

フラーレン類の分離とその性質

—新規カーボン分子 C₆₀, C₇₀・・・の分離分取—

東京都立大学 理学部 菊地耕一

C₆₀はグラファイト、ダイヤモンドに次ぐ第三の炭素原子だけからなる物質である。この物質は1970年、現在豊橋技術大学におられる大沢教授（当時北海道大学）により、安定に存在することが予言された物質である。実際に実験で存在が確認されたのは、1985年のことであり、手に取ることができるようになったのは、1990年、Kraetschmerらにより、C₆₀の大量合成法が発見されてからである。それ以来、C₆₀を代表とするフラーレン類の研究が盛んに行なわれるようになった。特に、今年のカ₆₀化合物における超伝導や強磁性の発見は、この流れを加速した感がある。ところで、フラーレンの研究の実質的スタートとなったC₆₀の大量合成法では、数種のフラーレンが同時に生成されるため、単一のフラーレンを得るためには、合成した後、分離精製する事が必要となる。これまで主に行なわれている分離は、シリカのカラムで、展開液にはトルエンとヘキサンの比を変えた混合溶媒を用いて行なわれている。この方法は、成分比の多いC₆₀やC₇₀をある程度の純度で得るためには十分であるため、今でも、多くの研究者がこの方法で分離を行なっている。しかし、この方法は、効率的とはいえず、成分比の少ないフラーレンを分離することは、かなり困難といえる。そこで、ポリステレン系DBVゲルを用いたHPLCによる分離分取を試みてみた。本講演は、そのHPLCによるフラーレンの分離分取と我々及び他のグループで、これまで明らかにされているフラーレンの主な性質を紹介したい。

まず、フラーレンの分離分取について述べる。我々のところでは、フラーレンの合成は、He雰囲気100~20tor中でグラファイト棒のアーク放電により行なっている。生成したすすからフラーレンを二硫化炭素で抽出し、その後HPLCで分離精製を行なう。分離分取には日本分析工業社製LC-908型（カラム：JAIGEL-2H）を利用している。分取HPLCでは溶媒としては一般にクロロホルムが用いられている。しかし、フラーレンはクロロホルムには難溶であるため、溶解度の高いベンゼンと二硫化炭素を用いている。溶媒にベンゼンを使用した時のHPLCの結果を図1に示す。ポリステレン系DBVゲルでは、クロマトは一般に分子ふるい系となるが、溶媒がベンゼンの場合、分配吸着系となり、分子量の小さなC₆₀から順にC₇₀, C₇₆ (C₇₈), C₈₄ (C₈₂),・・・が溶出される。分離能は良いため、リサイクルせずに、C₆₀やC₇₀を分離分取できる。しかし、分配吸着系のため、ピークの幅が広い

ので、リサイクルすることで性質の似たものを分離することにはあまり適さない。たとえば、三番目に溶出する C_{76} (C_{78}) を分離するためにリサイクルしても、5 サイクルぐらいでピークが平坦になり、分離が不可能である。次に溶媒を二硫化炭素に変えた時の HPLC の結果を図 2 に示す。溶出液が二硫化炭素の場合、クロマトが分子ふるい系となるため、分子墨の大きなフラレンから溶出する。分離能はベンゼンの時に比べ、小さいので、1 サイクルでは分離分取は不可能であるが、ピークの幅の広がりが少ないため、カーボン数の差の小さなものでも分離することができる。図 2 に示したように HPLC、30 サイクル程度で、各成分が分離し、さらにリサイクルすることにより、純度の高いフラレンを得ることができる。図 a に分離したカーボン数の大きなフラレンの質量分析の結果を示す。これから、純度の高いフラレンが得られたことがわかる。

次に、これ迄で明らかにされているフラレンの主な性質について述べる。図 4 及び図 5 はフラレンの吸収スペクトルである。図を見るとわかるようにカーボン数の増加に伴い、吸収の立ち上がりは長波長側にシフトしていきることがわかる。特に C_{82} より大きなフラレンでは 1000nm より長波長側に吸収があり、これらのフラレンでは HOMO - LUMO ギャップが 1.2eV 以下とかなり小さく、より大きなカーボン数を持つフラレンでは、電気抵抗が小さな電導体が存在する可能性を示唆している。また、 C_{60} を除くフラレンでは吸収スペクトルの形が似ているのに溶液の色が異なることは興味深い。

さて、構造に関して明らかになっているフラレンは C_{60} と C_{70} である。 C_{60} は大沢らにより 10 年以上前に Ih 対称を持つ分子であることが提唱されていたが、実際に NMR で吸収線が 1 本しか観測されないことや Os や Pt の錯体の結晶構造解析により確認された。図 6 に Os 錯体の構造図を示す。この図より、 C_{60} は球形分子であることがわかれると思う。中性の C_{60} は、fcc や hcp の最密充填構造を取るとされているが、分子が球形のため結晶中でも自由回転運動していると考えられている。このことは、結晶の NMR のスペクトルでは、吸収線は 1 本でシャープであることなどから確認されている。我々は二硫化炭素から結晶を析出させると斜方晶の結晶が得られることを見いだした。図 7 はこの結晶中で、 C_{60} が占有すると考えられる位置を示したものである。この図を見るとわかるように、分子の間にはかなりの隙間があり、最密充填構造に比べ分子のつまり方が緩やかで、より自由に回転していると考えられる。 C_{60} にアルカリ金属をドーブすると超伝導を示すが、これまで報告のあったものは最密充填構造を取っている C_{60} 結晶に関してであったが、最近、斜方晶の結晶でもドーブすると、超伝導を示すことを明らかにした。図 8 はカリウムを

ドーピング時の抵抗の温度変化であるが、**19K**で超伝導を示すことがわかる。このように C_{60} では、斜方晶でも超伝導を示すことは興味深いことである。

C_{70} の構造に関する研究は **NMR** を用いて行なわれている。図 9 に報告されている C_{70} の二次元 **NMR** の測定結果を示す。このように C_{70} は 5 本の吸収線が観測され、図中のようなラクビーボールのような分子構造を取ることが明らかにされている。 C_{70} はやはりアルカリ金属をドーピングすると金属になるが、これまで超伝導の報告はない。我々は、 C_{60} と C_{70} について **UPS** を測定しているが、 C_{60} ではドーピングするとフェルミ面を電子状態が横切るが、 C_{70} では横切らないことがわかっている。このことは超伝導を示すか示さないかの相違に関連があると考えられる。

大きなフラレンに関しては **NMR** の本数に関しても報告は少なく、現在我々のところで測定している結果とも必ずしも一致しないが、対称性は低いと考えられる。最近 **smarrey** らにより、フラレンの中に金属を入れることに成功したとの報告もあり、ますますフラレンの研究は盛んになるといえる。

図1 HPLCの結果(1)

カラム: JAIGEL-2H ($\phi 20 \times 600$ mm) $\times 2$ 本

溶媒: ベンゼン

流速: 5.0 ml/min

検出器: 示差屈折計

F-1: C₆₀, F-2: C₇₀, F-3: C₇₆ (C₇₈), F-4: C₈₄

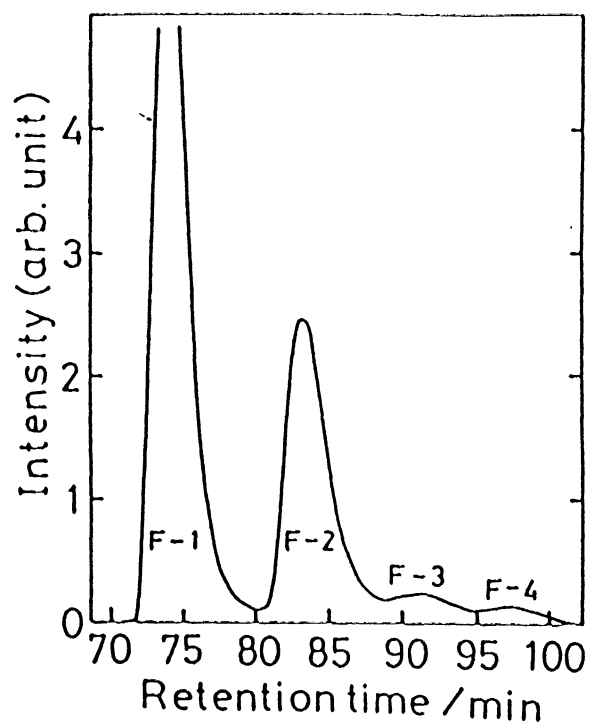


Fig.1. The result of the separation of fullerenes by a preparative HPLC. The intensity of F-1 is about 1/3 of F-2.

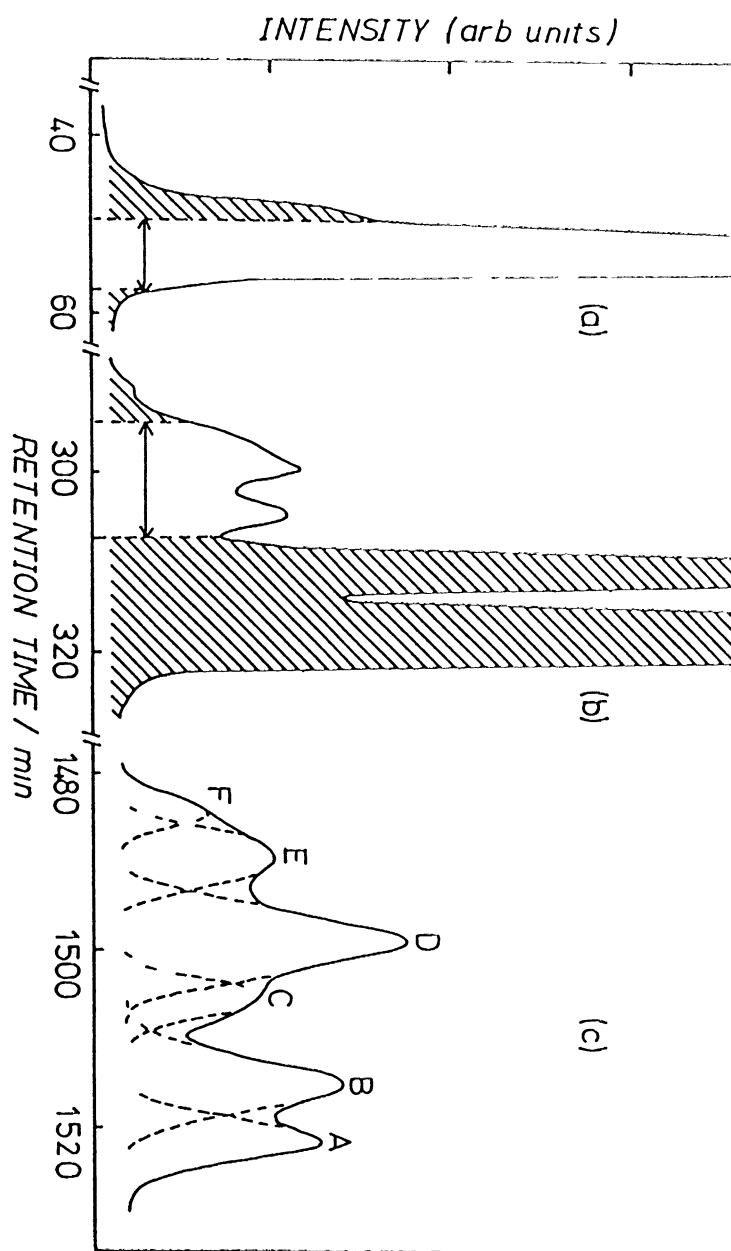


図2 HPLCの結果(2)

カラム JAIGEL-2H (φ40×600mm) × 2本

溶媒 二硫化炭素

流速 200ml/min

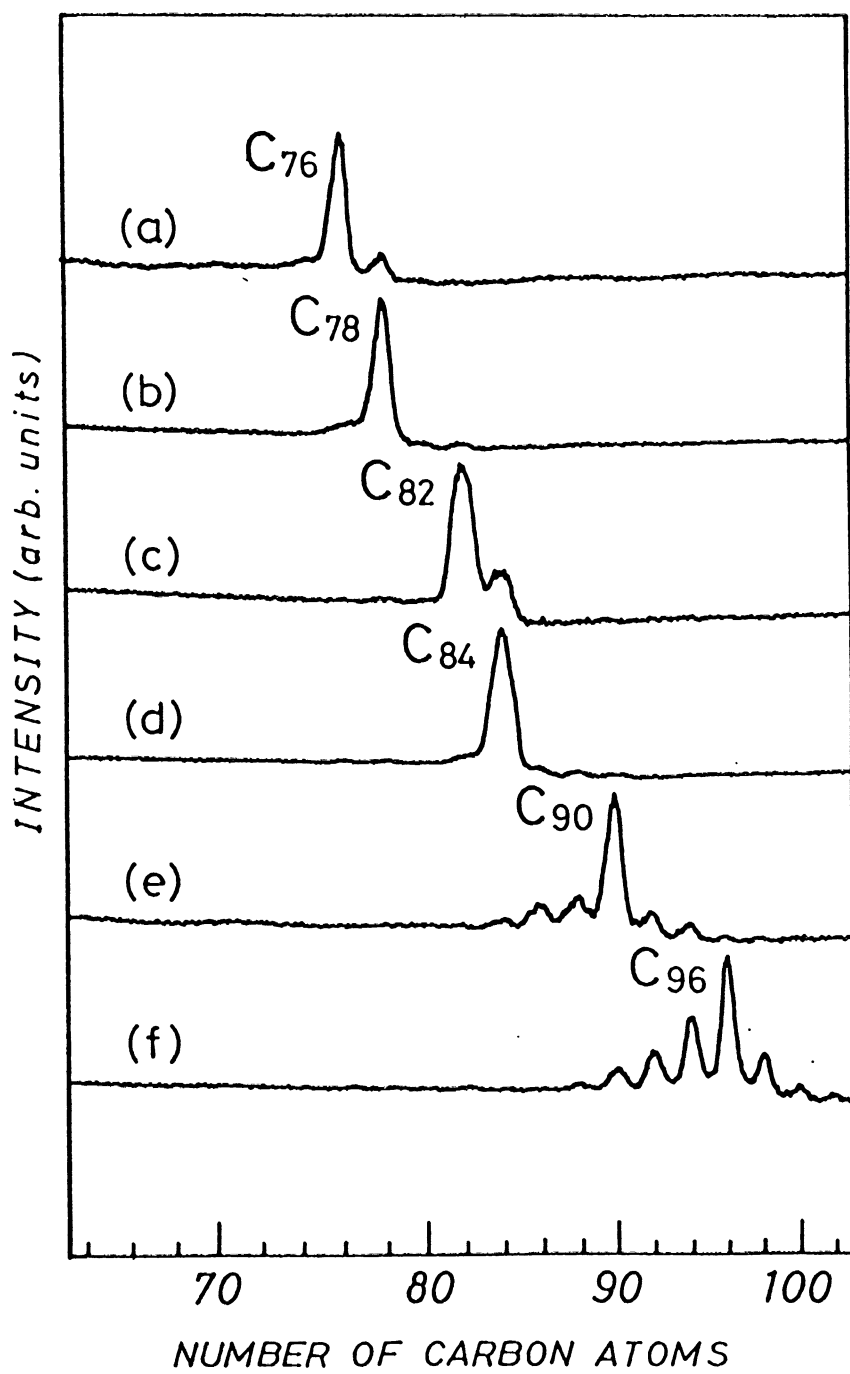
検出器 紫外検出器 280nm

(a) 1サイクル (b) 6サイクル (c) 30サイクル

(斜線はリサイクルに際し捨てた部分)

A C₇₆ B C₇₈ C C₈₂ D C₈₄ E C₉₀ F C₉₆

図3 分離した大きなフラレンの質量スペクトル



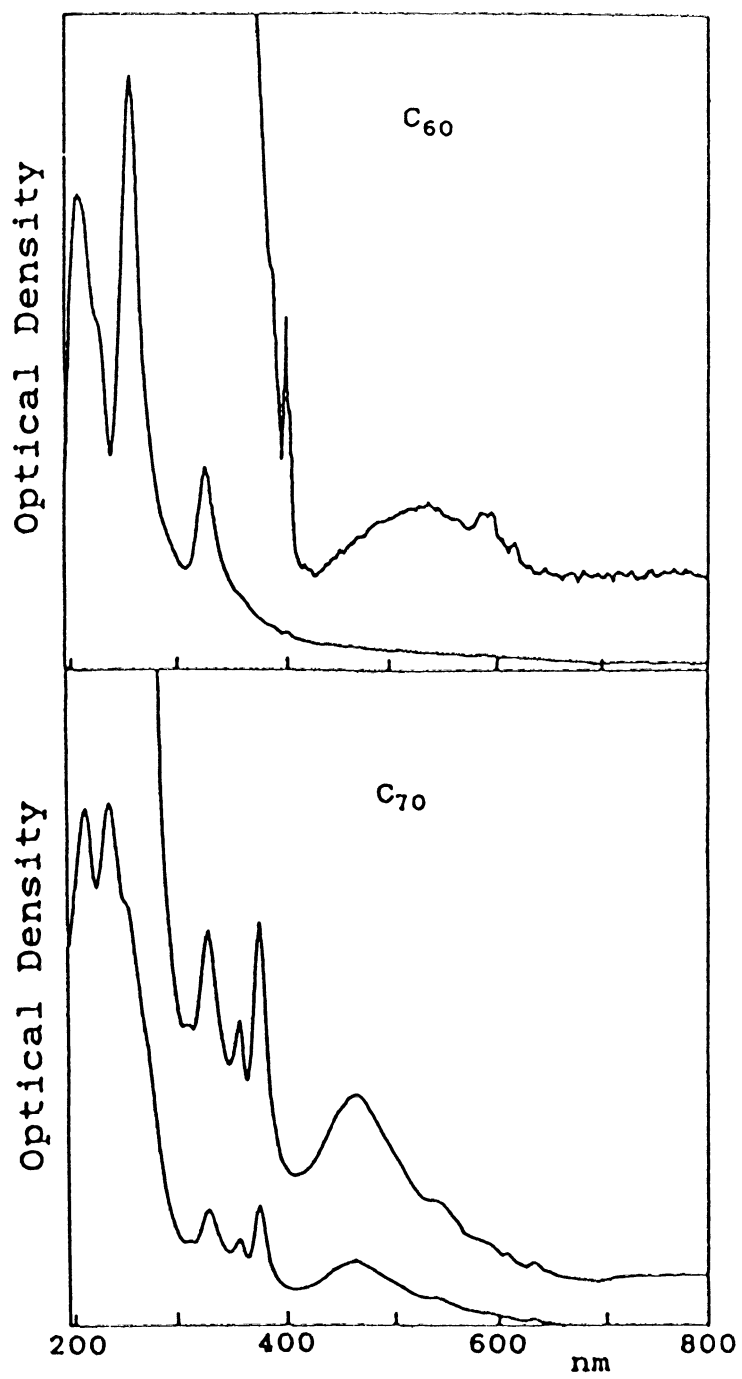


図4 C_{60} , C_{70} の吸収スペクトル
(KrotoらChem Phys Lett より)

図5 大きなフラーレンの吸収スペクトル

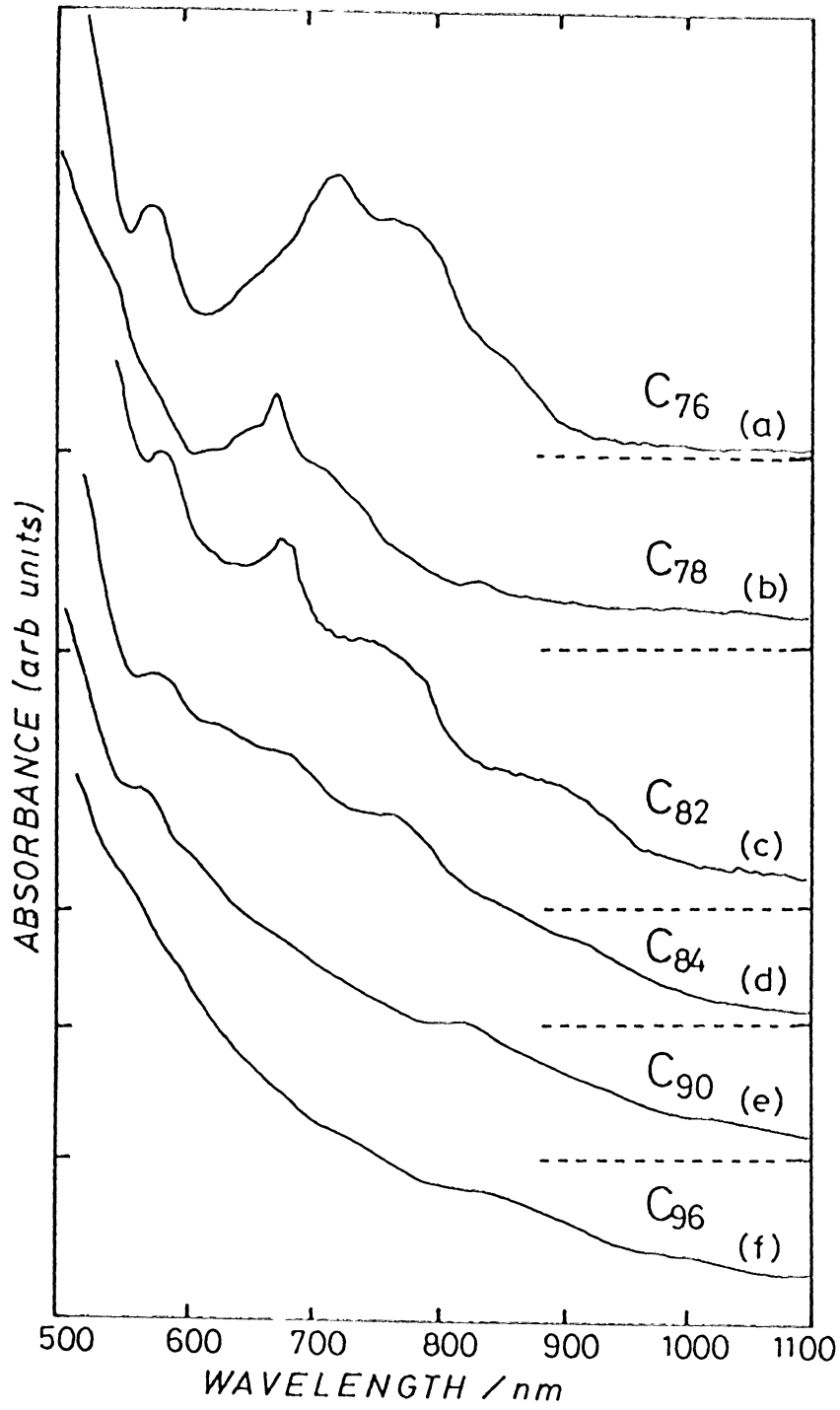
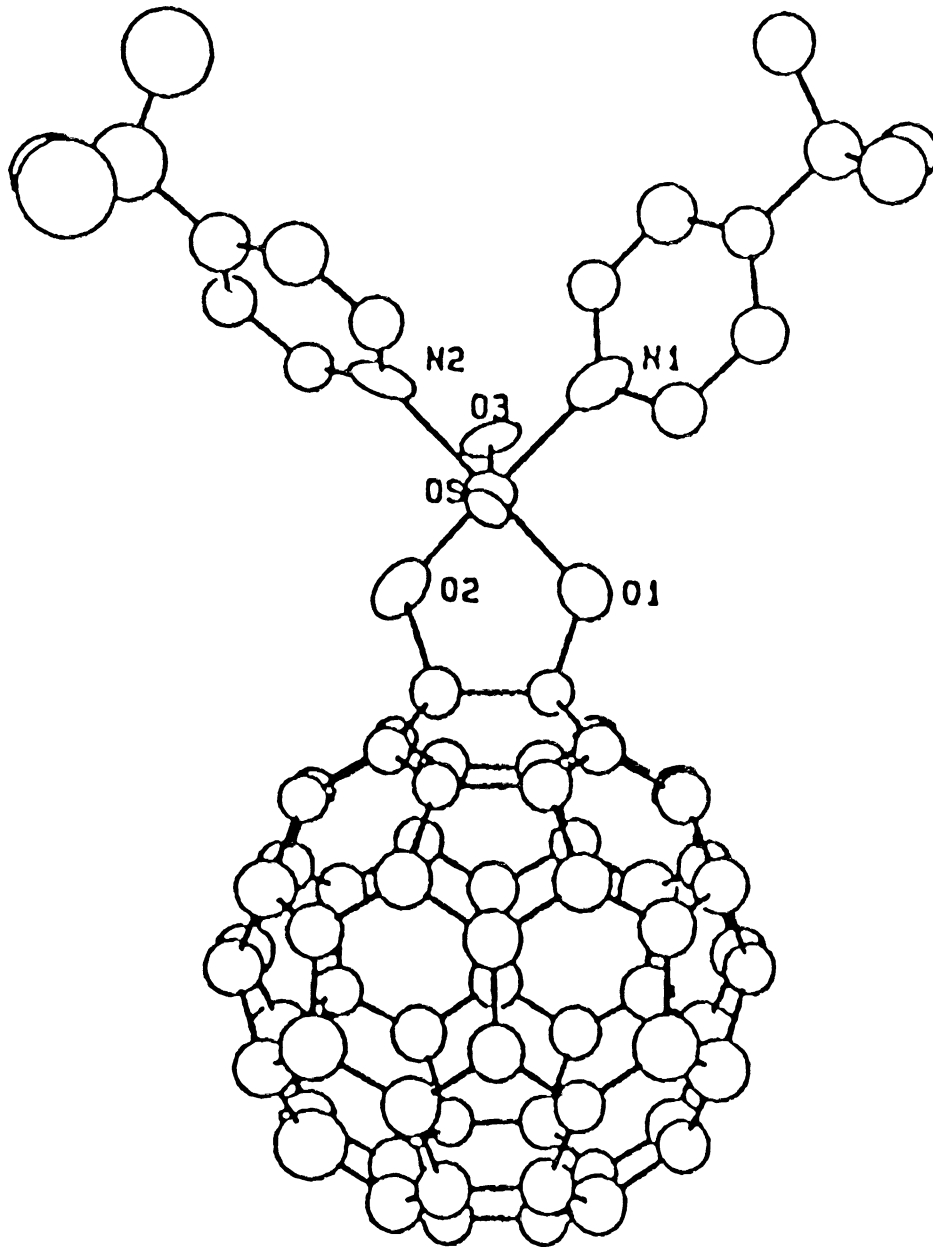


図6 $C_{60}(OsO_4)(4\text{-tert-butylpyridine})_2$ の構造図
(Hollanderら、Scienceより)



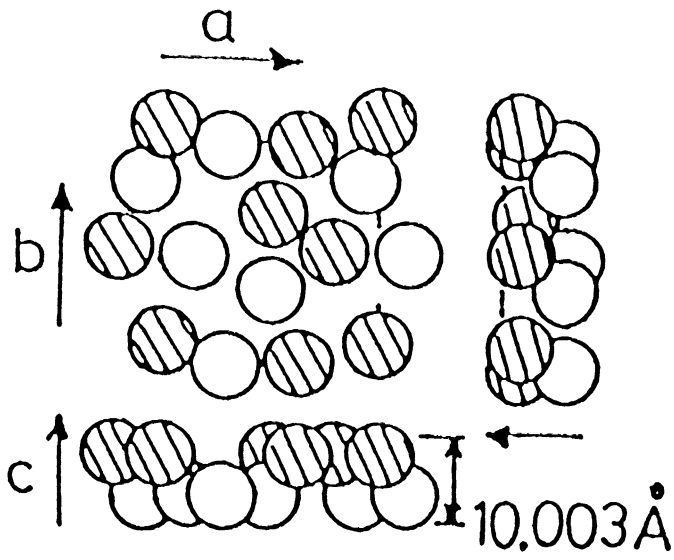


図7 斜方晶 C_{60} の構造モデル図

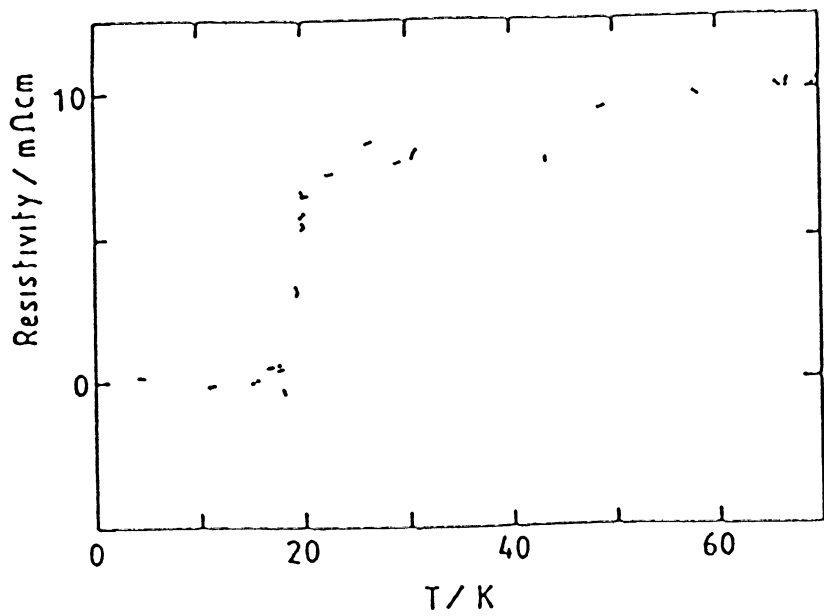


図8 $K_x C_{60}$ 結晶の抵抗の温度変化

図9 C₇₀/C₆₀の2次元¹³C-NMR
 (Coxら, J Am Chem Soc より)

