

金属内包フラレンと巨大フラレンの
分離と精製

名古屋大学大学院理学研究科
篠原 久典

(篠原、斎藤 著「フラレンの化学と物理」
名古屋大学出版会 1997 年 第 4 章より)

フラーレンの分離と精製

Kratschmer らの C_{60} 多量合成の発見には、もう一つの重要な発見がともなっていた。抵抗加熱やアーク放電法で生成したススの多くの部分は、グラファイトやアモルファスカーボンに似て溶媒に不溶である。しかし Kratschmer らは、スス中に存在する C_{60} やその他のサイズのフラーレンは、ベンゼンやトルエンなどの有機溶媒に可溶であることを発見した¹⁾。このためフラーレンは容易にススから抽出することができる。この驚くべき事実は、炭素関連分野の多くの研究者の常識に反することであった²⁾。フラーレンの研究を進めていく上で、純度の高いフラーレンをある一定量安定に手に入れることは研究の出発点として不可欠である。

アーク放電法で作製した典型的なススは、数%から 15%程度の重量比でフラーレンを含んでいる。このうち 70~85%は C_{60} 、また 10~15%は C_{70} で残りの数パーセントが C_{76} 、 C_{78} 、 C_{84} などの高次フラーレンである。この章では、 C_{60} を中心とするフラーレンの抽出、分離と精製法について述べる。

4.1 昇華法による C_{60} の分離精製

Kratschmer らは、スス中から C_{60} を分離するために溶媒抽出法とともに真空昇華法を用いた¹⁾。彼らは、約 400℃ で C_{60} がススから昇華することを見だし、さらに昇華温度を注意深くコントロールすることによりフラーレンが分離される可能性を示唆した。同様の結果は、他のいくつかの研究グループ³⁻⁶⁾でも

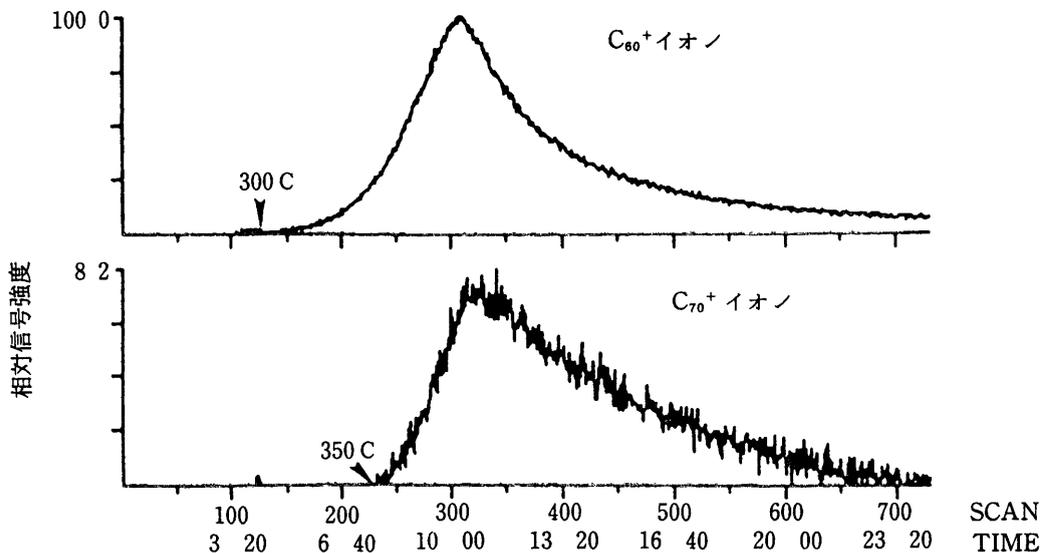


図4.1 C₆₀とC₇₀の昇華温度のしきい値^{6a)} 熱昇華質量分析による

得られている。Coxらは^{6a)}、熱脱離質量分析法 (thermal desorption mass Spectrometry) を用いて C₆₀と C₇₀の真空中での昇華温度を求めた。その結果 C₆₀と C₇₀の昇華温度のしきい値は異なり、それぞれおよそ 300 と 350 であった (図4.1)。これは、C₆₀と C₇₀は昇華により分離、精製できることを示している。実際に、Coxらは⁷⁾、真空昇華法を用いた C₆₀の分離精製を報告している。彼らは、温度勾配 (400 ~ 800) をつけた昇華法を用い C₆₀では 98 %、C₇₀では 88%までの精製に成功している。Averittらは⁸⁾、さらに温度勾配を均一にした昇華装置⁹⁾を用いて、最高 99.97%純度の C₆₀を得ることに成功している。昇華法を用いた C₆₀の精製は、C₈₀関連の物性測定を行うときに重要である^{6b)}。

現在まで報告されている、溶媒が混入しない C₆₀の分離精製法は以上の昇華法のみである。以下に述べる液体クロマトグラフィーを用いる分離精製は最も良く用いられている精製法であるが、溶媒の混入を避けることができない。溶媒の混入のない高純度の C₆₀を分離精製することは、物性測定を中心に今後ますます重要になるとと思われる。昇華法のこれからの課題は、C₇₀を含めた C₆₀以上のサイズの高次フラレンの分離精製であろう。

4.2 フラーレンの溶媒抽出と溶解度

フルーレンの抽出溶媒で最も重要な溶媒は、トルエン（ベンゼン）と二硫化炭素である。特に、トルエンは液体クロマトグラフィーの移動相としても用いられている。また、二硫化炭素は種々のサイズのフルーレンに対してトルエン以上に大きな溶解度をもつ。

フルーレンは一般に無極性溶媒（トルエン、ベンゼン、シクロヘキサン、四塩化炭素など）に可溶であり、極性溶媒（水、アルコール、アセトニトリルなど）に不溶性か難溶性を示す。このように C_{60} の溶解度は溶媒により大きく変化する。表 4.1 に C_{60} の種々の溶媒に対する溶解度¹⁰⁻¹³⁾を示す。ベンゼン、トルエン、二硫化炭素では室温で 1.4 ~ 7.9mg / mL 程度の溶解度を示す。また一般に、高い沸点をもつハロベンゼンやハロナフタレンでは、 C_{60} は非常に大きな溶解度を示すことがわかる。1, 2 - ジクロロベンゼンでは 27mg / mL、また 1 - クロロナフタレンでは 51mg / mL もの溶解度を示す¹⁰⁾。現在では、 C_{70} 以上の高次フルーレンの抽出には、高い抽出能力をもつ二硫化炭素やハロベンゼンが用いられている。また、後に述べる（第 8 章）金属内包フルーレンの抽出では、ピリジソが重要な抽出溶媒になる。

4.3 オープンカラム液体クロマトグラフィーによる分離精製

フルーレンの分離は、まずオープンカラムクロマトグラフィーで中性アルミナを固定相¹⁴⁾として用いることにより行われた。オープンカラムクロマトグラフィーは、分離される分子が溶媒（移動相）とともにカラム（固定相）中を自然落下することを利用して分離精製する基本的なカラムクロマトグラフィーである。この分離法は有機化学の分野では、各種の有機分子の分離に頻りに用いられている。

C_{60} をオープンカラムクロマトグラフィーで初めて分離精製したのも有機化学者であった。Taylor らは³⁾、*n* - ヘキサンを移動相として C_{60} と C_{70} の分離を初めて行った。Ajie らは⁴⁾、シリカゲルを固定相に、*n* - ヘキサンを移動相に用い

表 4 1 C₆₀ の各種溶媒中での溶解度 (mg/ml)

溶媒	Ruoff et al ^{a)}	Scrivens et al ^{b)}	Sivara man ^{c)}	Kimata et al ^{d)}	mp (C) ^{e)}	bp (C) ^{e)}
アルカン						
<i>n</i> -ヘノタノ	0 005		0 004		-129 7	36 07
ノクロヘノタノ	0 002				-93 46	49 26
<i>n</i> -ヘキサノ	0 043		0 040	0 046	-95 35	68 74
ノクロヘキサノ	0 036		0 051	0 054	6 47	80 74
<i>n</i> -オクタノ			0 025		-56 8	125 67
2 2 4-トリメチルヘノタノ			0 026	0 028	-107	99
<i>n</i> -テカノ	0 071		0 070		-29 66	174 12
<i>n</i> -トテカノ			0 091		-9 59	216 28
<i>n</i> -テトラテカノ			0 126		5 86	253 57
テカリノ	4 6					
ノス-テカリノ	2 2				-14	195 77
トランス-テカリノ	1 3				-30 4	187 25
ハロアルカン						
ノクロロメタノ	0 26		0 254		-96 8	40 21
クロロフォルム	0 16			0 51	-63 5	61 2
四塩化炭素	0 32		0 447		-28 6	76 74
1 2-フロモエタノ	0 50				10 06	131 41
トリクロロエチレノ	1 4				-88 0	87
テトラクロロエチレノ	1 2				-22 18	121 2
ノクロロノフルオロエタノ	0 020					
1 1,2 トリクロロ 1 2 2 トリフルオロエタノ	0 014				-35	47 7
1 1 2 2-テトラクロロエタノ	5 3				-43 8	147
極性分子						
メタノール	0 000			0 001	-97 78	64 45
エタノール	0 001				-114 5	78 32
ニトロメタノ	0 000				-28 37	101 25
ニトロエタノ	0 002				-90	115
アセトノ	0 001			0 009	-94 82	56 3
アセトニトリル	0 000			0 018	-45 72	81 77
<i>n</i> -メチル-2-ヒロリトノ	0 89					
ヘノセノ系分子						
◎ヘノセノ	1 7	1 5	1 44	1 86	5 53	80 10
◎トルエノ	2 8	2 9	2 15	3 2	-94 99	110 63
エチルヘノゼノ		2 6			-94 98	136 19
<i>n</i> -フロヒルヘノゼノ		1 5			-99 56	159 22
イノフロヒルヘノゼノ		1 2			-96 02	152 39
<i>n</i> -フチルヘノセノ		1 9			-87 54	183 35
<i>sec</i> -フチルヘノゼノ		1 1			-75 49	173 4
<i>tert</i> -フチルヘノセノ		0 9			-58 34	169 05
キノレノ	5 2					
<i>o</i> -キノレノ		8 7			-25 18	144 41
<i>m</i> -キノレノ		1 4			-47 89	139 10
<i>p</i> -キノレノ		5 9			13 26	138 35
1 2 3-トリメチルヘノセノ		4 7			-25 41	176 0

溶媒	Ruoff et al	Scrivens et al	Sivara man	Kimata et al	mp (°C)	bp (°C)
1 2 4-トリメチルヘノゼノ		17 9			-43 91	169 2
1 3 5-トリメチルヘノゼノ	1 5	1 7	0 997		-44 72	164 72
1 2 3 4-テトラメチルヘノゼノ		5 8			-6 3	205 4
1 2 3 5-テトラメチルヘノゼノ		20 8			-24 0	198 15
テトラリノ	16				-35 79	207 57
o-クレノール	0 014				31	191
ヘノノニトリル	0 41				-13 2	191 1
フルオロヘノゼノ	0 59	1 2			-41 9	84 7
ニトロヘノゼノ	0 80				5 85	211 03
ヨートヘノゼノ		2 1			-31 33	188 45
フロモヘノゼノ	3 3	2 8			-30 6	156 15
o-ノフロモヘノゼノ		13 8			6 4	223-224
m-ノフロモヘノゼノ		13 8			-6 7	218-219
アニノール	5 6				-37 5	153 85
◎クロロヘノゼノ	7 0	5 7			-45	132
o-ノクロロヘノゼノ	27	24 6			-17 03	180 48
m-ノクロロヘノゼノ		2 4			-24 76	173 00
◎1 2 4-トリクロロヘノゼノ	8 5	10 4		21 3	17 40	213
ナフタレノ系分子						
1-メチルナフタレノ	33	33 2			-30 57	244 78
ノメチルナフタレノ	36					
1-フェニルナフタレノ	50				45	324-325
1-クロロナフタレノ	51				-2 3	262 7
1-フロモ-2-メチルナフタレノ		34 8				
その他						
◎二硫化炭素	7 9		5 16	11 8	-111 99	46 26
テトラヒドロフラン (THF)	0 000			0 037	-108 5	66
テトラヒドロチオフェノ	0 030					118-119
2-メチルチオフェノ	6 8					112-114
ヒリノノ	0 89	0 3			-41 8	115 50
キノリノ		7 2			-15 6	237 10
チオフェノ		0 4			-38 30	

a) R S Ruoff D S Tse R Malhotra and D C Lorents *J Phys Chem* 97 3379 (1993)

b) W A Scrivens and J M Tour *J Chem Soc Chem Commun* 15 1207 (1993)

W A Scrivens A M Cassell K E Kinsey and J M Tour *Fullerenes Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials* p 166 (1994)

c) N Siveraman R Dhamodaran I Kaliappan T G Srinivasan R R Vasudeva Rao and C K Mathews *J Org Chem* 57 6077 (1992)

N Siveraman R Dhamodaran I Kaliappan T G Srinivasan P R Vasudeva Rao and C K Mathews *Fullerenes Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials* p156 (1994)

d) 木全一博 廣瀬恒久 細矢壽 田中信男 日本化学会第68秋季年会 1994 10 1-10 4 名古屋大学 参考文献41)

e) 改訂4版 化学便覧 基礎編 I

f) 表4 1は岸田将明君の全面的な協力を得て 作成された

◎代表的な溶媒

て C₆₀ と C₇₀ の分離を行った。しかしこれらの分離法では分離の分解能を上げるために溶媒に C₆₀ の溶解度の低い n - ヘキサン（あるいは・n - ヘキサン / トルエン混合溶媒）を用いていた。このためグラムスケールの C₆₀ を分離精製するには多くの時間がかかり、C₆₀ の多量精製には適さなかった¹⁵⁾。

C₆₀ の多量分離に関する大きな進歩は、Tour らの Norit / A - Silica gel カラムを用いた、フラッシュクロマトグラフィー（flashchromatography）¹⁶⁾ のフラーレン分離への応用である¹⁷⁾。Tour らはこの方法を用いて、1 時間以内で 1・8 g のフラーレン抽出物から 1・16g の純 C₆₀（>99%）を分離することに成功した¹⁷⁾。このときの C₆₀ の分離精製量は、フラーレン抽出物中に含まれる C₆₀ の 8% にも達している。この方法は、Deiderich らにより固定相に酸洗浄の前処理を施した charcoal（DarcoG60） / silicagel カラムを用いることで、さらにコストパフォーマンスが改善された¹⁸⁾。Deiderich らは、15 分で 2・54g のフラーレン抽出物から 1・5g の純 C₆₀（>99・95%）を分離精製している¹⁸⁾。

また、Wudl らは¹⁹⁾、ソックスレークロマトグラフィー（Soxhletchromatography）という簡便な方法で多量の C₆₀ を分離精製している（図 4・2）。この方法はフラーレンの溶媒抽出に用いられるソックスレー抽出とカラムクロマトグラフィーを組み合わせたもので、原料ススから直接 C₆₀ を分離精製することができるという大きな特徴がある。つまりフラーレンの溶媒抽出と分離精製を一度に行うことができる。大野と江口らは²⁰⁾ Wudl らの方法を改良して、40g の原料ススから直接、1.43g の C₆₀ を分離精製している。この方法は、C₇₀ や一部の C₆₀ を回収しきれないものの、シリカゲルより安価なセライトに代替でき、パッキングにも厳密を要さず一度セットすれば還流に注意を払うだけですみ、コストパフォーマンスの良い実用的な C₆₀ の分離精製法である²⁰⁾。

4・4 高速液体クロマトグラフィー（HPLC）による分離精製

先に述べたオープンカラムクロマトグラフィーによるフラーレンの分離の特徴は、C₆₀ が比較的容易にグラム単位で精製できることであった。しかし、この分離法では C₇₀ やさらにサイズの大きな高次フラーレン（higherfullerenes）（第 5 章 5・3 節）の分離は困難である。C₇₀ はオープンカラムクロマトグラフ

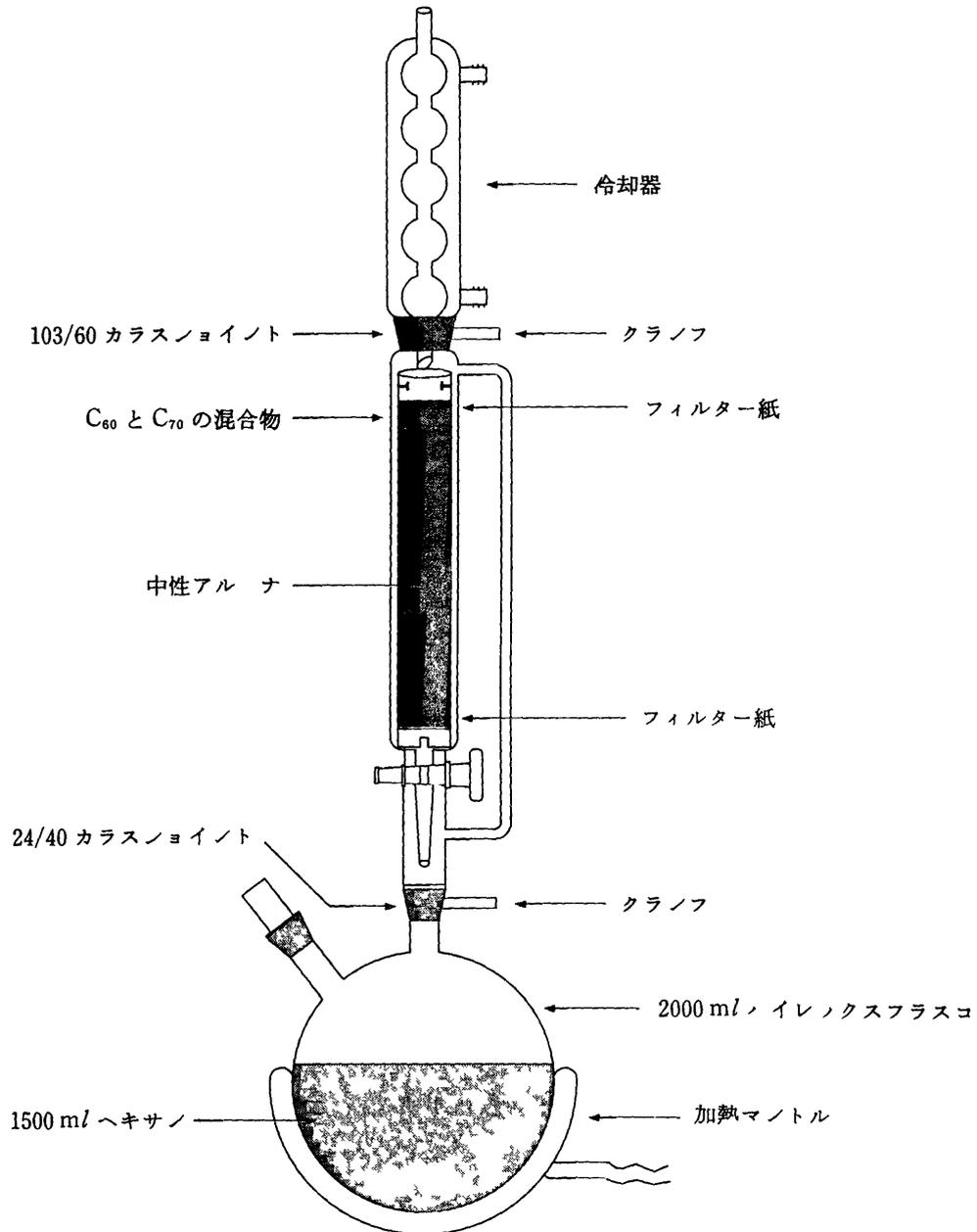


図4 2 ノノクスレークロマトグラフィー²⁰⁾ ノノクスレー抽出を行いなから C_{60} を直接原料スから分離することかできる

4 フラーレンの分離と精製

イー法でも分離精製が可随であるが^{3, 4, 15)}, C₆₀の分離と比較すると手間と時間がかかる。特に, C₇₆, C₇₈, C₈₀などを初めとする, 高次フラレーソの分離, あるいは金属内包フラレーソ (endohedral metallofullerene) (第8章) などのフラレーン類似物質の分離精製には高速液体クロマトグラフィー (high performance liquid chromatography, HPLC) による分離が不可欠となる²¹⁾。

近年の高速液体クロマトグラフィー法の進歩は, 光学異性体の分離を初めとしたさまざまな有機物質を中心とする新物質の分離精製を可能にしている。HPLCによる分離は, 原理的にはオープンカラムクロマトグラフィーによる分離と同じである。つまり, 固定相 (カラム本体) と移動相 (溶媒にとけた分離物質) の固液界面上で, 分離される分子が固定相表面において, その形や電子状態によって異なる相互作用をもつことを利用している。HPLCの最大の特徴は, 固定相としてパッキングカラム (packed column) と呼ばれるステンレス管にカラムを充てんしたものをを用いる点である。これは高い分離の分解能を得るために, 高性能ポンプで移動相液体を圧送するためにカラムに高压 (数~100 kg/cm²) を印加するからである。

一般に, HPLCによる物質の同定, 分離精製には分析用 (analytical) と分取用 (preparative) がある。前者はおもに微量物質の検出同定に用いられ, 後者は一定量以上の物質の分離精製に用いられる。これら二つのHPLCのおもな違いは分離のスケールにあるので, 原理的には単に分析用のカラムのサイズを大きくすれば分取用のカラムになるはずである。ところが実際には, 用いる移動相 (溶媒) と分離能との兼ね合いや, 実際にパッキングカラムをつくる際の技術的な困難さ, などのいくつかの問題点があり必ずしも単にカラムのサイズを大きくするだけでは分離のスケールアップはできない。

フラレーンを一度に, できるだけ多量に分離精製するためには, フラレーンの溶解度が大きい移動相をHPLC分離に用いることが必要となる。ところが一つの大きな問題は, ODS (octadecylsilicas) カラムなどを代表とする通常のカラムでは, フラレーンの溶解度が大きいトルエンや二硫化炭素を移動相として用いた場合には, 極端にHPLCの分離の分解能が悪くなることである。この問題を解決するために, トルエンや二硫化炭素を移動相としても急激に分離能が低下しないようなフラレーン専用の固定相の開発が必要である (本節(2)参

照).

(1) ODS カラムを用いたフラーレンの HPLC

ODS カラムは HPLC の固定相で最も広く用いられているカラムである。ODS を用いたフラーレンの分離については、いくつかの研究グループの報告がある²¹⁻²⁷⁾。ODS カラムは、モノメリック (monomeric) ODS とポリメリック (polymeric) ODS の二種類に分けられる²⁸⁾。一般に、この二つの ODS の分離特性は非常に異なる。また、ポリメリック ODS カラムはモノメリック ODS カラムより分子形状の認識能力が高いとされている。

ODS によるフラーレンの分離の研究を最も系統的に行ったのは、神野らの研究グループである²³⁾。図 4.3 に示したのはフラーレン (C₆₀~C₈₀) の分離を同一条件下で、モノメリック ODS とポリメリック ODS を用いて行ったときの HPLC クロマトグラムの比較である²⁶⁾。ピークの形状はモノメリック ODS のほうがポリメリック ODS よりも良い。また、一般的な傾向として小さなサイズのフラーレンが大きなサイズのフラーレンより早く溶出する。ところが、二つのカラムを用いたクロマトグラムを詳細に比較すると一部のサイズのフラーレンで、溶出順序が異なることがわかる。たとえば、ポリメリック ODS では、C₇₈ (G_{2V}) は C₇₆ より早く溶出する。さらに、ポリメリック ODS では C₈₂ は C₈₀ より後に溶出する (図 4.3)。他方のモノメリック ODS では、C₆₀~C₈₀ のフラーレンのサイズ領域でサイズに対する溶出順序の逆転は観測されない。

これらの溶出順序の違いは、フラーレンの分子形状とカラムの形状認識能に大きく依存している。短径がやや大きい C₇₈ (G_{2V}) はポリメリック ODS の平面認識能から考えると保持が小さくなる傾向となり、その結果 C₇₆ より早く溶出することになったと考えられる²⁶⁾。二つの ODS カラムの保持傾向の違いは、カラムの温度が高い程大きくなることがわかっており、ポリメリック ODS ではカラム温度のわずかの差が大きく保持に影響をあたえる²⁶⁾。また、ODS カラムの基体であるシリカゲルの孔径は小さいほど分離能に優れていることが報告されている²¹⁾。神野らは、ポリメリック ODS カラムを用いて C₉₈ までの高次フラーレンの分析レベルの分離同定を行っている²⁹⁾。

このように ODS カラムはフラーレンの分離と同定に有用である。しかし移

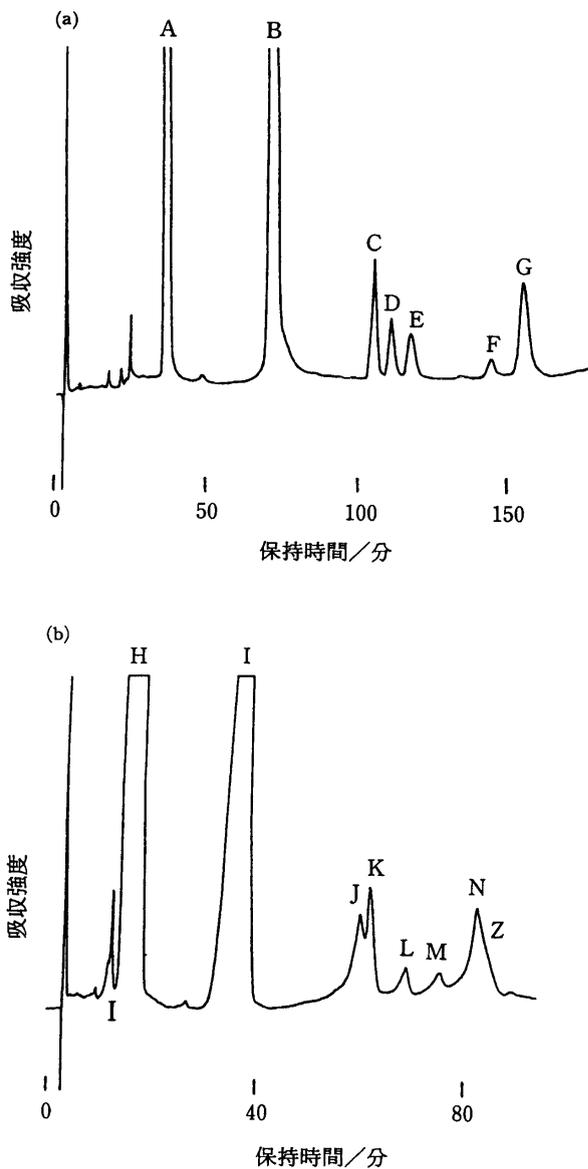


図 4 3 フラーレンの分離 (a)モノメリック ODS と (b)ポリメリック ODS²⁷⁾ 移動相 トルエン/アセトニトリル = 44/55 A H = C₆₀ B I = C₇₀ C K = C₇₆ D J = C₇₈(C_{2v}) E = C₇₈(C_{2v} + D₃) L = C₇₈(C₂) M = C₇₈(D₃) F Z = C₈₂ G N = C₈₄(D₂ + D_{2d})

動相として純トルエンを用いると極端に分離の分解能が悪くなるので、ODS カラムは多量のフラーレンの分離精製にはむいていない。ODS カラムはフラーレンの分析同定と準分取 (semi preparative) の用途に適している。一定量以上のフラーレンを分取するためには、一回のカラムへの試料の注入で多量のフラーレンを分離精製できる固定相が必要である。これを実現するためには、フラーレンの多量分離に適した新しいタイプの固定相の開発が必要となってくる

(2) 多量分取を目的としたフラーレンの HPLC

菊地らは、C₉₆までの高次フラーレンの分離精製のために、ベンゼン³⁰⁾と二硫化炭素³¹⁾を移動相に用いた初めての高速液体クロマトグラフィー分離を行った。また、Selegue らは³²⁾、トルエンを移動相にして C₆₀と C₇₀の分離精製を行った。表 4.1 に示

されているように、ベンゼン (トルエン) や二硫化炭素は、ODS カラムを用いた場合の標準的な移動相であるトルエン/アセトニトリル混合溶媒と比較して

フラーレンの溶解度が大きい溶媒である。これはフラーレン，特に C₇₆ 以上の高次フラーレンの分離精製で重要な点である。菊地らは，C₉₆ のまでの高次フラーレンの分離精製で，ポリスチレンカラムを固定相に二硫化炭素を移動相に用いている³³⁾。この固定相と移動相の組み合わせでは分離の分解能は低いが，菊地らも HPLC の自動リサイクル³⁴⁾ を 30 回程度行うことにより C₇₆，C₇₈，C₈₂，C₈₄，C₉₀，C₉₆ などの高次フラーレンを分離している。

ポリスチレンカラムを固定相に二硫化炭素を移動相に用いた場合，分離モードは GPC (gel permeation chromatography) モードとなりサイズの大きなフラーレンから溶出することがわかった³¹⁾。興味深いことに，ポリスチレンカラムの固定相でもベンゼン³⁰⁾ やトルエン³²⁾ を移動相に用いた場合は，サイズの小さなフラーレンから溶出する。これは先に述べた，ODS カラムを用いた逆相 (reversed - Phase) の吸着モード分離の場合と同じである (図 4.3 参照)。Hawkins らは³⁵⁾，光学分割用の Pirkle カラム³⁶⁾ を用いて C₆₀ と C₇₀ を分離精製した。Pirkle カラムはシリカゲルをフェニルグリシン誘導体で修飾したもので，光学異性体の分離に用いられている。この固定相は修飾分子中にジニトロコベンズアルデヒド基を含み，これがフラーレンとの相互作用を生みだしていると考えられている。Pirkle らはさらに，Buckyclutcher³⁷⁾ という固定相を開発した³⁸⁾。Buckyclutcher は，三つのジニトロフェニル基を結合相にもつ固定相である。このカラムはスケールアップをするだけで，分離能を低下させずにフラーレンの分離量を増大することができるという大きな長所をもっている。Buckyclutcher カラムは，トルエン 100% の移動相で C₆₀ と C₇₀ の多量分離を可能にした初めての HPLC 用のカラムである。

一方，木全らは³⁹⁾，ニトロフェニルエチル (NPE)，ピレニルエチル (PYE)，ピレニルプロピル (PYP) を固定相とした新しいタイプのカラムを開発した。このうち PYP カラムは Buckyprep カラム⁴⁰⁾ と呼ばれている。NPE，PYE および PYP 充てん剤はフラーレンに対して ODS よりもはるかに長い保持時間を与える。特に PYE と PYP はフラーレンに対して良溶媒であるトルエン中においても高次フラーレンを保持・分離することを可能とした初めての固定相である。トルエンを移動相とする PYE 型カラムでフラーレンの分取を行った場合，ヘキサソールと ODS 型充てん剤を用いる場合と比較して，約 20 倍の分

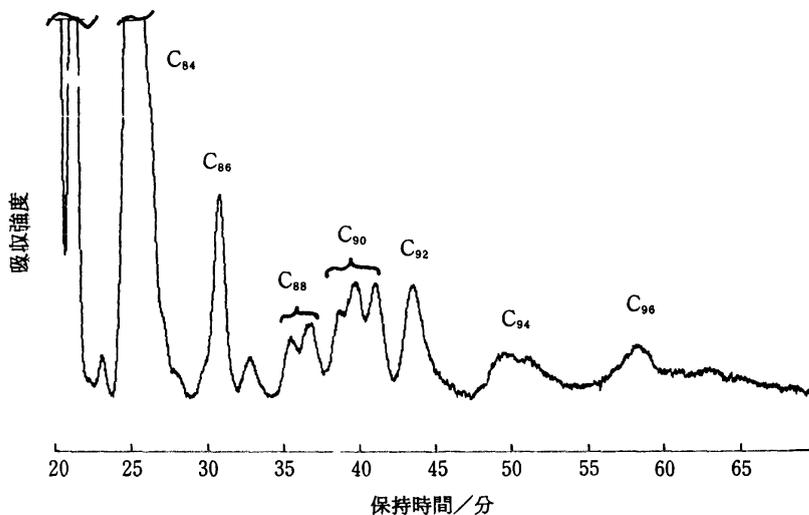


図 4 4 PYP(Buckyprep)カラムを用いた高次フラレーンの HPLC のクロマトグラム (トルエン移動相) C_{84} ~ C_{96} の範囲 C_{88} C_{90} C_{94} などには複数の異性体のピークが観測されている (朝戸 篠原 未発表データ)

取・精製が可能である³⁹⁾。このため PYE 型カラムや Buckyprep カラムを用いることにより、トルエン 100% の移動相で C_{76} 以上の高次フラレーンの多量分離が可能となった。

木全らはさらに、ベソタブロモペンジル (PBB) を固定相としたカラムを開発した⁴¹⁾。このカラムは、トルエンのみならず二硫化炭素やさらにフラレーンの溶解度が高い 1, 2, 4 - トリクロ P ベンゼンを移動相に用いても C_{60} , C_{90} や高次フラレーンを良好に分離することができる。図 4.4 に Buckyprep カラムを固定相とした高次フラレーンの分離のクロマトグラムを示す。特に、 C_{88} , C_{90} , C_{94} などでは複数の異性体が分離されている。PBB カラムを二硫化炭素の移動相で用いることにより、 C_{120} 程度までの高次フラレーンを分離精製することが初めて可能となった (図 4.5)。図 4.6 にはこれらの固定相の結合相の構造を示す。また、[Sn (), In ()] を配位金属としたテトラフェニルポルフィリン (TPP - RP) を結合相にもつ固定相が Meyerhoff ら^{42・43)} により開発され、トルエン / 二硫化炭素の混合溶媒でのフラレーンの分離を可能にしているが、分離の分解能は Buckyprep や PBB カラムと比べて低いようである。

これらの新しい固定相はすべて芳香族環を固定相の結合相としてもっている。

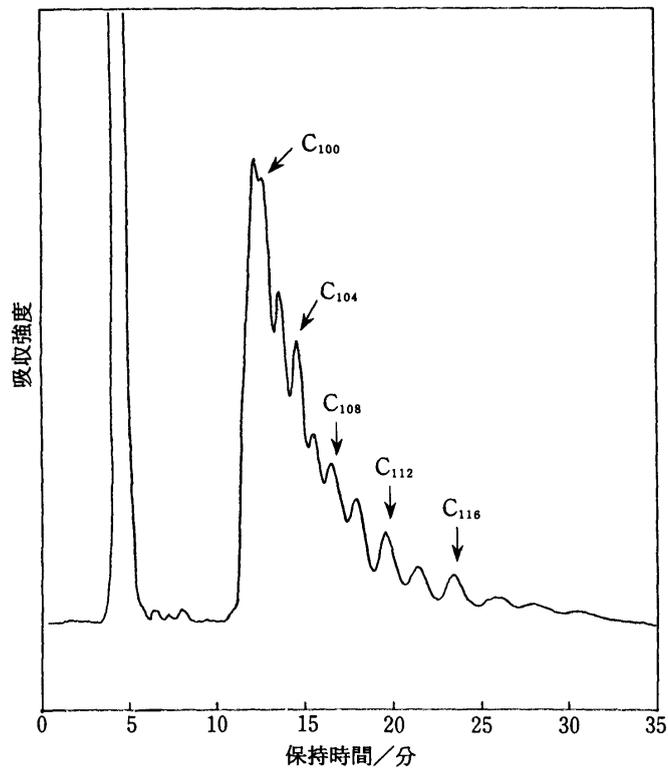


図4 5 PBB カラム (二硫化炭素移動相) による高次フラレーノの分離の HPLC クロマトグラム (朝戸 篠原 未発表データ) C₁₂₀ 程度までの高次フラレーノの分離 精製が可能である

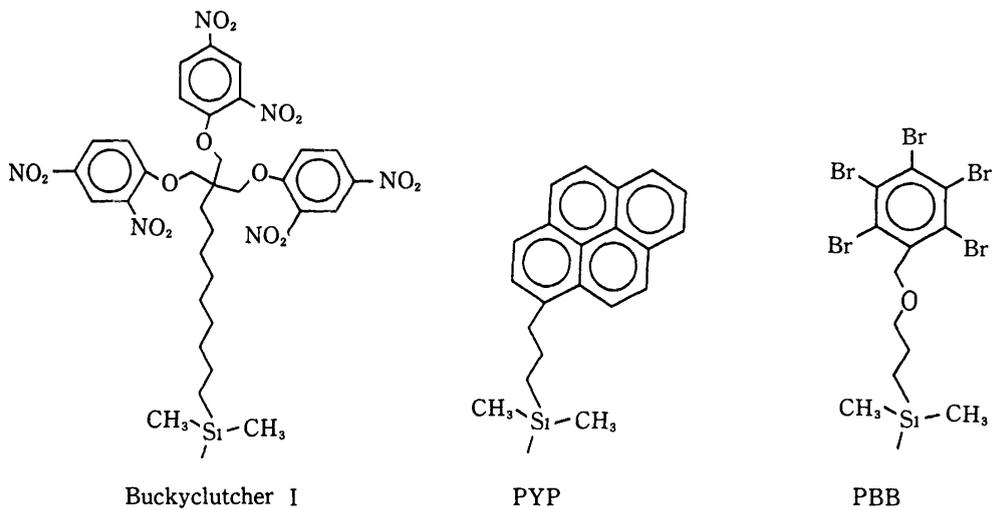


図4 6 Buckyclutcher I PYP (Buckyrep) PBB の固定相の結合相部分の分子構造

この場合の分離機構の詳細はわかっていないが、フラレーンと結合相の相互作用と固定相の分子形状認識によると考えられている。また、これらの新しいタイプの固定相により金属内包フラレーン（第8章）などのフラレーン関連分子も初めて分離精製されている⁴⁴⁻⁴⁶⁾。今後さらに、これらのカラム以上の選択性をもつ分子認識に基づいた新しいタイプの固定相が開発されることが期待される。これにより C₆₀、C₇₀ はもとより高次フラレーンのさらにスケールアップした多量精製が可能になるであろう。

引用文献と注

- 1) W Krätschmer, L D Lamb, K Fostiropoulos and D R Huffman *Nature* **347** 354 (1990)
- 2) フラレーンの発見以前の炭素物質は、クラファイト、ダイヤモンドあるいは種々のアモルファスカークナノなどであるが、これらはすべて有機溶媒に不溶である。フラレーンか有機溶媒に可溶になる詳しいメカニズムはまた解明されていない。フラレーンは特にヘンセン環をもつ有機溶媒に可溶であることから、フラレーンの π 電子と溶媒分子の π 電子の π - π 相互作用による溶媒和の効果か、フラレーンの可溶性に重要な役割を果たしているのは間違いないであろう。
- 3) R Taylor, J P Hare, A K Abdul Sada and H W Kroto *J Chem Soc Chem Comm* 1423 (1990)
- 4) H Ajie et al *J Phys Chem* **94** 8630 (1990)
- 5) R E Haufler et al *J Phys Chem* **94** 8634 (1990)
- 6) a) D M Cox et al *J Am Chem Soc* **113** 2940 (1991) b) G B Vaughan et al *Science* **254** 1350 (1991)
- 7) D M Cox, R D Sherwood, P Tindall, K M Creega, W Anderson and D J Martella *Mass Spectrometric Thermal and Separation Studies of Fullerenes in Fullerenes: Synthesis, Properties and Chemistry of Large Carbon Clusters*, eds G S Hammond and V J Kuck, ACS Symposium Series No 481 (1992) pp 117-125
- 8) R D Averitt, J M Alford and N J Halas *Appl Phys Lett* **65** 374 (1994)
- 9) Averittらは、この装置を分子分溜装置 (molecular distillation apparatus) と呼んでいる。
- 10) R S Ruoff, D S Tse, R Malhotra and D C Lorents *J Phys Chem* **97** 3379 (1993) R S Ruoff, R Malhotra, D L Huestis and D C Lorents *Nature* **362** 140 (1993)
- 11) W A Scrivens and J M Tour *J Chem Soc Chem Commun* **15** 1207 (1993) W

- A Scrivens A M Cassell K E Kinsey and J M Tour Purification of C₇₀ Using Charcoal as a Stationary Phase in a Flash Chromatography in Fullerenes Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials eds K M Kadish and R S Ruoff The Electrochemical Society Pennington (1994) pp 166 177
- 12) N Siveraman R Dhamodaran I Kaliappan T G Srinivasan P R V Rao and C K Mathews *J Org Chem* **57** 6077 (1992) N Siveraman R Dhamodaran I Kaliappan T G Srinivasan P R V Rao and C K Mathews Solubility of C₆₀ and C₇₀ in Organic Solvents in Fullerenes Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials eds K M Kadish and R S Ruoff The Electrochemical Society Pennington (1994) pp 156 165
- 13) T Tomiyama S Uchiyama and H Shinohara *Chem Phys Lett* in press
- 14) カラムクロマトグラフィーでは 分離のためのカラム本体を固定相 (stationary phase) と呼び 分離対象の物質を溶かす溶媒を移動相 (mobile phase) と呼ぶ
- 15) 田島修示 豊橋技術科学大学修士論文 (1993)
- 16) カラムクロマトグラフィーにおいて 分離能を向上させるために常圧以上で行う場合をフラクシクロマトグラフィーと呼ぶ これをさらに押し進め高い分離能を可能にしたのか 4.4 節で述べる高速液体クロマトグラフィー (high performance liquid chromatography HPLC) である 典型的なフラクシクロマトグラフィーは次の文献を参照 WC Still M Kahn and A Mitra *J Org Chem* **43** 2923 (1978)
- 17) W A Scrivens P V Bedworth and M J Tour *J Am Chem Soc* **114** 7917 (1992) W A Scrivens and J M Tour *J Org Chem* **57** 6922 (1992)
- 18) L Issacs A Wehrsig and F Deiderich *Helv Chim Acta* **76** 1231 (1993)
- 19) K C Khemani M Prato and F Wudl *J Org Chem* **57** 3254 (1992)
- 20) 江口昇次 大野正富 炭素クラスターニュース (文部省科学研究費重点領域研究「炭素クラスター」) Vol 2 No 1 42 (1994)
- 21) 神野清勝 「フラーレン類を分離精製する」 C₆₀ フラーレンの化学 化学同人編 (平成 5 年) pp 65 73
- 22) J C Fetzer and E J Gallegos *Polycycl Arom Comp* **2** 245 (1992)
- 23) K Jinno and Y Saito Separation of Fullerenes by Liquid Chromatography Molecular Recognition Mechanisms in Liquid Chromatographic Separation in Advances in Chromatography Vol 36 eds P R Brown and E Grushka Marcel Dekker New York (1996) pp 65 125
- 24) M Diach R L Hettich R N Compton and G Guiochon *Anal Chem* **64** 2143 (1992)
- 25) R C Klute H C Dorn and H M McNair *J Chromatogr Sci* **30** 438 (1992)
- 26) K Jinno T Uemura H Ohta H Nagashima and K Itoh *Anal Chem* **65** 2650 (1993)

- 27) F Diederich R L Whetten C Thilgen R Ettl I Chao and M M Alvarez *Science* **254** 1768 (1991)
- 28) ODS はノリカケルにオクタテノル基を結合させて作るか これらの合成のときに用いるノリル化剤か一官能性か多官能性かによりモノメリック ODS とオリメリック ODS に分類される
- 29) K Jinnō H Matsui, H Ohta Y Saito K Nakagawa H Nagashima and K Itoh *Chromatographia* **41**, 353 (1995)
- 30) K Kikuchi et al *Chem Lett* 1607 (1991)
- 31) K Kikuchi et al *Chem Phys Lett* **188** 177 (1992)
- 32) M S Meier and J P Selegue *J Org Chem* **57** 1924 (1992)
- 33) JAIGEL 2H (40×600 mm 日本分析工業社製) のナリスチレンノカラムを2個直列につないで使用している
- 34) 試料を一度分離カラムを通過させた後に分取せずに 再度カラムに注入する操作をリサイクル (recycle) という 一回の分離で分解能が十分でないときに用いられる方法である 日本分析工業社製 LC 908 はリサイクルを自動に行える機構を備えている
- 35) J M Hawkins et al *J Org Chem* **55** 6250 (1990)
- 36) W H Pirkle and C J Welch *J Org Chem* **56** 6973 (1991)
- 37) Buckyclutcher カラムは発売元の Regis Technologies Inc (8210 Austin Avenue Morton Grove IL 60053 USA) の商品名であるか 一般に使われている
- 38) C J Welch and W H Pirkle *J Chromatogr* **609** 89 (1992)
- 39) K Kimata K Hosoya T Arai and N Tanaka *J Org Chem* **58** 282 (1993)
- 40) Buckyprep は商品名(ナカライテスク株式会社 604 京都市中京区二条通烏丸西入ル) である
- 41) K Kimata T Hirose K Moriuchi K Hosoya T Arai and N Tanaka *Anal Chem* **67** 2556 (1995)
- 42) C E Kibbey M R Savina B K Parseghian A H Francis and M E Meyerhoff *Anal Chem* **65** 3717 (1993)
- 43) この固定相は FulleSep という商品名で, Selective Technologies Inc (P O Box 7730 Ann Arbor MI USA) から市販されている
- 44) H Shinohara H Yamaguchi, N Hayashi H Sato M Ohkohchi Y Ando and Y Saito *J Phys Chem* **97** 4259 (1993)
- 45) H Shinohara M Inakuma N Hayashi H Sato, Y Saito, T Kato and S Bandow *J Phys Chem* **98** 8597 (1994)
- 46) K Kikuchi et al *Chem Phys Lett* **216** 67 (1993)