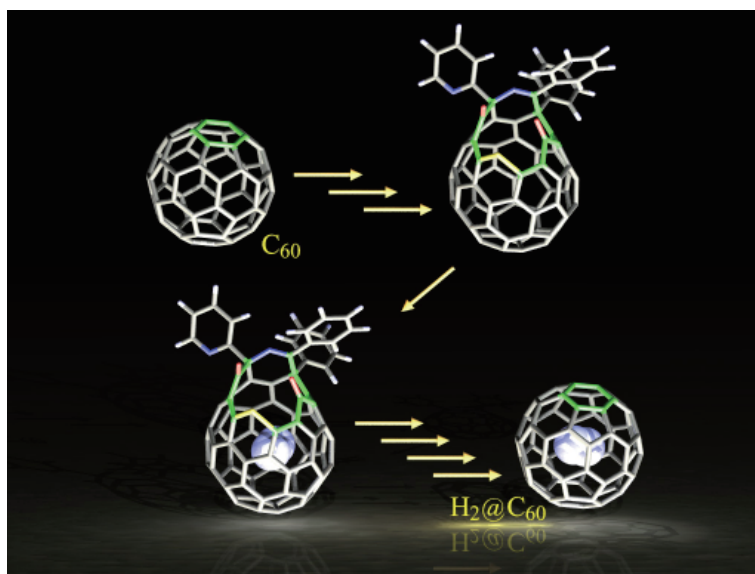


図2 分子手術法による C_{60} フラーレンへの H_2 分子の内包

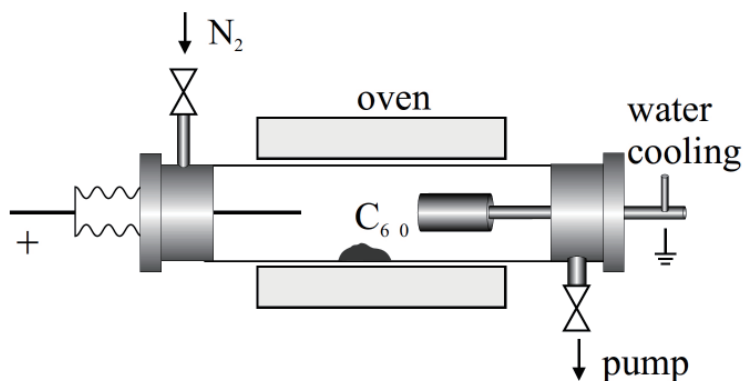


図3 窒素プラズマ照射法による窒素内包 C_{60} 合成法



2. 研究結果と考察

X-線回折による鮮明な He 原子像を世界で初めて撮影することに成功した。(図 6 参照) この鮮明な He の原子像は、分子手術法でケージ状分子 C_{60} に He 原子を内包 ($He@C_{60}$) することで始めて得られた。(図 5 参照) 次に、 C_{60} に窒素プラズマを照射すると窒素原子がケージ内に侵入する同じ手法を、 $He@C_{60}$ に対して応用して、得られた試料溶液を施設利用機器 ESR 装置で測定し He に加えて窒素原子も安定に注入されたことを確かめた。(図 7 参照) この結果は理論計算からも支持された。以上の成果は、国際的 Web Journal に掲載された。[10]

実際には、京大化研グループがヘリウム原子を内包し

たフラーレン C_{60} を分子手術法(図 5 参照)によって合成し、その内包率を HPLC (高速液体クロマトグラフィー) により 30% から 95% に向上させ、さらにポルフィリンとのサンドイッチ型の分子錯体として単結晶作製に成功した。また、この単結晶について、SPring-8 において放射光を用いた X 線回折実験を行い、その結果、 C_{60} の内部に捕獲されているヘリウム原子の観測に世界で初めて成功した。摂氏マイナス 100 度の測定温度においても、内部のヘリウム原子が動いている様子が観測された(図 6 参照)。このことは、 C_{60} の内部には、ヘリウム原子が内包されていても、もう少し余分な空間が存在していることを示している。

そこで、イオン注入法プラズマ放電法により、ヘリウム原子を内包したフラーレンに窒素原子を追加で挿入す

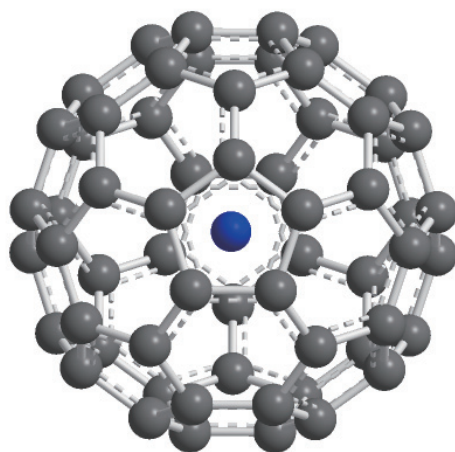


図 4 $N@C_{60}$

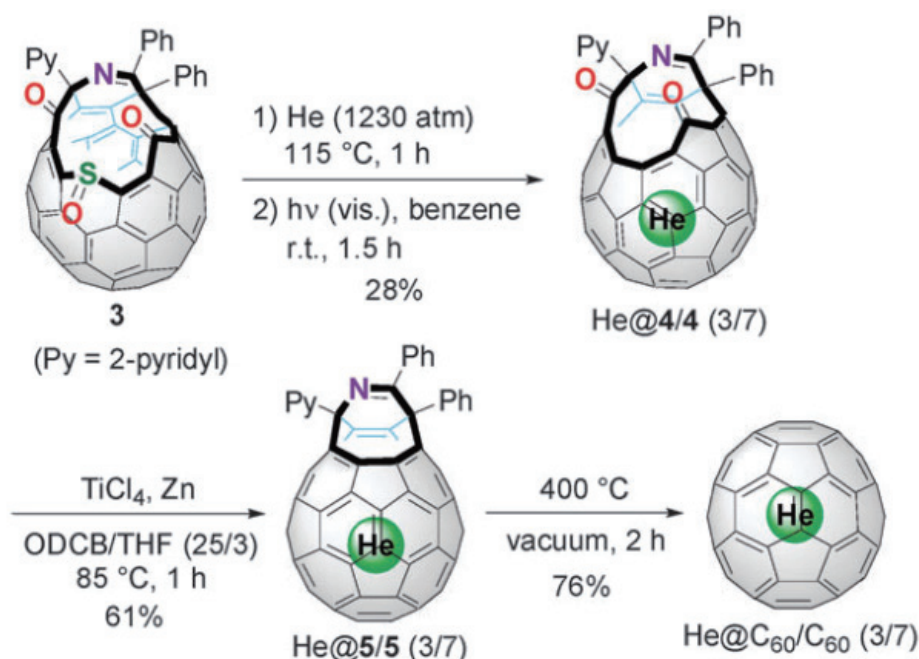


図 5 C_{60} フラーレンへの He 内包の開包合成法

ることを試みた。窒素原子由来の電子スピン共鳴スペクトルおよび質量分析スペクトルの測定から、得られた生成物はヘリウム原子と窒素原子の異種2原子を内包していることが確認され、異種原子が近接することにより原子の位置が変化し、また分子の対称性が低下することによって生じる電子構造の変化も理論的に説明された。これは、2種類の内包フラーレン合成法を段階的に適用することによって、これまでにない異種原子を内包したフラーレンを合成した初めての成功例である。(図7参照)



3. 今後の展開

本研究により、既存の内包フラーレンに対してイオン注入法を適用することが、異種原子を内包する新しいフラーレンの創成に有効であることが示された。さらにリチウムなど他の原子を内包させる可能性を検討し、多様な内包フラーレンの合成方法を確立できるであろう。

フラーレンは、次世代有機薄膜太陽電池や有機トラン

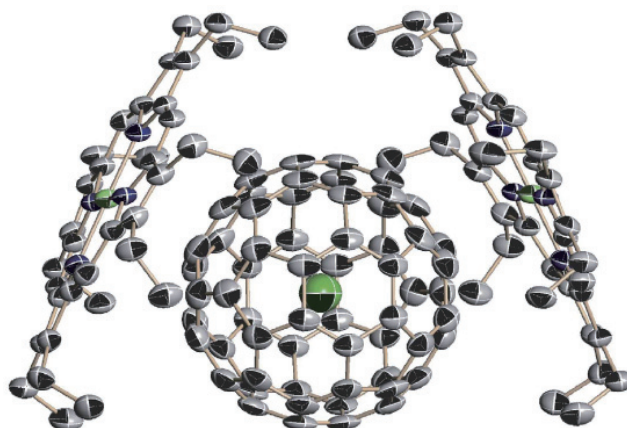


図6 ニッケルポルフィリンに挟まれて結晶化した He@C₆₀

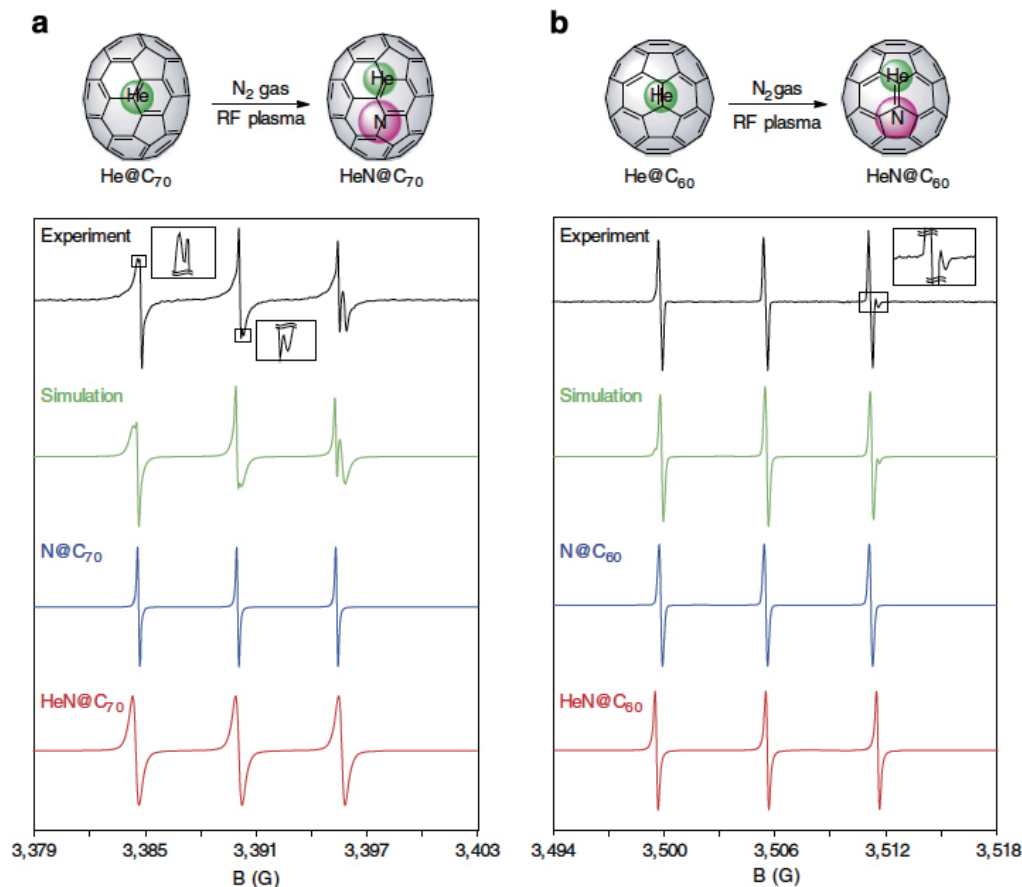


図7 He@C₇₀ と He@C₆₀ に窒素プラズマを照射して得られた試料の ESR スペクトル

ジスタの基盤材料として広く使われており、このような新しい内包フラーレンを利用することにより、各種デバイスの性能向上を実現するブレークスルーが得られ、また、量子コンピューターへの応用も期待される。



参考文献

- [1] M. Saunders et al., *Science*, **259**, 1428(1993).
 - [2] K. Komatsu et al., *Science*, **307**, 238(2005).
 - [3] A. Weidinger et al., *App. Phys., A* **66**, 287(1998).
 - [4] X. Lu, T. Akasaka, S. Nagase, *Chem. Commun.*, **47**, 5942(2011).
 - [5] T. Almeida Murphy, T. Pawlik, A. Weidinger, M. Hohne, R. Alcala, J. M. Spaeth, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 1075(1996).
 - [6] J. J. L. Morton, A. M. Tyryshkin, A. Ardavan, K. Porfyakis, S. A. Lyon, G. A. D. Briggs, *J. Chem. Phys.*, **124**, 14508(2006).
 - [7] W. Harneit, M. Waiblinger, K. Lips, S. Makarov, A. Weidinger, *AIP Conf. Proc.*, **544**, 207(2000).
 - [8] B. J. Farrington, M. Jevric, G. A. Rance, A. Ardava, A. N. Khlobystov, G. A. D. Briggs, K. Porfyakis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 3587(2012).
 - [9] P. Jackes, K. -P. Dinse, C. Meyer, W. Harneit, A. Weidinger, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 4080(2003).
 - [10] *NATURE COMMUNICATIONS* | DOI: 10.1038 / ncomms2574 | www.nature.com/naturecommunications
- (京大・国際高等教育院 加藤 立久)



【お問い合わせ】

分子・物質合成プラットフォーム
自然科学研究機構 分子科学研究所
☎ 0564-55-7345
E-mail yokoyama@ims.ac.jp

ホームページ
<http://nanoims.ims.ac.jp/ims/>