

3P078

## $Y_2@C_{80}(I_h)$ の単離法の開発とキャラクターゼーション

(首都大院・理工<sup>1</sup>, 首都大・都市教養<sup>2</sup>, 京都大院・人環<sup>3</sup>, 新潟大・機器分析セ<sup>4</sup>,  
京都大・教育院<sup>5</sup>, 名市大院・シス自然<sup>6</sup>)

○中鳥 なつみ<sup>1</sup>, 富樫 愛美<sup>2</sup>, 三谷 拓示<sup>1</sup>, 山口 貴久<sup>3</sup>, 古川 貢<sup>4</sup>, 加藤 立久<sup>3,5</sup>, 藤田 渉<sup>6</sup>,  
菊地 耕一<sup>1</sup>, 阿知波 洋次<sup>1</sup>, 兒玉 健<sup>1</sup>

## A new method for the isolation of the hidden metallofullerenes like $Y_2@C_{80}(I_h)$

(Department of Chemistry, Tokyo Metropolitan Univ.<sup>1</sup>, Graduate School of Human and  
Environmental Studies, Kyoto Univ.<sup>2</sup> Center for Instrumental Analysis, Niigata Univ.<sup>3</sup>,  
Institute for Liberal Arts and Sciences, Kyoto Univ.<sup>4</sup>,  
Department of Information and Basic Science, Nagoya City Univ.<sup>5</sup>)

○Natsumi Nakatori<sup>1</sup>, Aimi Togashi<sup>1</sup>, Takuji Mitani<sup>1</sup>, Takahisa Yamaguchi<sup>2</sup>,  
Ko Furukawa<sup>3</sup>, Tatsuhisa Kato<sup>2,4</sup>, Wataru Fujita<sup>5</sup>, Koichi Kikuchi<sup>1</sup>, Yohji Achiba<sup>1</sup>,  
Takeshi Kodama<sup>1</sup>

【序】金属原子を2個内包した金属内包フラーレンでは、 $C_{60}$ と同じ $I_h$ 対称性を持つ $C_{80}(I_h)$ ケージにはLa、Ce、Prが内包されるのに対し、Y、Sc、Erなどは $C_{82}$ や $C_{84}$ などに内包され、 $C_{80}(I_h)$ には内包されないと考えられてきた。

ところが、2008年、Zuoらによって $C_{80}(I_h)$ のCを一つNに置換した $C_{79}N$ に、Yが2個内包された $Y_2@C_{79}N$ が単離された。これはCが一つNに置換されることで電子を一つ余分に与えられたことと同じ状態になり、電子状態が安定化したため、単離できたと推定された。このことから、 $Y_2@C_{80}(I_h)$ は中性では不安定だが、アニオン化により電子を一つ余分に与えることで安定に存在する可能性が示された[1]。2011年、兒玉らは、アーク放電によって生成したススから、金属内包フラーレンを直接アニオン化して抽出するトリエチルアミン(TEA)/アセトン混合溶媒抽出法により $Y_2C_{80}$ の抽出に成功した[2]。しかし、この抽出物は $Y_2C_{80}$ 以外に他のフラーレン・金属内包フラーレンを含んだ混合物であり、 $Y_2C_{80}$ の構造などについての情報は得られず、分離法の実用化が必要とされていた。

金属内包フラーレンの分離法は、トルエンを溶離液とした高速液体クロマトグラフィー(HPLC)が一般的だが、 $Y_2C_{80}$ のアニオンは、ほぼ無極性のトルエン中で非常に不安定であるため、極性溶媒であるアセトンを溶離液としたHPLCが試された。しかし、HPLCカラムへの保持がほとんどなく分離には至らなかった。

そこで本研究では、イオンペアクロマトグラフィーによる分離を試みた。イオンペアクロマトグラフィーとは溶離液にイオンペア試薬と呼ばれるイオン性物質を添加することで、イオン性の目的物とイオン対を形成させ保持を増大させる手法である。その結果、アニオンでのみ安定な $Y_2@C_{80}(I_h)$ の単離に成功し、その性質を調べたので報告する。

【実験】 Y/C 混合ロッド(原子数比 Y:C=2:98)を用いてアーク放電を行い(He 圧 500 Torr、電流値 40 A)、得られたススを TEA/アセトン混合溶媒(体積比 TEA:アセトン=1:3)で還流抽出した。抽出物に対して 2 段階のイオンペアクロマトグラフィーによる分離を行った。2 段階とも溶離液にテトラブチルアンモニウムブロミドをイオンペア試薬としたアセトン溶液を用いた。1 段階目はカラムに Buckyprep を、2 段階目は Buckyprep-M を用いた。単離された  $Y_2C_{80}$  について質量スペクトル、UV-vis-NIR 吸収スペクトル、ESR スペクトル測定を行った。

【結果と考察】 図 1 にイオンペアクロマトグラフィーの(a)1 段階目と(b)2 段階目のクロマトグラムを示す。1 段階目は TEA/アセトン混合溶媒による抽出物を注入試料とし、分画 A を分取した。2 段階目は分画 A を注入試料とし、分画 B を分取した。分画 B の質量スペクトル(図 1(b)挿入図)から、 $Y_2C_{80}$  が単離されたことがわかる。また、吸収スペクトル(図 2)より、 $Ce_2@C_{80}(I_h)$  アニオンとスペクトルの形がほぼ一致していることから、 $Y_2C_{80}$  が  $C_{80}(I_h)$  ケージを持った  $Y_2@C_{80}(I_h)$  であることが言える。よって、本研究の手法が、今まで存在しないと考えられてきたアニオンでのみ安定な  $M_2@C_{80}(I_h)$  の単離に有効であることが示された。

図 2 の  $Ce_2@C_{80}(I_h)$  の中性とアニオンの吸収スペクトルの形がほぼ変わらないことから、アニオン化によって得られた余分の電子が、ケージではなく内部の金属ダイマーに分布していることがわかり、また  $Y_2@C_{80}(I_h)$  においても同様の状態であることが示唆される。このことは、 $Y_2@C_{80}(I_h)$  の ESR スペクトル(図 3)における超微細結合定数が大きいことから確かめられた。

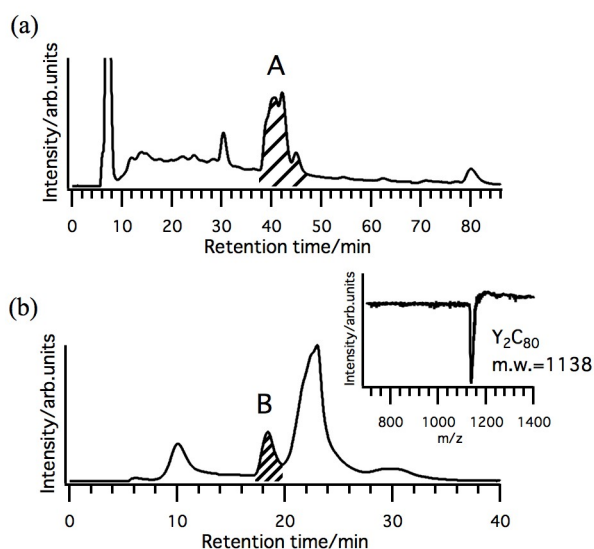


図 1 HPLC クロマトグラム  
(a) 1 段階目 (b) 2 段階目  
[(b)の挿入図は分画 B の質量スペクトル]

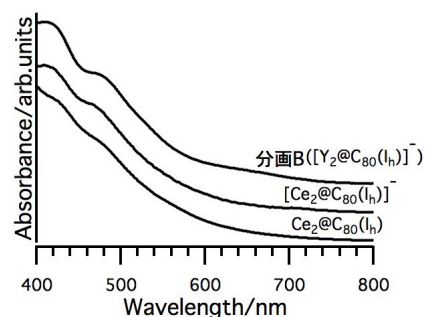


図 2  $M_2@C_{80}(I_h)$  の吸収スペクトル

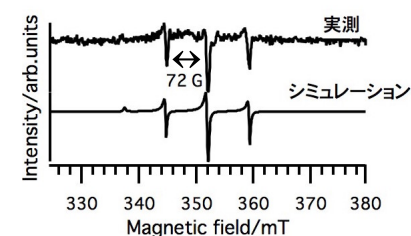


図 3  $Y_2@C_{80}(I_h)$  の ESR スペクトル  
(X band, 4 K)

[1] T. Zuo, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 12992-12997 (2008).

[2] T. Kodama, et al., *The 41<sup>st</sup> Fullerene-Nanotubes General Symposium*, 31 (2011).