

Y₂@C₈₀の合成・分離と性質

(首都大院・理工) ○兒玉健、菊地耕一、阿知波洋次

【はじめに】

金属内包フラーレンは、フラーレン炭素ケージに金属原子が内包された分子であり、どのような炭素数のフラーレン炭素ケージに金属原子が内包されるのかについては、次に述べるように内包される金属原子の種類依存性があると考えられてきた。

2個の金属原子を内包した複核金属内包フラーレンには2種類のグループがあり、一つのグループは、主としてC₇₈やC₈₀ケージに2個の金属原子が内包されるもの(M₂C₇₈, M₂C₈₀など)であり、このグループの金属としては、LaやCeなどがある。一方、もう一つのグループは、最初のグループとは異なるC₈₂やC₈₄といったケージに2個の金属原子が主として内包されるもの(M₂C₈₂, M₂C₈₄など)であり、本研究で対象とするYは、後者のグループの金属の代表的なものであった。

2008年、ZuoらはI_h対称のC₈₀の炭素原子の一つを窒素原子に置換したC₇₉NにY原子2個が内包されたY₂@C₇₉Nを単離することに成功した[1]。一つのCをNに置換し、ケージに電子を一つ余分に与えたことで電子状態が安定化されたことが計算によって示され、このため安定に単離できたと推定された。この結果から、Y原子2個を無置換のC₈₀ケージに内包したY₂@C₈₀も中性では不安定であるが、アニオンでは安定になると推定された。つまり、生成する金属内包フラーレンのケージの炭素数によって2種類に分けられていたものが、実は中性分子の安定性を反映していた可能性が示唆されたわけである。

我々はこれまでに、アーク放電により生成した金属内包フラーレンを含むススから金属内包フラーレンを直接アニオン化して抽出する混合溶媒抽出法の開発に成功している[2]。この手法は、金属内包フラーレンをアニオン化するためのドナー性の高いアミンと、生じたアニオンを安定に溶解することができる比較的誘電率の大きな溶媒を組み合わせるもので、空のフラーレンに比較して還元電位の低い金属内包フラーレンを選択的に抽出することを可能にするものであった。具体的には、トリエチルアミンとアセトンの1:3混合溶媒を用いる。

本研究では、この混合溶媒抽出法を適用することで、Y₂@C₈₀を含んだススからY₂@C₈₀を直接アニオン化して安定に抽出することを目的とした。

【実験方法】

YとCの混合ロッド(原子数比でY:C=2:98)をヘリウム雰囲気下(400 Torr)でアーク放電し(60 A)、金属内包フラーレンを含んだススを得た。得られたススを二つに分け、

一方はトリエチルアミンとアセトンの混合溶媒（1:3）で還流抽出し、もう一方は、比較のために二硫化炭素で抽出を行った。得られた粗抽出物の質量スペクトルと ESR スペクトルの測定を行った。また、HPLC による分離も試みた。

【結果】

下図は粗抽出物の質量スペクトルである。黒線は二硫化炭素による抽出物の質量スペクトルであるが、 C_{60} や C_{70} などの空フラーレンが主として抽出されていることが分かる。一方、赤線は混合溶媒による抽出物の質量スペクトルを示している。二硫化炭素の場合と異なり、 C_{60} や C_{70} などの空フラーレンはほとんど抽出されておらず、内包フラーレンが効率的に抽出されていることが分かる。特に、 $Y_2@C_{80}$ がこのように抽出されたことは今までになく、逆に C_{82} や C_{84} に内包されたものがほとんど見つからないのは特徴的である。

ESR の測定結果や HPLC での分離については当日発表する。

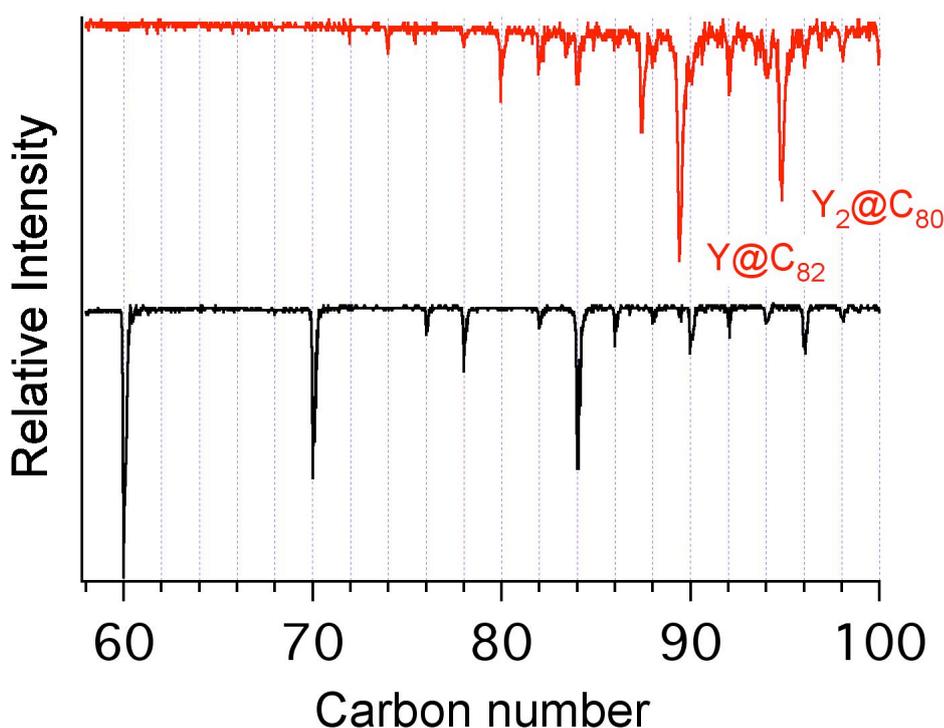


図 1 粗抽出物の質量スペクトル

(黒線) 二硫化炭素による抽出物 (赤線) 混合溶媒による抽出物

【参照文献】

1. T. Zuo, et al. *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 12992-12997.
2. T. Kodama, et al. *Chem. Lett.* **34** (2005) 464-465.