

# 内包フラーレン分子錯体の特徴的分子磁性のESR測定

ESR and X-ray observation of a helium atom and placing a nitrogen atom inside He@C<sub>60</sub> and He@C<sub>70</sub>

ユーザー氏名: 森中裕太<sup>a</sup>, 佐藤悟<sup>b</sup>, 若宮淳志<sup>a</sup>, 二川秀史<sup>b</sup>, 溝呂木直美<sup>b</sup>, 田邊史行<sup>a</sup>, 村田理尚<sup>a</sup>, 小松紘一<sup>a</sup>, 古川貢<sup>c</sup>, 加藤立久<sup>a</sup>, 永瀬茂<sup>a</sup>, 赤阪健<sup>b</sup>, 村田靖次郎<sup>a</sup> (<sup>a</sup>京都大学, <sup>b</sup>筑波大学, <sup>c</sup>分子科学研究所)  
Yuta Morinaka<sup>a</sup>, Satoru Sato<sup>b</sup>, Atsushi Wakamiya<sup>a</sup>, Hidefumi Nikawa<sup>b</sup>, Naomi Mizorogi<sup>b</sup>, Fumiyuki Tanabe<sup>a</sup>, Michihisa Murata<sup>a</sup>, Koichi Komatsu<sup>a</sup>, Ko Furukawa<sup>c</sup>, Tatsuhisa Kato<sup>a</sup>, Shigeru Nagase<sup>a</sup>, Takeshi Akasaka<sup>b</sup> & Yasujiro Murata<sup>a</sup>  
(<sup>a</sup>Kyoto University, <sup>b</sup>University of Tsukuba, <sup>c</sup>Institute for Molecular Science)

実施機関担当者: 横山利彦 (分子科学研究所) Toshihiko Yokoyama (Institute for Molecular Science)

▶ Key words

ESR, X-ray analysis, endofullerene, He@C<sub>60</sub>, He@C<sub>70</sub>

## 概要 / Overview

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。この鮮明なHeの原子像は、開包合成法でケージ状分子C<sub>60</sub>にHe原子を内包(He@C<sub>60</sub>)することで始めて得られた。C<sub>60</sub>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ことが知られているので、同じ手法をHe@C<sub>60</sub>に対して行い、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。また、この結果は理論計算からも支持された。

Here we report the X-ray diffraction study of He@C<sub>60</sub> and the clear observation of a single helium atom inside C<sub>60</sub>. In addition, the close packing of a helium atom and a nitrogen atom inside fullerenes is realized using two stepwise insertion techniques, that is, molecular surgery to synthesize the fullerenes encapsulating a helium atom, followed by nitrogen radio-frequency plasma methods to generate the fullerenes encapsulating both helium and nitrogen atoms. Electron spin resonance analysis reveals that the encapsulated helium atom has a small but detectable influence on the electronic properties of the highly reactive nitrogen atom coexisting inside the fullerene, suggesting the potential usage of helium for controlling electronic properties of reactive species.

### C<sub>70</sub>, C<sub>60</sub> ナノケージにヘリウムと窒素が共存する証拠

Generation of the C<sub>70</sub> and C<sub>60</sub> incorporating a helium atom and a nitrogen atom.

有機化学的に合成されたHe@C<sub>70</sub>, He@C<sub>60</sub>に窒素プラズマ放電することで、C<sub>70</sub>, C<sub>60</sub> ナノケージ内にヘリウムと窒素原子を共存させることに成功した。その証拠として、窒素原子由来のESRスペクトルにヘリウム原子の影響をはっきりと観測することができた。

The close packing of a helium atom and a nitrogen atom inside fullerenes is realized using two stepwise insertion techniques, that is, molecular surgery to synthesize the fullerenes encapsulating a helium atom, followed by nitrogen radio-frequency plasma methods to generate the fullerenes encapsulating both helium and nitrogen atoms. ESR analysis reveals that the encapsulated helium atom has a detectable influence on the electronic properties of the highly reactive nitrogen atom coexisting inside the fullerene.

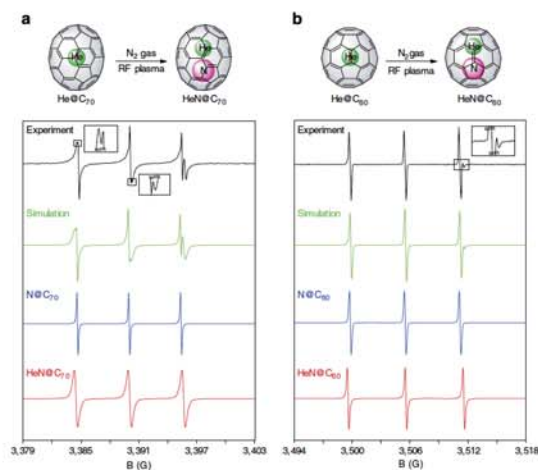


図1. He@C<sub>70</sub>とHe@C<sub>60</sub>に窒素プラズマを照射して得られた試料のESRスペクトル  
Figure 1. (a) Experimental ESR spectrum of HeN@C<sub>70</sub> and N@C<sub>70</sub> in CS<sub>2</sub> at 220 K (black line), and simulated spectra of the mixture (green line), N@C<sub>70</sub> (blue line) and HeN@C<sub>70</sub> (red line), respectively. (b) Experimental ESR spectrum of HeN@C<sub>60</sub> and N@C<sub>60</sub> in CS<sub>2</sub> at room temperature (black line), and simulated spectra of the mixture (green line), N@C<sub>60</sub> (blue line) and HeN@C<sub>60</sub> (red line), respectively.

### ヘリウム原子像の直接撮影に成功

X-ray crystal structure of He@C<sub>60</sub> · (NiOEP)<sub>2</sub>.

C<sub>60</sub> ナノケージに閉じ込めることで、これまで困難であったヘリウム原子像の直接撮影に成功した。

Crystallographic data containing helium has not been reported, owing to the difficulty in embedding helium into crystalline materials. Here we report the clear observation of a single helium atom inside C<sub>60</sub>.

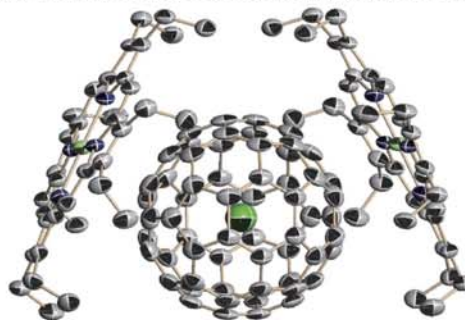


図2. ニッケルポルフィリンに挟まれて結晶化したHe@C<sub>60</sub>のX-線回折像  
Figure 2. X-ray crystal structure of He@C<sub>60</sub> · (NiOEP)<sub>2</sub>. Thermal ellipsoids at the 50% probability level and hydrogen atoms are omitted for clarity. NiOEP, nickel(II) octaethylporphyrin.

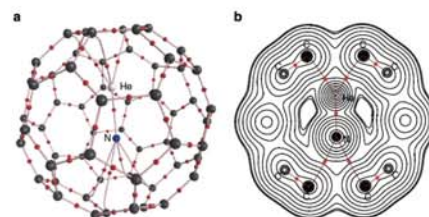


図3. HeN@C<sub>60</sub>分子の理論計算で得られた最安定構造  
Figure 3. AIM analysis of HeN@C<sub>60</sub> at the MP2 level. (a) Molecular depiction with displaying BCPs in red. (b) Cross-section contour map of electron density with bond paths in brown and BCPs in red.

▶ Contact

氏名: 加藤立久、村田靖次郎(京都大学)/横山利彦(分子科学研究所)