

修 士 学 位 論 文

題 名 アルキルアミンによる
金属内包フラーレンの化学的還元

指導教授 久 富 木 志 郎 准 教 授

平成 28年 2月 18日 提 出

首都大学東京大学院

理 工 学 研 究 科 分 子 物 質 化 学 専 攻

学修番号 14880320

氏 名 佐 藤 祐 太

学位論文要旨（修士（理学））

論文著者名 佐藤 祐太

論文題名：アルキルアミンによる金属内包フラーレンの化学的還元

【背景】

フラーレンケージ中に金属原子を内包した金属内包フラーレン(EMF)は、特に構造的、電気化学的特性において多くの注目を受けており、医薬品や電子デバイスなどへの実用化が期待されている。しかしその生成率は一般的な生成方法であるアーク放電において 0.1 %程度とされている。これに加え、合成時に生成する多量の空フラーレンからの分離・精製は高速液体クロマトグラフィー(HPLC)を用いるため、多くの溶媒と時間を必要とし、実用化を妨げている。

近年、EMF が空フラーレンよりも優れた電子ドナー・アクセプター性を持つことを利用して酸化・還元による分離法が研究されている。当研究室では塩化チタン等のルイス酸を用いて EMF を酸化し凝集体を形成させ、ろ過することで空フラーレンから分離を行なう手法を開発した^[1,2]。一方、還元を用いた分離法ではトリエチルアミン:アセトン=1:3 混合溶媒を用いた還元により EMF のみを極性溶媒に溶解させる分離手法が児玉らにより開発された^[3]。これらの方法は共に少ない実験操作で EMF を選択的に分離できるという点で一致しているが、後者については分離機構などまだ明らかにされていない部分が存在する。そこで本研究ではアルキルアミンによる分離機構を明らかにすることを目的として、アルキル鎖長や立体障害、内包金属の違いによる $M@C_{82}$ の還元反応の差を比較検討した。

【実験操作】

ランタノイドと炭素の原子数比を 1:100 になるように調製した炭素棒を陽極とし、He 雰囲気、53 kPa、直流電流 70 A にてアーク放電を行って金属内包フラーレンを含む煤を生成した。回収した煤を 1,2,4-トリクロロベンゼン(TCB)中、 N_2 雰囲気下で還流し、フラーレン成分の抽出を行った。TCB 抽出液をろ過し、これを乾固させた後 CS_2 に再溶解させ、塩化チタン法による前段分離により、大部分の空フラーレンを除去した。 CS_2 を乾固した後、トルエンに再溶解させ、HPLC(カラム:Buckyprep、移動相:トルエン、流速:3.2 mL/min)にて $M@C_{82}$ を分離・精製した。トルエンを乾固させた後、クロロベンゼン(CB)に溶解させ濃度を 1.0×10^{-5} mol/L となるように調整した。これを試料溶液としてキャップ付石英セルに 3.5 mL 加えた。アルキルアミン(プロピルアミン(PA)、ジエチルアミン(DEA)、ジプロピルアミン(DPA)、トリエチルアミン(TEA)、トリプロピルアミン(TPA))の CB 溶液を、10 μ L 加えることで EMF に対する分子数比としてそれぞれ 100 倍、1000 倍(第一、第二級アミンは 0.35 mol/L、第三級アミンは 3.5 mol/L)になるように調整した。試料及び対照用の両方セルにアルキルアミン溶液 10 μ L を加えてよく振り、vis-NIR 吸収スペクトルを測定した(SHIMADZU

UV3600, 600 ~ 1500 nm, per 0.5 nm)。15 分間隔でスペクトル測定を行い、スペクトルの変化が確認されなくなったら再度アルキルアミン溶液を加え、再び vis-NIR スペクトル測定を行う操作を繰り返した。

【結果】

図 1 は $\text{La}@\text{C}_{82}$ に対して(a)PA、(b)TEA を加え、vis-NIR 吸収スペクトルを測定した結果である。スペクトルは、中性の $\text{La}@\text{C}_{82}$ に由来する 1000 nm のピークが減少すると共にアニオンに由来する 932 nm 付近のピークが増大していることから、アルキルアミン量の増大により還元反応が進行していく様子が確認された。また、PA においては TEA の濃度は 1/10 スケールであるにもかかわらず、同様のスペクトル変化が確認されていることから PA の反応性は TEA に比して高いことが示唆される。また、DEA や DPA は PA と同様の濃度スケールで、TPA は TEA と同様の濃度スケールで進行しており、第三級アミンは第一級、第二級アミンに比べ多くのアミンを要することが明らかとなった。今回の実験で用いたアルキルアミンの酸化還元電位(表 1)とアルキルアミンの反応性に関連性が見られないことから、反応性は立体障害性による影響が大きいと考えられる。また 967 nm 付近に等吸収点を確認されていることから、反応進行中に測定した領域に吸収を持つ不純物や中間体などを経由しないことが予想される。一方、還元反応が進行するには EMF 1 分子に対して過剰量のアミンが必要であり、EMF と多数のアミンによる接触電荷移動のような平衡反応で進行していると考えられる。

以上の結果から、EMF の化学的還元反応の過程に関し、過剰量のアルキルアミンとの平衡反応により EMF の還元が進行し、反応はアミンとの立体障害による影響を受けることが明らかとなった。

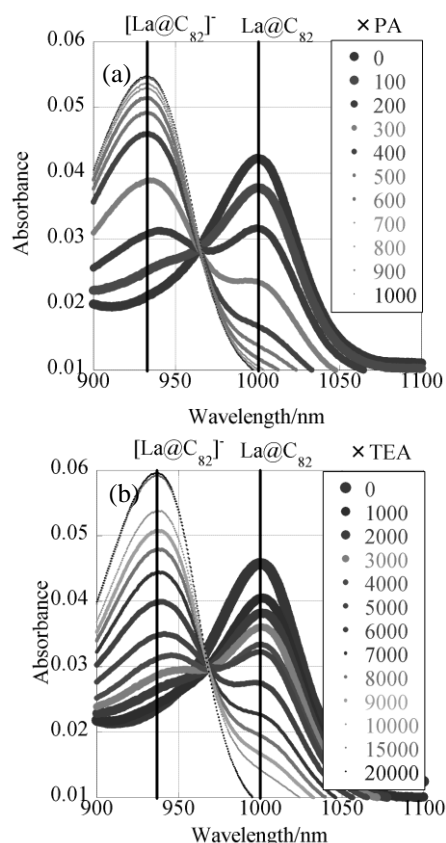


図 1 $\text{La}@\text{C}_{82}$ に(a)PA、(b)TEA を加えた vis-NIR スペクトル

表 1 $\text{La}@\text{C}_{82}$ の反応性とアルキルアミンの酸化還元電位 (vs. 標準水素電極)^[4]

	Reactivity (vs EMF)	V (vs SHE)
PA	1	1.62
DPA	2	1.119
DEA	3	2.434
TEA	4	0.859
TPA	5	0.839

[1] K. Akiyama, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 9762 (2012).

[2] Z. Wang, *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **116**, 25563 (2012).

[3] T. Kodama, *et al.*, *Chem. Lett.* **34**, 464 (2005).

[4] Charles K. Mann and Karen K. Barnes.(1970) *Electrochemical reactions in nonaqueous systems*. New York: M. Dekker.

目次	1
1.序論	4
1.1. フラーレンの発見	4
1.2. 金属内包フラーレンの発見と構造の決定	6
1.3. 金属内包フラーレンの物性	8
1.4. 金属内包フラーレンの利用	11
1.4.1. 有機薄膜太陽電池への利用	11
1.4.2. MRI 造影剤への利用	12
1.4.3. 核化学への利用	12
1.5. 金属内包フラーレンの合成法	14
1.5.1. 高温レーザー蒸発法	14
1.5.2. アーク放電法	14
1.5.3. イオンインプランテーション	15
1.5.4. 反跳効果を利用した方法	15
1.6. 金属内包フラーレンの分離法	17
1.6.1. 高速液体クロマトグラフィー(HPLC)による分離	17
1.6.2. 金属内包フラーレンの酸化を利用した分離	19
1.6.3. 金属内包フラーレンの還元を利用した分離	21
1.7. 研究目的	23
2.電子ドナー性物質を溶媒とした溶液中における金属フ ラーレン $\text{La}@\text{C}_{82}$ の化学的還元	24
2.1. 背景・目的	24
2.2. 操作	24

2.2.1. La 内包フラーレンの作成	24
2.2.2. 電子ドナー性物質への溶解	25
2.3. 結果	27
2.4. 考察	30
3. アルキルアミンによる La@C_{82} の化学的還元	32
3.1. 背景・目的	32
3.2. 溶媒検討	33
3.3. アルキルアミンによる La@C_{82} の還元	35
3.3.1. 操作	35
3.3.2. 結果	37
3.3.3. 考察	38
3.4. 第一級、第二級アミンによる La@C_{82} 還元過程の追跡	39
3.4.1. 結果	39
3.4.2. 考察	40
3.5. アルキルアミン当量に対する吸光度変化の比較	41
3.6. 時間経過による還元反応の進行	45
3.6.1. 背景・目的	45
3.6.2. 操作	45
3.6.3. 結果	46
3.6.4. 考察	48
3.7. カウンターカチオン存在下における La@C_{82} アニオンの安定化	50
3.7.1. 背景	50

3.7.2. 操作	50
3.7.3. 結果	51
3.7.4. 考察	52
4. ランタノイド金属内包フラーレンにおける化学的還元 反応の比較	53
4.1. 目的	53
4.2. 操作	53
4.2.1. 内包フラーレンの作成	53
4.2.2. 吸収スペクトル測定	53
4.3. 結果	54
4.4. 考察	56
5. 総括・今後の予定	58
6. 参考文献	60
7. 謝辞	65

1. 序論

1.1. C₆₀ フラーレンの発見と構造の決定

1984 年、魔法数クラスターの安定性に関する実験、理論に基づき、エクソン社の Cox と Kaldor の研究グループは炭素クラスターの研究を行い、レーザー蒸発クラスター分視子線・飛行時間質量分析装置を用いて、初めて C_n(n=120 程度まで)の炭素クラスターを観測した^[1]。この実験では C₆₀ のピークがわずかに強く観測されたが、彼らの論文では全く触れられなかった。しかし 1985 年、Sussex 大学の Kroto と Rice 大学の Smalley、Curl らは高温レーザー蒸発法による炭素クラスターの合成に関する研究を行い、C₆₀ に相当する質量ピークがスペクトル上に非常に強く観測されることを見出した^[2]。そして炭素クラスターの魔法数であることに気づき、その特異性を説明することが出来る重要な仮説である C₆₀ のサッカーボール構造仮説に辿り着いた。サッカーボールは 60 個の頂点と I_h 対称を持つ切頭二十面体構造をしており、C₆₀ が特異的な安定性を持つのはこれと同様の構造を持つためだと彼らは考えた^[2]。

1990 年、Kroto らの研究グループ^[3]によって C₆₀ の ¹³C 核磁気共鳴(NMR)測定が行われ、その結果、142 ppm 付近にただ 1 本の NMR 信号が観測された。この結果は C₆₀ 分子を構成する炭素原子全てが等価であることを示しており、C₆₀ が I_h 対称であることを示していた。

C₆₀ 分子は結晶中で高速回転しており、分子構造が平均化される為

[4]、個々の原子位置を決定することは出来ない。Hawkins らは C_{60} のオスミウム誘導体 $C_{60}(OsO_4)$ を合成し、オスミウム置換基によって互いの分子回転を止めることで単結晶 X 線構造解析を行った[5]。この結果から、オスミウム置換基が付加している炭素原子以外は、全て六員環と五員環のサッカーボール型構造を持っていることが明らかとなった。

その他、 C_{60} 結晶を 5 K まで冷却して分子回転を止めた上で中性子回折による構造解析や、二つの BEDT-TTF という分子によるピンセットで分子の回転を止めることによる X 線構造解析などからも C_{60} のサッカーボール型構造が証明されている[6,7]。

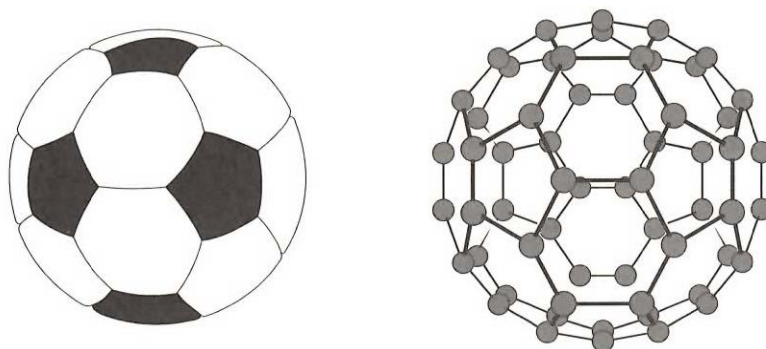


図 1.1. サッカーボールと C_{60} フラーレン

C_{60} はアメリカの建築家 Richard Buckminster Fuller が建てた geodesic dome という建造物と類似した構造を持つことから、「Buckminsterfullerene」あるいは「Buckyball」と呼ばれるようになった。また「fullerene」は、12 個の五員環と 2 個以上の六員環からなる、 C_{20} 以上のサイズの球殻状に閉じた炭素分子の総称となっ

た。生成・単離が確認された最小のものは C_{60} であり、これより大きい炭素数の生成・単離されているフラーレンは五員環が隣接しない IPR 則を満たしている。

本論文では、後述の金属内包フラーレンと区別するため、内部が空洞のこれら一般的なフラーレンを空フラーレンと呼ぶ。

1.2. 金属内包フラーレンの発見と構造の決定

C_{60} の内部には sp^2 炭素の π 電子雲の広がりを考慮すると直径 0.4 nm 程度の球状の空間が存在する。この空間は完全な真空となっているため、原子を内包できると考えられた。1985 年、Smalley らはフェロセンとの類似性から鉄を内包した C_{60} を生成できないかと考え、グラファイト棒の表面に塩化第二鉄をコートした試料を用いて、レーザー蒸発クラスター分子線質量分析を行ったが、成功しなかった。他方、Heath は La_2O_3 を用いた同様の手法で LaC_{2n} ($44 \leq 2n \leq 80$) の生成、観測に成功した^[8]。彼らはその後更に、 LaC_{74} 及び LaC_{82} の質量スペクトルの観測にも成功した^[9]。しかし、これらの結果では La 原子が空フラーレンの外側に接している可能性も否定できず、金属原子の内包性について多くの議論がされたが、どれも決定的な結論には至らなかった。

その後、マクロスコピック量の内包フラーレン生成を目指し、Amalley らは La_2O_3 とグラファイトを固めて高温で炭素化、熱処理したものを、Ar ガスフロー下にて蒸発部分近郊を 1200 °C にしてレーザー蒸発させる手法を取った。その結果得られた生成物の中で安定なものは、空の状態ではほとんど生成しない C_{82} に内包されたものであ

った^[8]。

この研究が引き金となり、様々な研究が脚光を浴びたが、内包性の決定的な結論には至らなかった。しかし 1995 年、名古屋大学と三重大大学の研究グループは単離・精製した $Y@C_{82}$ (@:その前の原子、分子がフラーレンに内包されている意味)のシンクロトロン X 線構造解析を行い、Y 原子の内包構造を初めて明らかにした (図 1.2)。最大エントロピー法により得られた $Y@C_{82}$ の電子密度分布では、炭素ケージ付近に Y 原子に由来する高い電子密度の部分が観測されており、Y 原子が C_{82} に内包されていることが分かる^[10]。

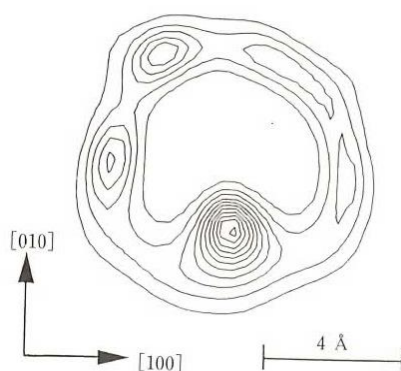


図 1.2. $Y@C_{82}$ の全電子密度分布^[10]

等高線が密になっている部分は高い電子密度を示しており、この位置に Y 原子が存在する。

これまでに様々な原子や分子が内包されることが確認されており、 $M@C_{2n}$ の形状で主に 2~4 族の金属原子を内包したフラーレンや、2 つ以上の金属を内包した $M_2@C_{2n}$ や $M_3@C_{2n}$ 、また Sc_3N や Sc_4O_2 等の 2 種類以上の原子やクラスターを内包したもの、更に希ガス原子といった非金属原子の内包も確認されている。

1.3. 金属内包フラーレンの物性

金属原子等を内包することにより、フラーレンの電子状態などの物性に変化することが明らかとなっている。IBM (Almanden) のグループは La@C_{82} の ESR スペクトルを初めて観測し、超微細結合定数 (1.25 Gauss) から La 原子の酸化状態が 3 価である事を示した^[11]。金属内包フラーレンの電子状態はサイクリックボルタンメトリー (CV) を用いても調べられている。分子科学研究所と東京都立大学の共同研究グループは La@C_{82} の酸化還元電位を測定し、通常の C_{60} や C_{70} などの空のフラーレンと比較して、 La@C_{82} は次の様な特徴的な酸化還元電位を持っている事が分かった^[12]。

① La@C_{82} はフェロセンと同程度の可逆的な酸化電位を持ち、優れた電子供与体である。

② La@C_{82} の C_{82} ケージの電荷は -3 であるが、CV では可逆的な 5 つの還元波が観測され、第一還元電位は C_{84} までの空フラーレンのそれよりプラス側にある、つまり C_{84} 以下のフラーレンに比べ La@C_{82} は比較的強い電子受容体でもある。

③ 第一酸化還元電位と第一還元電位の差が 500 mV 以下と非常に近い (C_{60} では 2300mV 程度)。

La@C_{82} は C_{82} ケージ上に開殻電子構造を持っており、電子を 1 個授受することで閉殻構造を取るため、電子供与性、電子受容性どちらにも優れていると考えられる^[13]。

表 1.2. 各種フラーレン、金属内包フラーレンの酸化還元電位

Redox potential vs SHE						
Fullerenes	ox-II	ox-I	red-I	red-II	red-III	red-IV
C ₆₀		1.834	-0.496	-0.876	-1.326	-1.786
C ₇₀		1.814	-0.466	-0.856	-1.246	-1.676
C ₈₂		1.344	-0.066	-0.416	-0.956	-1.316
La@C ₈₂	1.694	0.694	0.204	-0.746	-0.906	-1.636
Ce@C ₈₂	1.704	0.704	0.214	-0.786	-0.906	-1.626
Gd@C ₈₂	1.704	0.714	0.234	-0.756	-1.596	

その後の研究により、La@C₈₂ と非常に類似した電子構造をもつ Ce@C₈₂、Gd@C₈₂ などの金属内包フラーレンの第一酸化還元電位は La@C₈₂ と類似した値を示すことが分かった(表 1.2^[14-15])。

筑波大学の赤阪らはバルク電解によってマクロ量の La@C₈₂ カチオン及びアニオンを生成し、それぞれの可視近赤外吸光スペクトルを測定した。La@C₈₂ のアニオンは中性と比較して安定であり、彼らは La@C₈₂ アニオンの ¹³C 核磁気共鳴測定を行うことでこのフラーレンのケージが C_{2v} 対称性を持つことを明らかにした^[13]。

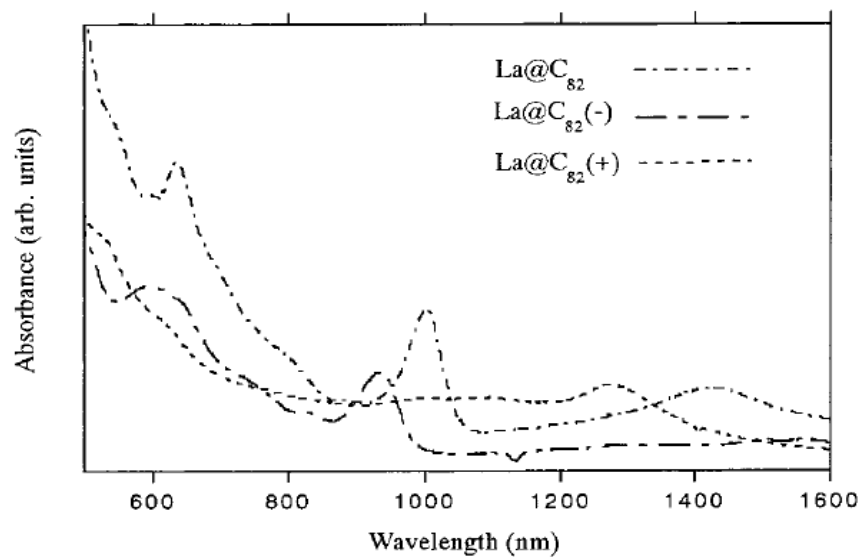


図 1.3. La@C_{82} (中性、アニオン、カチオン)の可視近赤外吸光スペクトル(溶媒：o-ジクロロベンゼン)^[13]

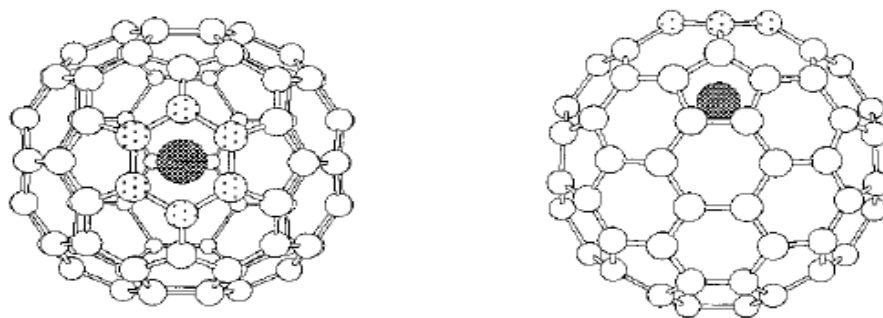


図 1.4. BLYP 計算による最適化から求めた $\text{La@C}_{82}(\text{C}_{2v})$ の構造^[13]

1.4. 金属内包フラーレンの利用

金属内包フラーレンの電子物性や構造特性を利用し、電子デバイスやドラッグデリバリー等の様々な分野への応用が期待されている。

1.4.1. 有機薄膜太陽電池への利用

フラーレンの優れた電子受容性に着目し、有機薄膜太陽電池の光起電部位として利用しようという研究が進められている。最も代表的なものとして、 C_{60} にエステルを付加することで有機溶媒への溶解性を向上させた [6,6]-phenyl- C_{61} -butyric acid methyl ester (PCBM) が挙げられる^[16]。

金属内包フラーレンは可視光領域に空フラーレンよりも大きな吸光係数を持つ (表 1.3)^[17,18]。光起電素材にとって光の吸収は重要であり、Ross らは C_{60} の代わりに金属内包フラーレンを用いることで有機薄膜太陽電池の機能向上を目指した^[19]。 $Lu_3N@C_{80}$ -PCBH を用いて作成した有機薄膜太陽電池は、PCBM を用いて作成したものと比較して 1.24 倍のエネルギー変換効率を示したことが報告されている。

表 1.3. C_{60} と金属内包フラーレンの可視光領域における吸光係数

	$\epsilon \times 10^3$ (L/(mol \times	λ (nm)	$\epsilon \times 10^3$ (L/(mol \times cm))	λ (nm)
C_{60}	0.8	539	0.7	598
La@ C_{82}	9.5 \pm 1.6	634		
Ce@ C_{82}	9.8 \pm 0.7	634		
Gd@ C_{82}	9.0 \pm 0.3	631		

1.4.2. MRI 造影剤への利用

フラーレン中に内包された原子は、外部環境から隔離されているため遊離の心配がなく、さらにフラーレンケージに化学修飾を施す事が出来るため、内包原子本体の性質を損ねることなく能力を付加することが可能である^[4,17-24]。

現在、MRI 造影剤として Gd を用いて MRI 信号を増大させているが、Gd イオンの毒性が強いため錯化力の強い Diethylene Triamine Pentaacetic Acid(DTPA)などのキレート錯体として体内へ投与している。このキレートをフラーレンに置き換えることで、Gd イオンの遊離がまったく懸念されない MRI 造影剤が得られ、実際合成された Gd フラーレンの水酸基付加体である Gd フラーレノールは従来に比べ 20~30 倍の造影効果を得られることが報告された^[22]。スピン状態の測定から、フラーレンケージに内包されている Gd^{3+} の持つ 7 つの f 軌道電子は全て不対電子として存在していることが明らかとなった。

1.4.3. 核医学への利用

がん細胞周辺では低分子より大きな分子のほうが蓄積しやすいという特性がある^[23]。堀口らは、放射化した $Gd@C_{82}$ を数個~10 個程度のクラスター化させ、ポリ(エチレングリコール)-ブロック-ポリ(2-(N,N-ジメチルアミノ)エチルメタクリレート)(PEG-b-PAMA)を付加させることで水溶性とし、がん細胞の近くまで到達させ放射線で攻撃するという中性子捕捉療法への適用の可能性を報告した^[23]。必要最小限の放射性物質しか使わず、内包原子の遊離の危険も極めて小さい新たな放射線治療薬として、金属内包フラーレンの今後の更

なる利用が期待される。

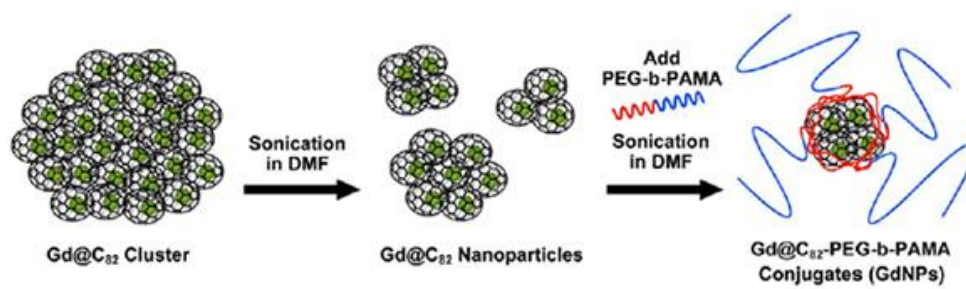


図 1.5. Gd@C₈₂ ナノ粒子の生成

1.5. 金属内包フラーレンの合成法

現在までに、金属内包フラーレンの合成法は複数報告されており、内包フラーレンの大量合成に向けた更なる研究が進められている。

1.5.1. 高温レーザー蒸発法

Smalley らにより、金属内包フラーレンが初めてマクロスコピックに生成された方法として知られている。金属酸化物とグラファイト粉末をピッチで固め高温で前処理したものを試料とし、電気炉内の石英管内部で 1200 °C に加熱した希ガスを流しながらレーザー照射する。これにより、電気炉の出口付近の冷えた石英管の内壁にフラーレンを含んだ煤が付着する。一般に金属内包フラーレンの生成効率が非常に高い方法であるが、グラム量の原料煤を得るのにはかなりの時間がかかる。

1.5.2. アーク放電法

金属溶接等に用いられるアーク放電を炭素の蒸発に利用した方法。一般的に低圧希ガス中で行う。金属と炭素を任意の割合で混合した炭素棒を陽極として、アーク放電を行うことで金属内包フラーレン及び大量の空フラーレンが得られる。 La@C_{82} の生成効率はランタンと炭素の原子数比が 100 前後のときに最も高くなるという報告がある^[24]。

本研究におけるフラーレンの合成は全てこの方法で行っている。

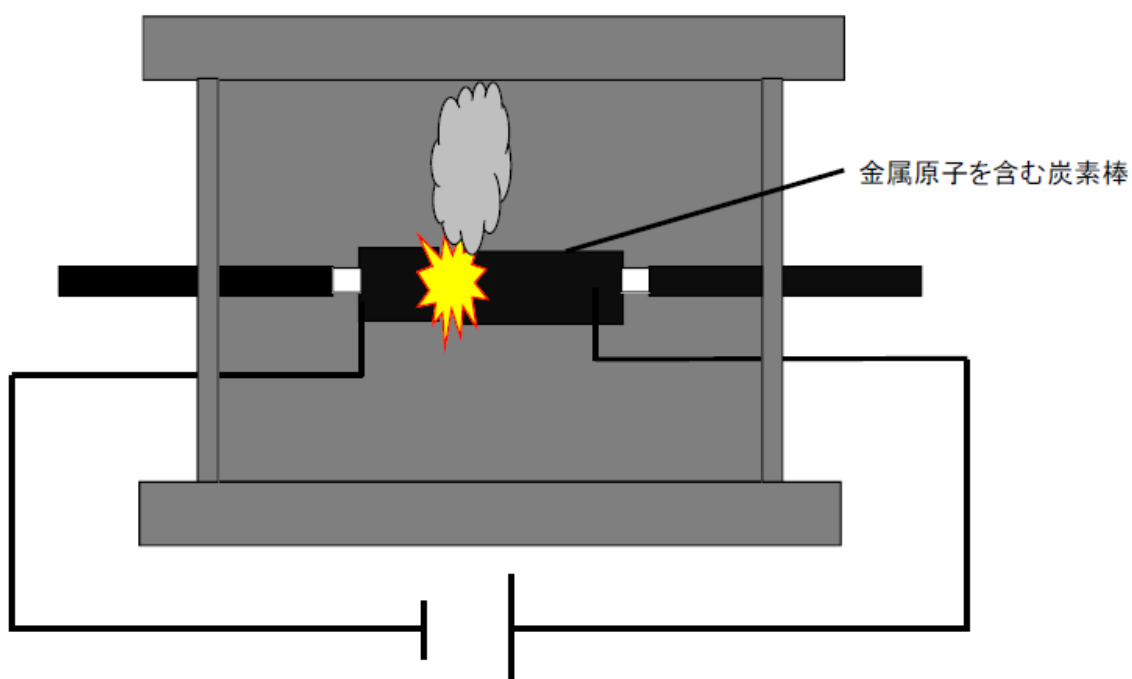


図 1.6. アーク放電の簡易図

1.5.3. イオンインプランテーション

あらかじめ合成した C_{60} 等の空フラーレンに対して Li^+ 等のイオンビームを衝突させることで $(Li@C_{60})^+$ が生成する。この手法による Na イオンを内包したフラーレンの合成も報告されている^[25]。

Li イオンビームの代わりに Li イオンプラズマを用いることで生成効率を向上させた方法も開発されている(プラズマシャワー法)。

1.5.4. 反跳効果を利用した方法

(p, n) 反応や $(\gamma, \alpha n)$ 反応等の核反応における反跳効果を利用して内包フラーレンを得ることも出来る^[26]。イオンインプランテーシ

ヨンと同様にあらかじめ合成した空フラーレンを用意し、反跳効果で加速した原子が衝突することで原子が内包される。この方法では、 ^7Be 等の小さな原子だけでなく、 ^{127}Xe や ^{142}Pr 等の大きな原子を内包したフラーレンも合成されている。

1.6. 金属内包フラーレンの分離法

2015 年現在最も一般的な金属内包フラーレン合成法であるアーキ放電法において、 La@C_{82} の生成量は 0.1 % 程度である。また、その他の合成法を用いて得られた金属内包フラーレンも、多くの空フラーレンと混在した形で得られる。そのため、金属内包フラーレンを精製するには少量の金属内包フラーレンを、多量に存在する C_{60} 、 C_{70} 、およびそれ以上の高次フラーレンから分離する必要がある。これまでに、空のフラーレンと金属内包フラーレンの分離法について様々な報告がなされてきた。

1.6.1. 高速液体クロマトグラフィー(HPLC)による分離

最も主要な分離法。有機化学において一般的に用いられるオープンカラムクロマトグラフィー同様、溶質と固定相との間の相互作用の差を利用して分離するが、固定相がステンレス管に充填されており、高性能ポンプで移動相を圧送する点で異なる。

1991 年、菊地らはベンゼンを移動相に用いたフラーレンの HPLC 分離を報告し^[27]、更に翌年には二硫化炭素を移動相、ポリスチレンカラムを固定相として HPLC の自動リサイクルを 30 回程度行うことにより C_{96} までの高次フラーレンの分離精製を達成した^[28]。ベンゼンあるいは二硫化炭素はフラーレンの溶解度が大きい溶媒であり、これらを用いた分離法の開発は、フラーレン、特に生成量の少ないフラーレンの分離精製に非常に重要な役割を果たした。

現在では、フラーレンの分離を目的とした HPLC の固定相が複数開発されている。中でもピレニルエチル(PYE)^[29]、ピレニルプロピ

ル(PYP または Buckyprep と呼ばれる)、ペンタブロモベンジル(PBB)^[30]を固定相としたカラムはフラーレンに対して良溶媒であるトルエンやクロロベンゼンを展開液として用いても高次フラーレンや金属内包フラーレンを保持・分離することが可能である。これらの固定相は全て芳香族環を固定相の結合相として持っており、分離機構の詳細は明らかではないが、フラーレンと結合相の π - π 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。そのため異なる原子を内包した金属フラーレンであっても、内包金属の酸化数及びフラーレンケージの対称性が等しい場合は極めて類似した溶出挙動を示すことが知られている^[31,32]。

HPLC を用いたフラーレン分離法の発展によって金属内包フラーレンの精製に要する時間は短くなった。しかし、溶解度の問題から一度にまとまった量のフラーレンを HPLC で分離することは困難であり、また、移動相として大量の溶媒を消費するなど、時間的、金銭的成本が高い分離手法であることから金属内包フラーレン精製法の更なるコストダウンが求められている。

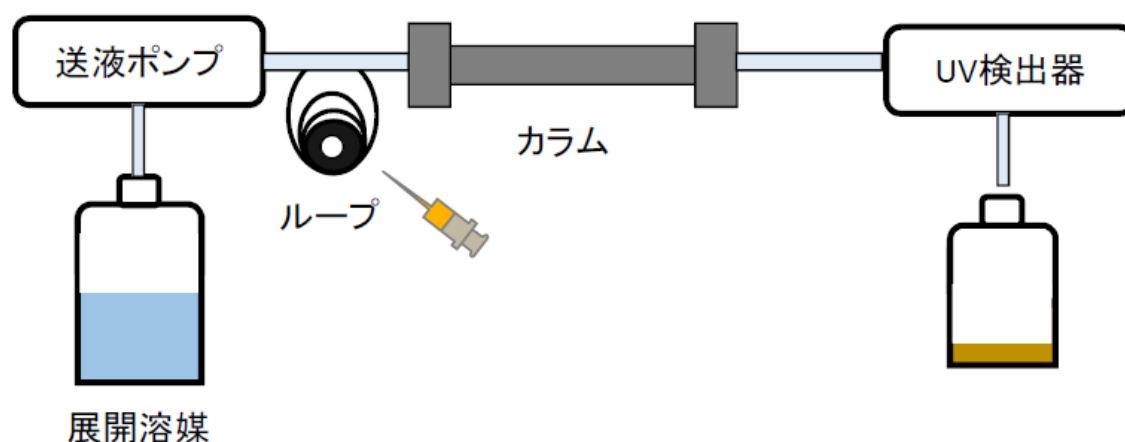


図 1.7. HPLC の簡易図

1.6.2. 金属内包フラーレンの酸化を利用した分離

金属ハロゲン化物をルイス酸として用い、金属内包フラーレンを酸化させることで分離する手法も報告されている。2009 年、Stevenson らは AlCl_3 や FeCl_3 を用いることで $\text{Sc}_3\text{N@C}_{80}$ や $\text{Sc}_4\text{O}_2\text{@C}_{80}$ といった金属窒化物内包フラーレンや金属酸化物内包フラーレンを分離出来ることを発見した^[33]。

2012 年には首都大学東京の秋山らによって、 AlCl_3 や FeCl_3 を用いた分離法は La@C_{82} 、 Ce@C_{82} 、 Eu@C_{82} 等の分離にも適用出来ることが示された^[34]。彼らは更に、ルイス酸として TiCl_4 を用いることで非常に高い回収率で金属内包フラーレンを分離出来ることを明らかにした^[35]。 TiCl_4 による分離の概略を図 1.8 に示した。

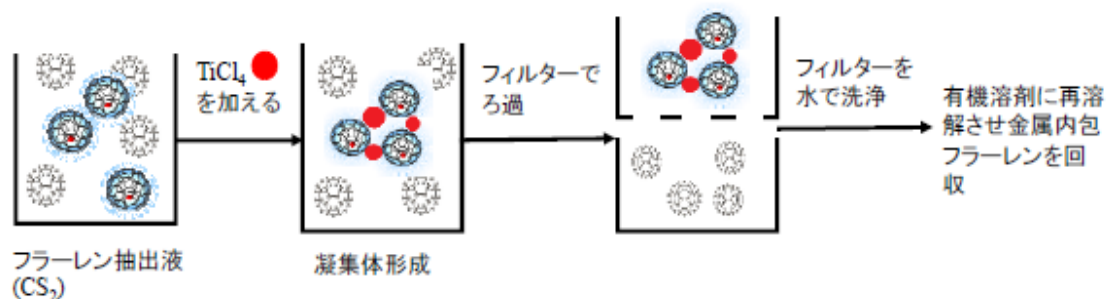


図 1.8. TiCl_4 を用いた金属内包フラーレン分離法のスキーム

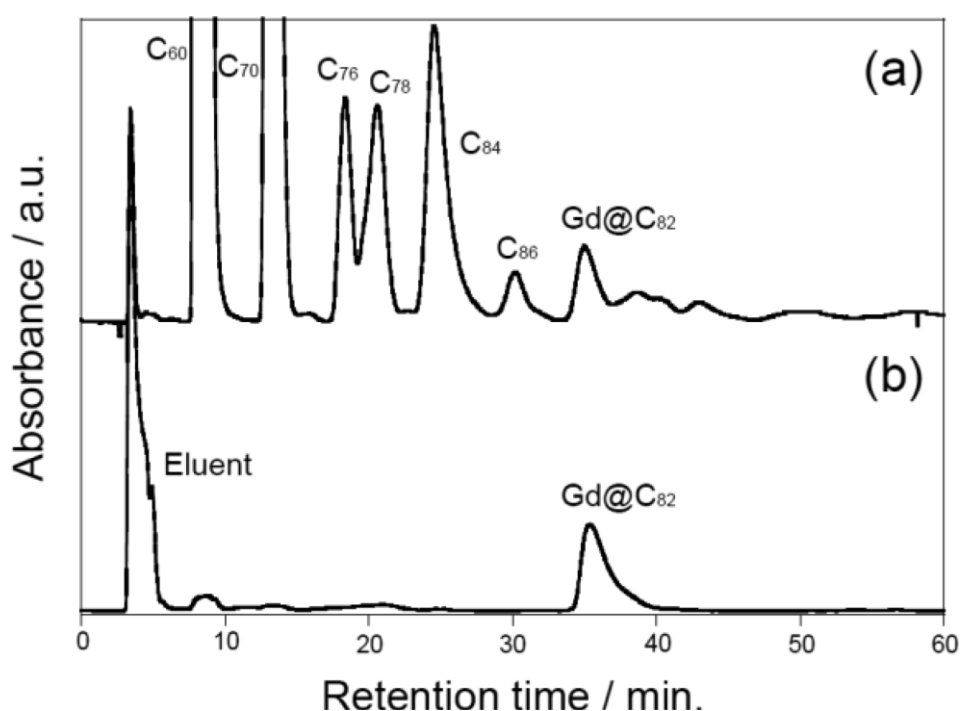


図 1.9. TiCl_4 を用いた分離前後の HPLC クロマトグラム

(a)分離前の粗抽出物、(b)分離後のフィルター残渣成分の

クロマトグラム^[35]

図 1.9.が示すように、この分離法を用いることでフラーレン粗抽出物中のほぼ全ての空フラーレンを短時間で除去し、金属内包フラーレンを選択的に回収することが出来る。

この分離法を HPLC の前処理とすることで、HPLC のみで金属内包フラーレンを精製した場合と比べて、数十分の一の時間および費用で M@C_{82} 等の金属内包フラーレンを精製することが可能になった。

1.6.3 金属内包フラーレンの還元を利用した分離

筑波大学の土屋らは電気化学的手法を用いて、 La@C_{82} と $\text{La}_2\text{@C}_{80}$ を選択的に還元することによる分離法を報告した^[36]。通常、フラーレンはトルエンや二硫化炭素等の非極性溶媒に良く溶解する。しかし、還元されて電子過剰となることで極性溶媒への溶解性も示すようになる。前述したように、 C_{60} や C_{70} 等の主要な空フラーレンと La@C_{82} 等の金属内包フラーレンとでは還元電位に大きな差がある。この性質を活用し、一部のフラーレンのみを選択的に還元すれば、他の還元されていないフラーレンとの間で極性溶媒に対する溶解度に差が生まれ、それらの分離が可能となる。

土屋らが行った具体的な分離手順は以下の通りだった。

①空フラーレンと金属内包フラーレンが混在したフラーレン粗抽出物の *o*-ジクロロベンゼン溶液に対して、支持電解質として $\text{n-Bu}_4\text{NClO}_4$ $3.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ を加え、電気化学装置を用いて 0.00 V vs SCE の電圧を印加することで金属内包フラーレンを選択的に還元する。

②これを蒸発・乾固した後、アセトン/ CS_2 (=4:1)混合溶媒に溶解させる。この時、アニオン化した金属内包フラーレンのみが溶解するため、空フラーレンからの分離がなされる。

③この溶液にジクロロ酢酸を加えることで金属内包フラーレンを中性化し、 CS_2 で回収する。

この手法は HPLC と比べて一度に大量のフラーレン粗抽出物を処理することが出来、短時間で空フラーレンの大部分を取り除くことが可能である。こうして金属内包フラーレンを濃縮することが出来

るため、少ない回数の HPLC 展開で金属内包フラーレンを精製することが可能となった。この手法により、HPLC 分離のみで 1 週間かかる量のフラーレンを、僅か 1 日で得ることが出来たと報告されている。

また、電氣的還元代わりに化学的還元を用いた金属内包フラーレン分離も報告されている。

Ding らは *N,N*-ジメチルホルムアミド(DMF)^[37]を、兒玉らはトリエチルアミン(TEA)とアセトンの混合溶媒(体積比 1:3)^[38]をそれぞれ用いて、アーク放電後のフラーレンを含む煤から金属内包フラーレンを選択的に抽出した。土屋らも DMF を用いて同様の実験を行い、前述した電気化学装置を用いた分離実験との比較から DMF によって金属内包フラーレンが還元されていることを明らかにした^[39]。その他にもピリジンやテトラヒドロフランを用いた金属内包フラーレンの選択的な抽出が報告されている^[39,40]。

1.7 本研究での目的

酸化、還元による金属内包フラーレンの分離を比較すると、酸化法はそのメカニズムは明らかになっているものの、凝集体を生成し分離するという原理のため、一定量以上の金属内包フラーレンの分離に適応している。一方で還元法においては、還元反応のメカニズムが明らかになっていないものの凝集体などを経由しないため、酸化法とは逆に極微量の金属内包フラーレンの分離にも適していると予想される。

本研究では、金属内包フラーレンの化学的還元を用いた分離法に対して更なる知見を得ることを目的として、アルキルアミンによる還元機構の解明を試みた。

2.電子ドナー性物質を溶媒とした溶液中における金属フラーレン La@C_{82} の化学的還元

2.1. 背景・目的

1.6.3 節に示した還元を用いた金属内包フラーレン分離法において、以下のことが明らかとされている。

①DMF、TEA など電子ドナーにより還元される。

②還元された金属内包フラーレンは極性溶媒に溶解する。

1.6.2 節に示した酸化を用いた分離については、メカニズムが比較的明らかになっている一方、これらの分離法においては還元反応のメカニズムがほとんど明らかになっていない。

図 1.3 に示したように、UV-vis-NIR 測定におけるスペクトル形状から金属内包フラーレンの状態を観測する事ができる。

本章では、電子ドナー物質としてアルキルアミン、アミドを溶媒として用いた場合、金属フラーレン La@C_{82} の化学的還元がどのように進行するかの知見を得るため、各種溶媒における UV-vis-NIR 吸収スペクトルの変化から金属内包フラーレンの状態を追跡した。

2.2. 実験操作

2.2.1. La 内包フラーレンの作成

La@C_{82} などの La 内包フラーレンを含む煤は、 La_2O_3 とグラファイト粉末を原子数比 $\text{La}:\text{C}=1:100$ で混合させた炭素棒を陽極として用いたアーク放電法によって合成した。アーク放電は He 雰囲気、圧力

53 kPa、直流 70 A の条件で行った。これによって生成した煤から、TCB を用いて一晚加熱還流することによりフラーレン類を抽出した。このフラーレン粗抽出物をろ過した後、溶液を乾固し、CS₂ に再溶解させ、窒素雰囲気中に置換したグローブボックス内で塩化チタン法^[35]による前処理を行い、大部分の空フラーレンを取り除いた。CS₂ を乾固した後、トルエンに再溶解させ、HPLC 展開(カラム:Buckyprep、移動相:トルエン、流速:3.2 mL/min)を行い La@C₈₂ を分離・精製した。トルエンを乾固させた後、クロロベンゼン(CB)に溶解させ、La@C₈₂-クロロベンゼン溶液とした。La@C₈₂ は以後実験においても同様の手法で生成した。

2.2.2. 電子ドナー性物質への溶解

La@C₈₂ クロロベンゼン溶液及び、対照溶液としてクロロベンゼンを石英セルにそれぞれ 3.5 mL ずつ加え UV-vis-NIR 測定を行い、得られた吸光度およびモル吸光係数($4.4 \times 10^3 \text{ L/mol} \cdot \text{cm}$ 、1000 nm)^[18]から濃度を算出した。その後、クロロベンゼンをエバポレーションにより蒸発させ、*N,N*-ジメチルホルムアミド(DMF)、ジエチルアミン(DEA)、トリエチルアミン:アセトン=1:3 混合溶液(TEA-Acetone)、ピペリジン、アニリン 3.5 mL に溶解させ、各溶媒を対照溶液として UV-vis-NIR 測定を行った。これらの電子ドナー性物質について DMF、TEA-Acetone は分離実験報告のあるものであり、アニリン M@C₆₀ 等の抽出に用いられる溶媒である。また、DEA は TEA と炭素鎖長が同じであること、ピペリジンは TEA と電子供与性の強さを示すドナー数が比較的近い(TEA:55、ピペリジン:51)^[41]ことから選択した。

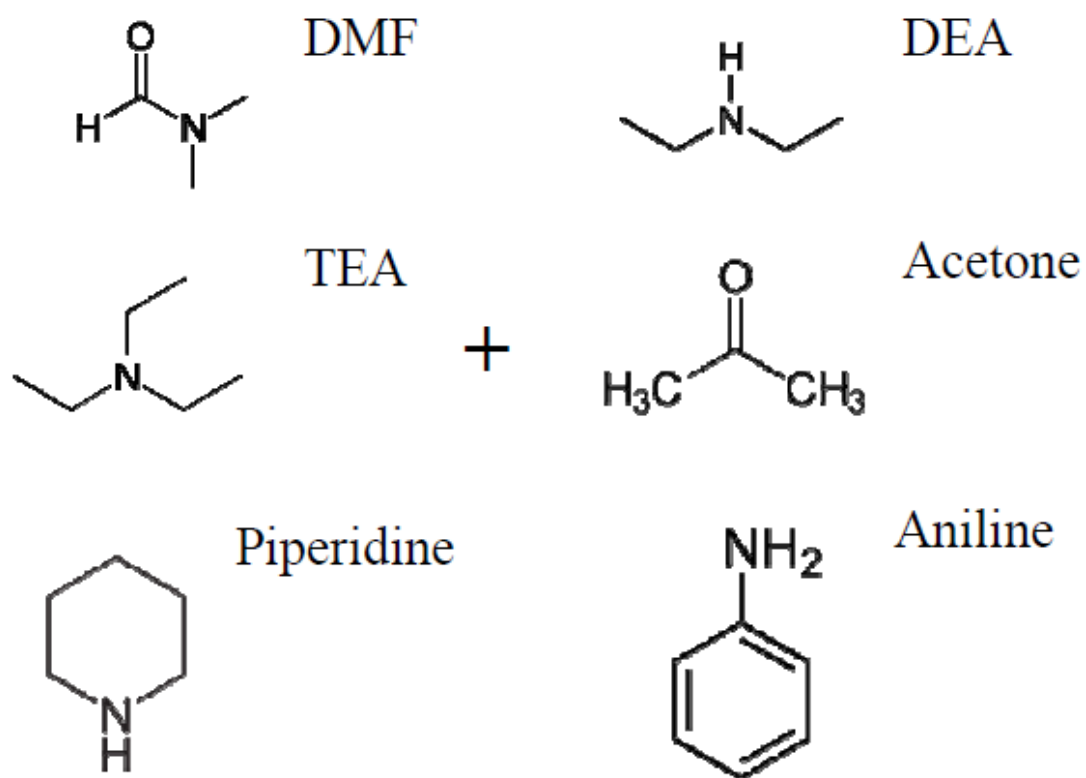
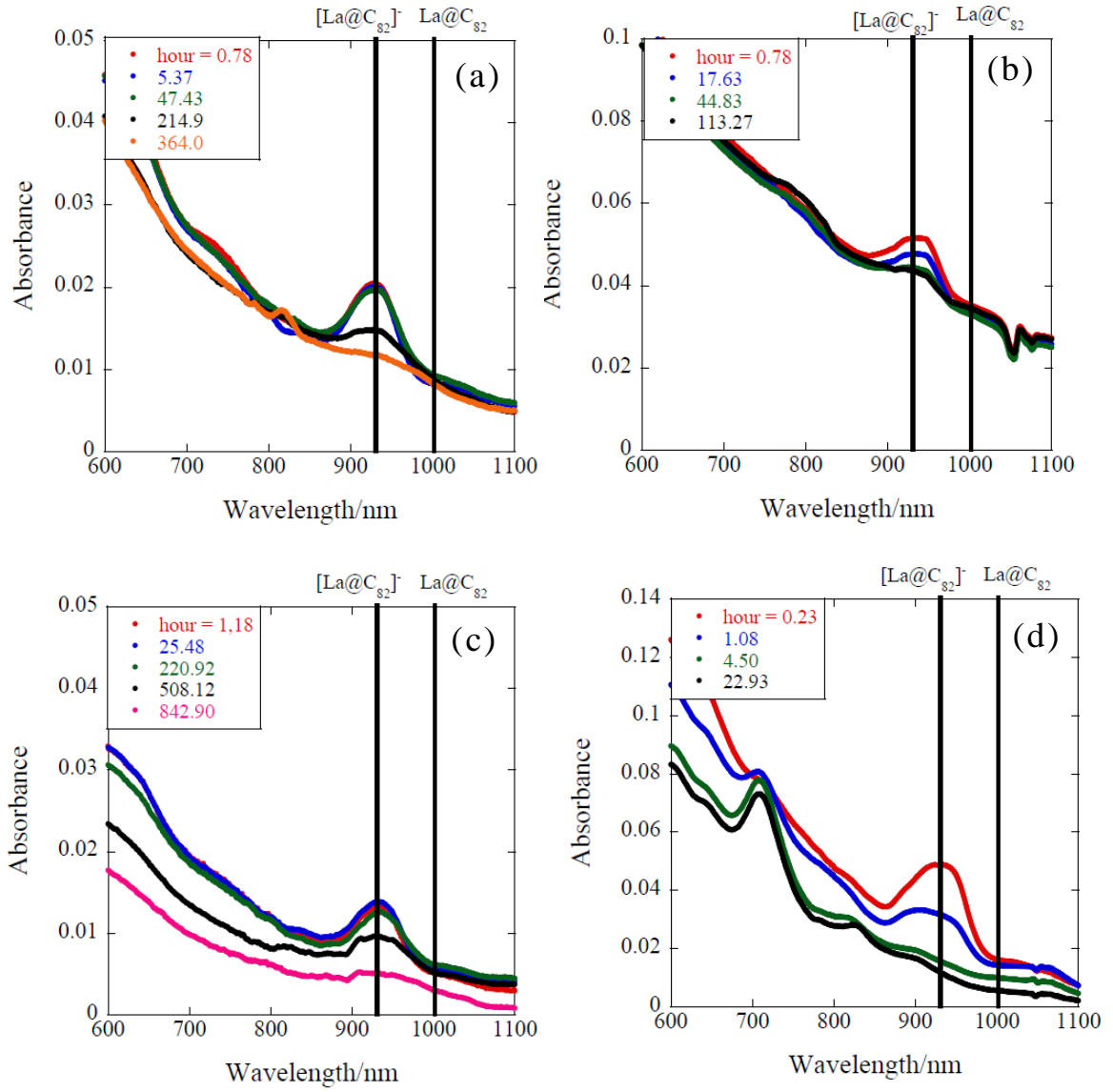


図 2.1 溶媒として使用した各種アミン・アミドの構造

2.3. 結果

以下に各電子ドナー性物質における La@C_{82} の UV-vis-NIR スペクトルの時間変化を示す。



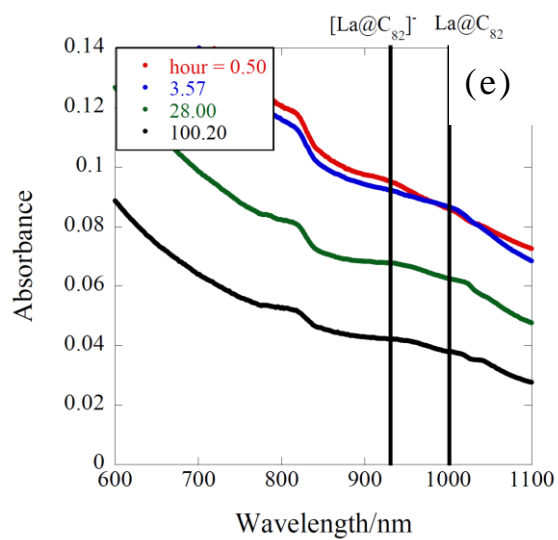


図 2.2 (a)DMF($\text{La@C}_{82} = 3.34 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$)、(b)DEA($6.72 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$)、
(c)TEA-Acetone($3.16 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$)、(d)ピペリジン($1.05 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$)、(e)アニリン($7.83 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$)に溶解させたときの UV-vis-NIR スペクトルの時間変化

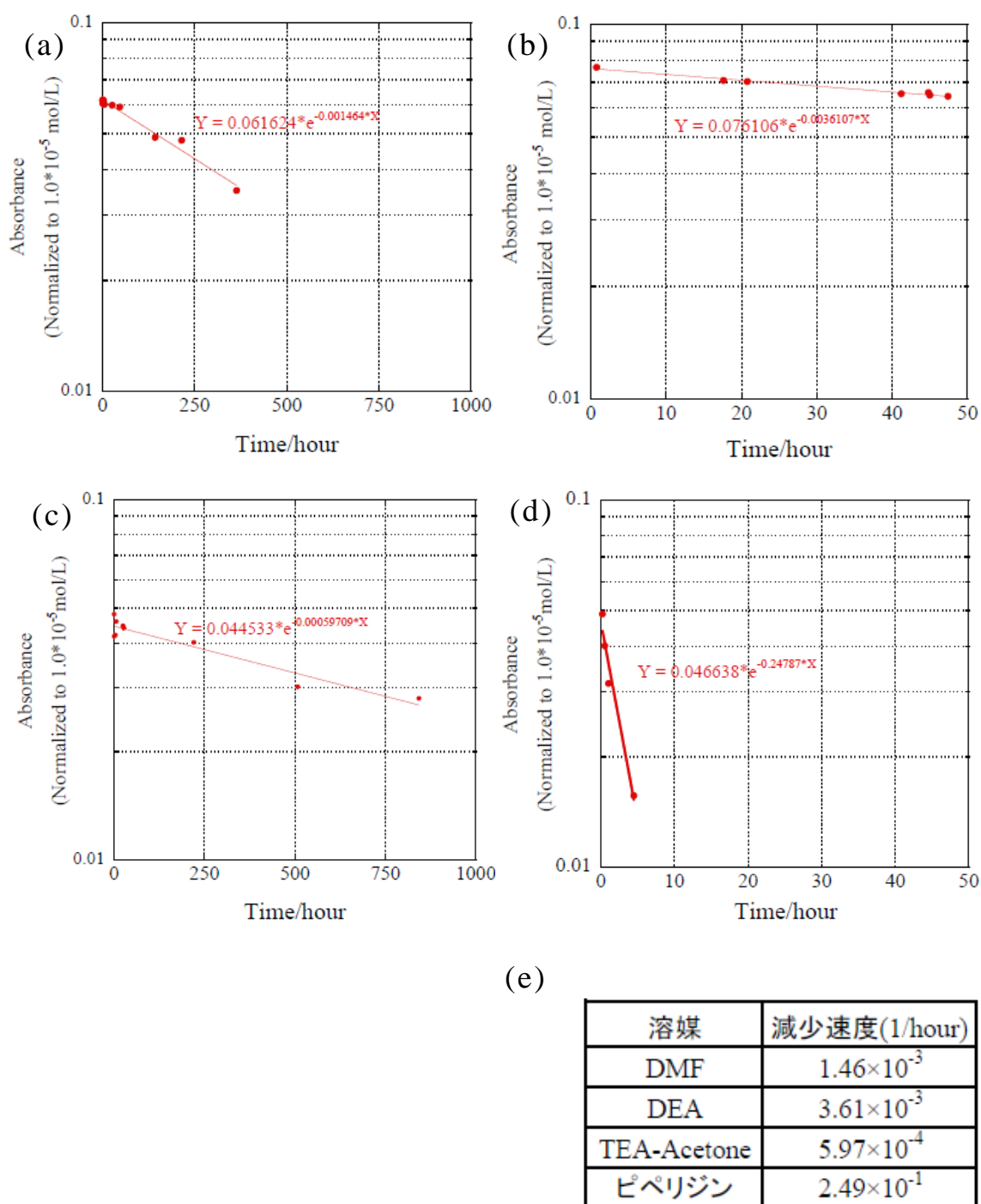


図 2.3 La@C_{82} の濃度を $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ となるように補正したときの (a)DMF、(b)DEA、(c)TEA-Acetone、(d)ピペリジンにおける 932 nm の吸光度変化、(e)各溶媒の 932 nm における吸光度の減少速度

2.4. 考察

各スペクトル中の縦線はそれぞれ $\text{La@C}_{82}(1000\text{ nm})$ 及び、 $[\text{La@C}_{82}]^{\cdot-}(932\text{ nm})$ に特徴的な極大吸収波長の位置を示している^[11]。各電子ドナー性物質におけるスペクトルを比較すると、アニリン以外では測定開始直後から 1000 nm のピークが消失し、代わって 932 nm のピークが見受けられるようになる。一方で、アニリンにおいては測定開始直後においても中性、アニオンに特徴的な極大吸収ピークをいずれも観測できなかった。この結果は、アニリン以外の電子ドナーではアニオンが生成している一方で、アニリンにおいては中性やアニオンの状態ではなく、何らかの化合物を形成して溶液中に存在すると考えられる。

また、全てのスペクトルにおいて、時間経過と共に吸光度が全体的に下がっていること、および 932 nm のピークが減少し、最終的に消失することが確認された。これにより、電子ドナー性物質が金属内包フラーレンに対し過剰に存在すると、アニオンを出発物質とした逐次的反応が起こることが示唆された。

図 2.3 で示した 932 nm におけるピーク強度の減少速度を比較すると、混合溶液でありアミンの量の少ない TEA-Acetone が最も遅く、次いで DMF、DEA、ピペリジンの順となった。ここから、アミンとアミドでの金属内包フラーレンへの反応性はアミンの方が高いことが予想された。また、ピペリジンにおいては 932 nm のピーク強度の減少と共に 700 nm 付近に新たなピークが確認された。

以上の結果から、中性、アニオンいずれの吸収も確認できなかったアニリン、そしてピークの発生により新たな化合物を生成したピ

ペリジン(環状アミン)は、還元機構を測定するにあたり適さないことが判明した。また、いずれの電子ドナー性物質を溶媒として用いても、 La@C_{82} が溶解すると直ちに還元反応が進行し、反応の進行を追跡するためには金属内包フラーレンに対して過剰であることが示唆されることから、詳細な反応機構を調べるにあたってはアミンの量を減らす必要があると考えられる。

3. アルキルアミンによる La@C_{82} の化学的還元

3.1. 背景・目的

前章の結果より、アルキルアミン、アミドなどの電子ドナー性物質を溶媒として用いた場合、溶解とほぼ同時に金属内包フラーレンは速やかに還元され、生成したアニオンは時間経過と共に減少し、中性やアニオンの La@C_{82} とは全く異なる化合物などを生成していくことが確認された。これは金属内包フラーレンに対し、過剰量のアルキルアミン、アミド等の電子ドナーが存在していたため、逐次的な化学反応が誘起されたと考えられる。そこで金属内包フラーレンの溶液に対し、少量の電子ドナーを加えていき、随時 UV-vis-NIR 測定を行い金属内包フラーレンの状態を確認する事でその還元反応の進行を追跡できるのではないかと考えた。

本章では、電子ドナーとして前章においてアニオンの生成が明瞭であった TEA を基準として構造の違いなどを系統的に比較できるアルキルアミンを用いることによって金属内包フラーレンの化学的還元 of 進行を確認し、この還元反応のメカニズムに関する知見を得ることを目的としている。

3.2. 溶媒検討

金属内包フラーレンの良溶媒として、主に CS_2 、モノ-、ジ-、トリ-クロロベンゼン、トルエン等の極性の低い有機溶媒が知られている^[41]。この内、トルエンは長時間の接触による金属内包フラーレンへの悪影響が懸念され、ジクロロ、トリクロロベンゼンは沸点が高いため、実験で使用した金属内包フラーレンの回収には不向きである。また、本章の実験はアルキルアミンによる還元滴定と同様と考えることができ、滴下後のアルキルアミンが溶液中に均一に分散することが必要となる。そこで上記良溶媒とされるもののうち CS_2 とクロロベンゼンについてアルキルアミンの溶解性を確認した。



図 3.1 左からプロピルアミンをクロロベンゼン、 CS_2 に加えたものの、トリエチルアミンをクロロベンゼン、 CS_2 に加えたもの

図 3.1 はバイアルに C_{60} の CS_2 、及びクロロベンゼン溶液を 3.5 mL とり、プロピルアミン、トリエチルアミン 0.5 mL をそれぞれに加えたものである。

プロピルアミンを加えた場合、クロロベンゼンでは相分離などは確認されず、全体が褐色に変化した。これはプロピルアミンがクロロベンゼン溶液中に均一に分散し、 C_{60} とプロピルアミンの化合物が生成したためと考えられる^[42]。一方で CS_2 溶液では混合時に発泡音がし、 CS_2 とプロピルアミンどちらとも異なる異臭が発生した。これは CS_2 とプロピルアミンによる反応によってチオカルバミン酸が生成したためである。また上層に褐色層が見えることから相分離していると考えられ、本実験には適さないことが分かった。

また、トリエチルアミンを加えた場合においては、どちらも一見混合したように見えるが、 CS_2 ではクロロベンゼンに比べ透明度が低い。これはプロピルアミンのような反応は生じなかったものの、トリエチルアミンの持つ極性によりエマルジョン化していると考えられる。

以上の結果を踏まえ、本研究では $La@C_{82}$ の溶解およびアルキルアミンの滴下に用いる溶媒としてクロロベンゼンを用いることとした。

3.3. アルキルアミンによる La@C₈₂ の還元

3.3.1. 操作

予め 1.0×10^{-5} mol/L に濃度を調整した La@C₈₂ クロロベンゼン溶液を石英セルに 3.5 ml とり、対照液としてクロロベンゼン 3.5 mL を加えた石英セルを用意した。

電子ドナーとなるアルキルアミンとしてプロピルアミン(PA)、ジエチルアミン(DEA)、ジプロピルアミン(DPA)、トリエチルアミン(TEA)、トリプロピルアミン(TPA)を 3.5 mol/L となるようにクロロベンゼンに混合して調整した。

表 3.1 アルキルアミン-クロロベンゼン溶液 1 mL の調製に使用した溶媒量

	Alkylamine (mL)	Chlorobenzene (mL)
PA	0.290	0.710
DEA	0.360	0.640
DPA	0.480	0.520
TEA	0.270	0.730
TPA	0.665	0.335

上記溶液を 10 μ L 加えることで溶液中の La@C₈₂ に対してアルキルアミンが 1000 当量存在することになる。また、溶液を加えた際の体積増加率は約 0.3 % であるため、体積増加による吸光度への影響はほぼ無視できるものとして実験を行った。このアルキルアミン-クロロベンゼン溶液をマイクロピペットで 10 μ L とり、La@C₈₂-クロロベンゼン溶液及びクロロベンゼン溶液のセルにそれぞれ加え、vis-NIR スペクトル測定(SHIMAZU UV3600, 波長領域:600 ~1500 nm, 間隔:0.5 nm)を行った。15 分間隔でスペクトル測定を行い、スペクトル

の変化が見られなくなったら再びアルキルアミン-クロロベンゼン溶液を 10 μ L 加え、同じ操作をアミンを加えてもスペクトル変化が生じなくなるまで繰り返した。

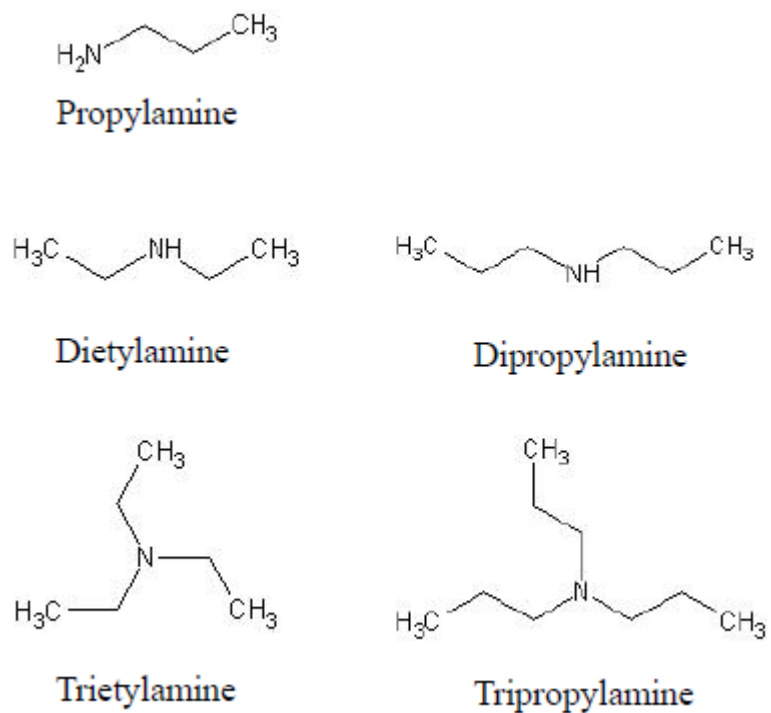


図 3.2 使用した各種アルキルアミン

3.3.2. 結果

以下に vis-NIR スペクトルを示す。

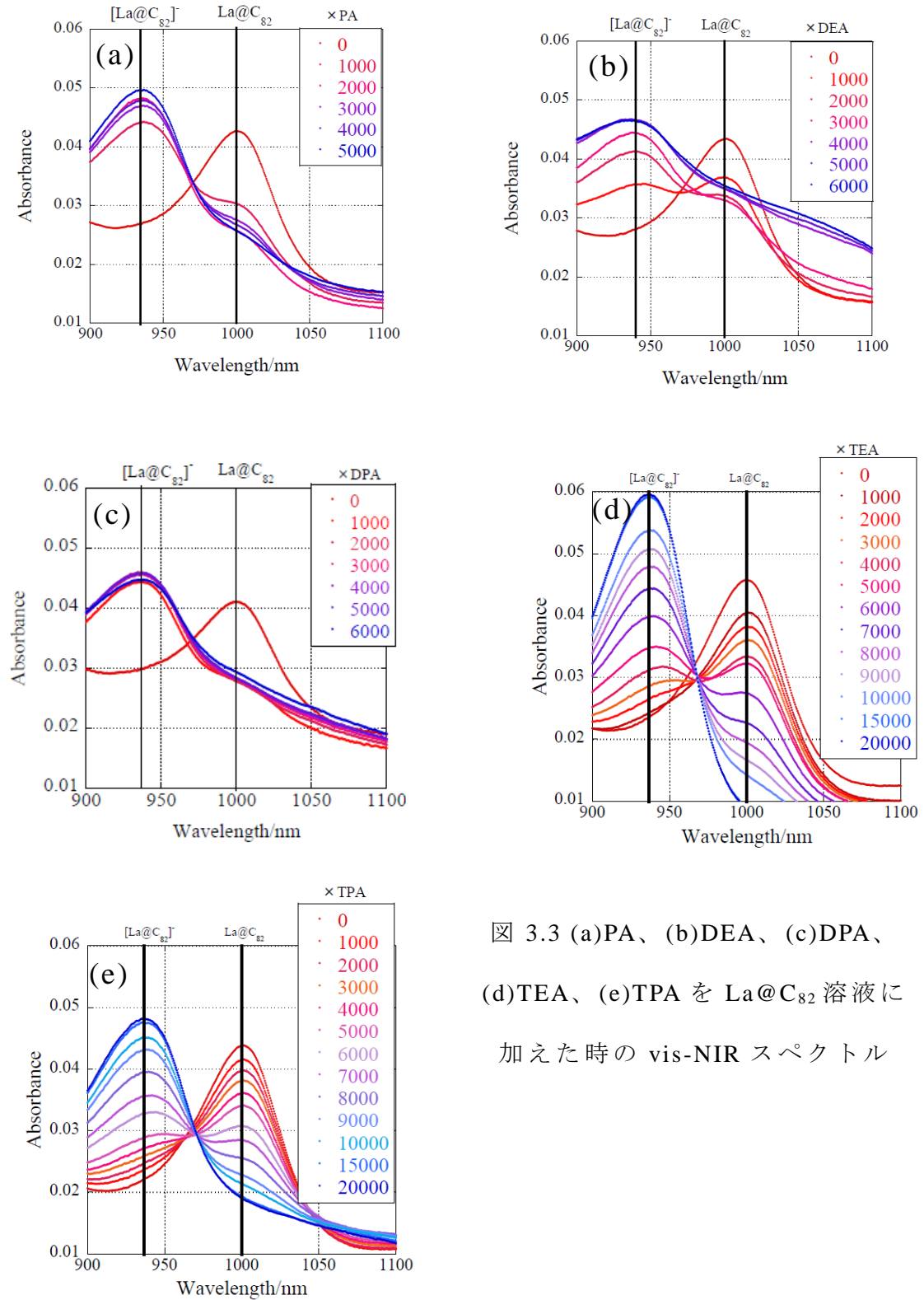


図 3.3 (a)PA、(b)DEA、(c)DPA、
(d)TEA、(e)TPA を La@C₈₂ 溶液に
加えた時の vis-NIR スペクトル

3.3.3. 考察

それぞれのスペクトルの変化を比較すると、TEA や TPA などの第三級アミンにおいて添加量の増大と共に 1000 nm の吸収ピークが減少し、932 nm の吸収ピークが増大する様子が確認され、La@C₈₂ が中性からアニオンへ変化する推移が明確に観測された。また 967 nm 付近に等吸収点を確認され、La@C₈₂ の還元反応では測定領域内に吸収を持つ副生成物が生成しないことが確認された。

一方、第一、第二級アミンにおいては、特に PA と DPA において 1000 当量のアミンを添加した時点で 1000 nm のピークがほぼ消失していることが確認された。また、PA を 2000 当量以上、DEA を 4000 当量以降添加したスペクトルにおいてベースラインの上昇が確認されており、2 章において確認されたアニオンからの逐次的生成物が生じていることが予測された。

このスペクトルの変化から、第一級、第二級アミンについては本条件下で還元過程の観測が困難であるため、より詳細なデータ取得を行うためこれらのアミン濃度を 1/10 とし、La@C₈₂ に対して 10 μ L あたり 100 当量となるように条件を整え、改めて同様の実験を行った。

3.4. 第一級、第二級アミンによる La@C_{82} 還元過程の追跡

3.4.1 結果

以下に PA、DEA、DPA を La@C_{82} 溶液に加えた際の vis-NIR スペクトルを示す。

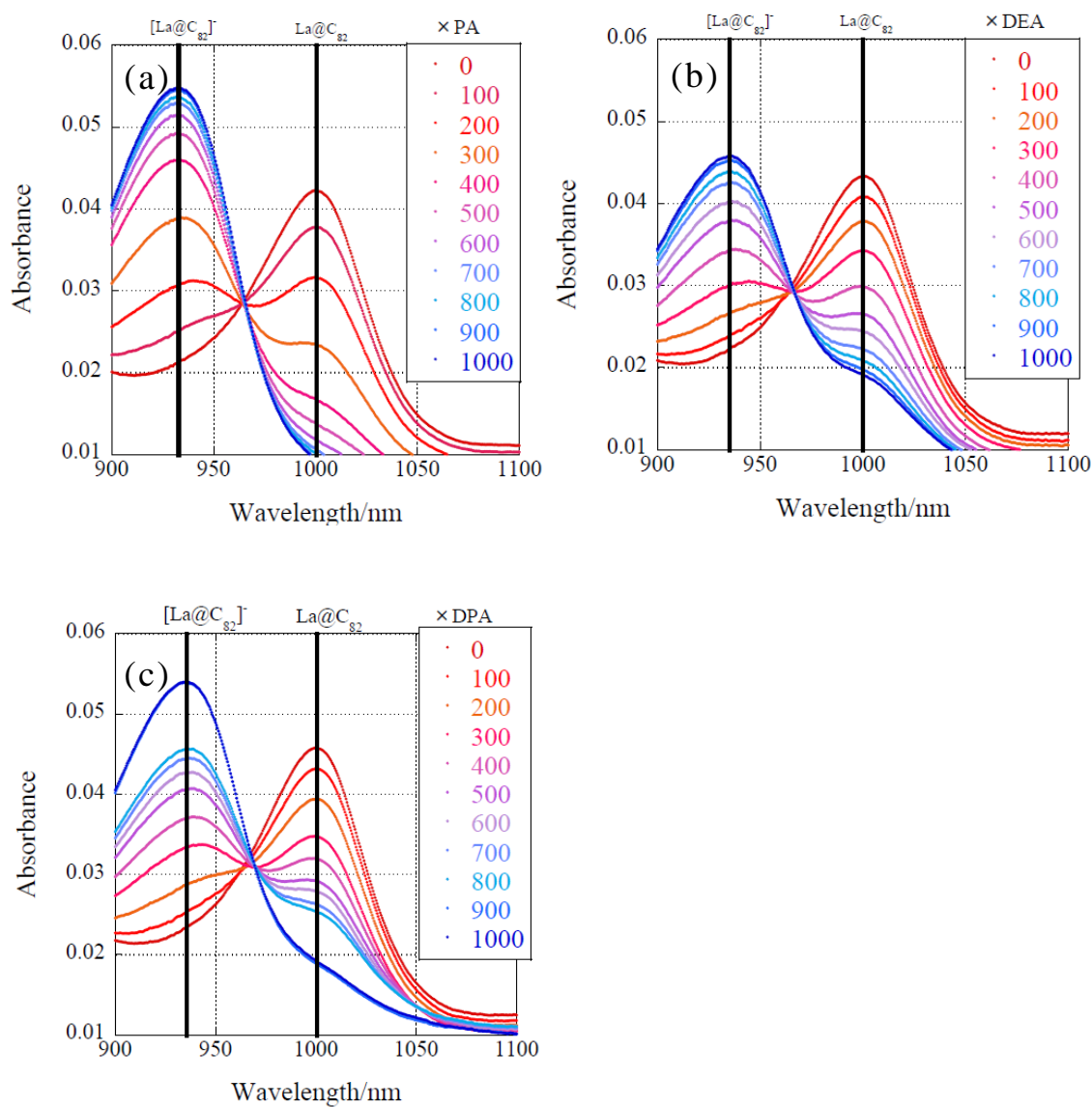
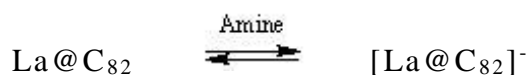


図 3.4 (a)PA、(b)DEA、(c)DPA を La@C_{82} に加えた時の vis-NIR スペクトル

3.4.2. 考察

このスペクトル変化から、濃度を 1/10 にした場合には第一級、第二級アミンにおいても、予測どおり第三級アミンと同様にアミン添加量の増大に伴う 1000 nm ピークの減少、932 nm ピークの増大、および 967 nm 付近の等吸収点の存在が確認された。これにより、アルキルアミンによる金属内包フラーレンの化学的還元はアルキルアミンの添加量に依存して進行すること、この波長領域に吸収を持つ中間体などを經由せず、

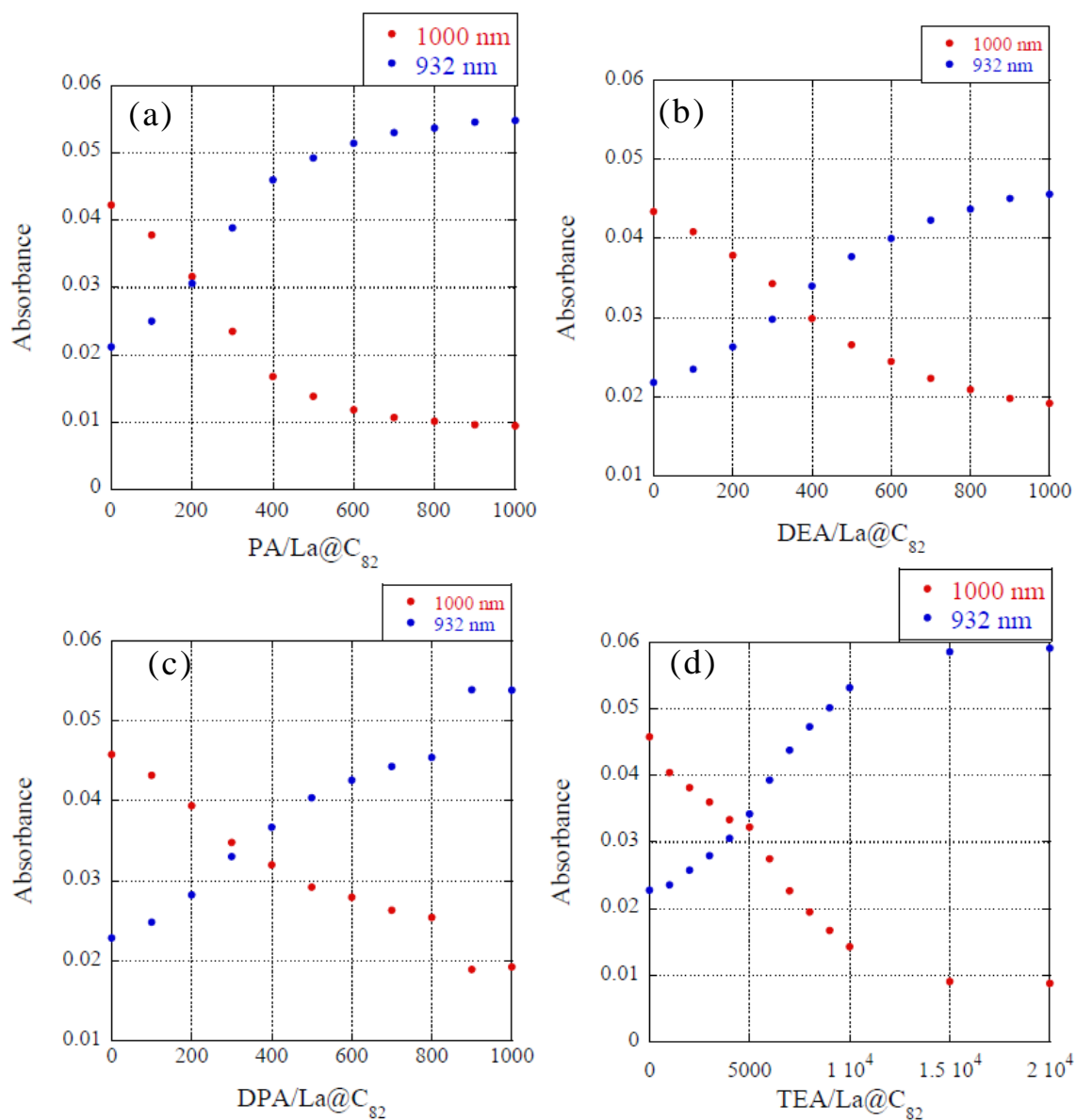


のような平衡反応となっていることが予想される。

また、濃度スケールが 1/10 であるにもかかわらず第三級アミンと同様のスペクトル変化を示したため、アミン添加量に対する反応性は第三級アミンに比べ著しく高いと考えられる。

3.5. アルキルアミン当量に対する吸光度変化の比較

3.3 節に示した第三級アミンの結果、3.4 節に示した第一級、第二級アミンの結果と合わせ、アルキルアミンの分子数比に対し 1000 nm 及び 932 nm における吸光度をプロットしたものを以下に示す。



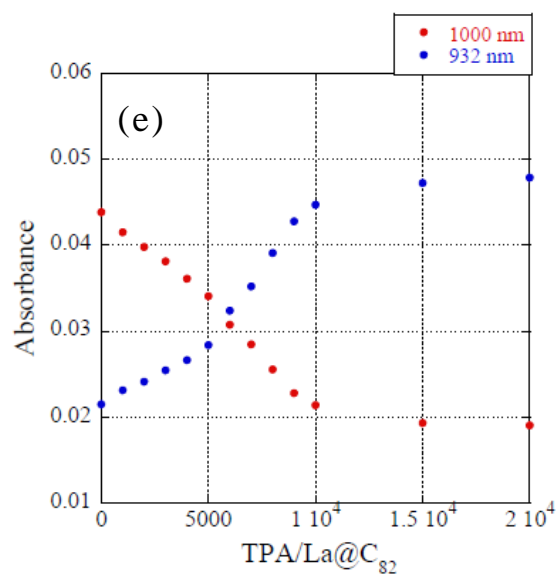


図 3.5 (a)PA、(b)DEA、(c)DPA、(d)TEA、(e)TPA の分子数比に対する
1000 nm、932 nm の吸光度のプロット

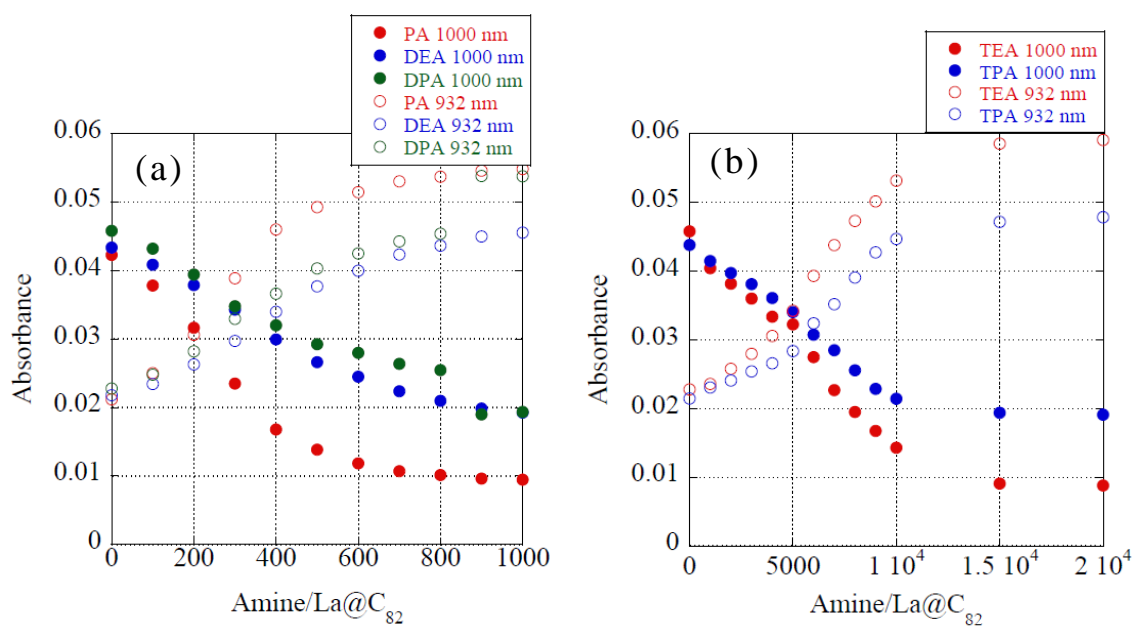


図 3.6 (a)第一級、第二級アミン、(b)第三級アミンの分子数比に対する
1000 nm、932 nm の吸光度のプロット

第一級、第二級アミンについては、図 3.6(a) からアニオン生成に変化が見られなくなる分子数比 1000 倍における 932 nm の吸光度を比較すると La@C₈₂ に対する反応性の高さは PA>DPA≥DEA となる。しかしながら、DPA のデータについては 900 倍において不自然な吸収の変化が見受けられるため、800 倍までの吸光度変化で比較すると反応性の高さは PA>DEA≥DPA となる。

一方、第三級アミンについては TEA が反応速度、最終的なアニオンの生成量において共に優れることが確認された。

以上から、今回用いたアミンの反応性の高さは



と考えられる。

これらの反応性と各アルキルアミンの電気化学的性質との相関を確認するため、pKa、酸化還元電位との比較を表 3.2 に示した。

表 3.2 アルキルアミンの La@C₈₂ への反応性と pKa、第一酸化電位 (vs.標準水素電極)^[43,44]

	Reactivity (vs EMF)	pKa(H ₂ O)	V(vs SHE)
PA	1	10.66	1.62
DPA	2	10.76	1.119
DEA	3	10.94	2.434
TEA	4	10.62	0.859
TPA	5	9.99	0.839

反応性に対しての pK_a 、酸化電位それぞれを比較すると、いずれにおいても正の相関は確認できず、一方でモノアルキル>ジアルキル>トリアルキルと窒素原子に付加したアルキル鎖の数が増えると共に反応性が低下していることから、アルキルアミンの立体障害が反応性を支配している可能性がある。酸化電位などとの相関は立体障害による影響に比べて小さいことも考えられ、今後同一のアルキル鎖数で異なる炭素数のアミンを用いて pK_a や酸化電位との相関の確認をする必要があると考えられる。

また今回の実験条件では、還元反応は金属内包フラーレン 1 分子に対し数百から数千当量という大過剰量のアミンが必要であることから、金属内包フラーレンとアルキルアミンは接触電荷移動のような平衡状態にあることが予想される。一方で今回の実験条件は 10^{-5} mol/L という非常に希薄な La@C_{82} 溶液を用いていることから、今後、この反応を更に詳細に調べるため、飽和状態に近い 10^{-3} mol/L 程度の La@C_{82} 溶液を用いた同様の実験が必要であろう。

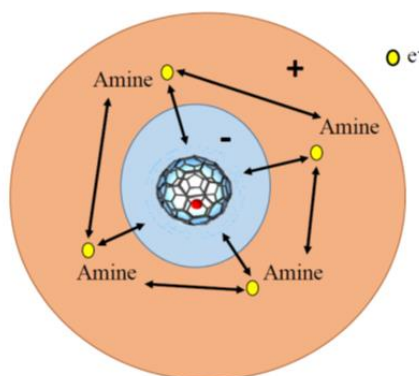


図 3.7 La@C_{82} とアルキルアミンの平衡状態のイメージ図

3.6. 時間経過による反応の進行

3.6.1. 背景・目的

3.3、3.4 節にて、アルキルアミンの量の増大に伴い、金属内包フラーレンの化学的還元が進行することが確認された。しかし、2 章で確認されたように過剰量のアミンが存在すると時間経過と共に金属内包フラーレンは中性、アニオン共に減少する。このようなスペクトル変化が、例えばプロピルアミンを La@C_{82} に対して 1000 当量まで加えた場合、時間経過と共に観測された可能性がある。

ここでは、時間経過による反応の進行を確認することを目的としている。

3.6.2. 操作

予め $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ に濃度を調整した La@C_{82} クロロベンゼン溶液を石英セルに 3.5 ml とり、対照液としてクロロベンゼン 3.5 mL を加えた石英セルを用意した。3.3、3.4 節と同様に 0.35 mol/L プロピルアミン(PA)溶液、3.5 mol/L トリエチルアミン(TEA)溶液 1 mL を調製した。両方のセルにアルキルアミン溶液をマイクロピペットで 10 μL 加え、 La@C_{82} に対しそれぞれ 100 当量(PA)、1000 当量(TEA)となるようにした。最初は 15 分間隔で、その後 1 時間、2 時間と少しずつ時間間隔を広げ、24 時間経過するまで波長領域 800~1100 nm、0.5 nm 間隔で vis-NIR スペクトル測定を行った。その後、アミンの量を 10 倍に増量し、同様に vis-NIR 測定を行った。

3.6.3. 結果

以下に中性とアニオンのピークが確認できる 900~1100 nm の vis-NIR スペクトル、および La@C_{82} に由来する 1000 nm の吸光度のプロットを示す。

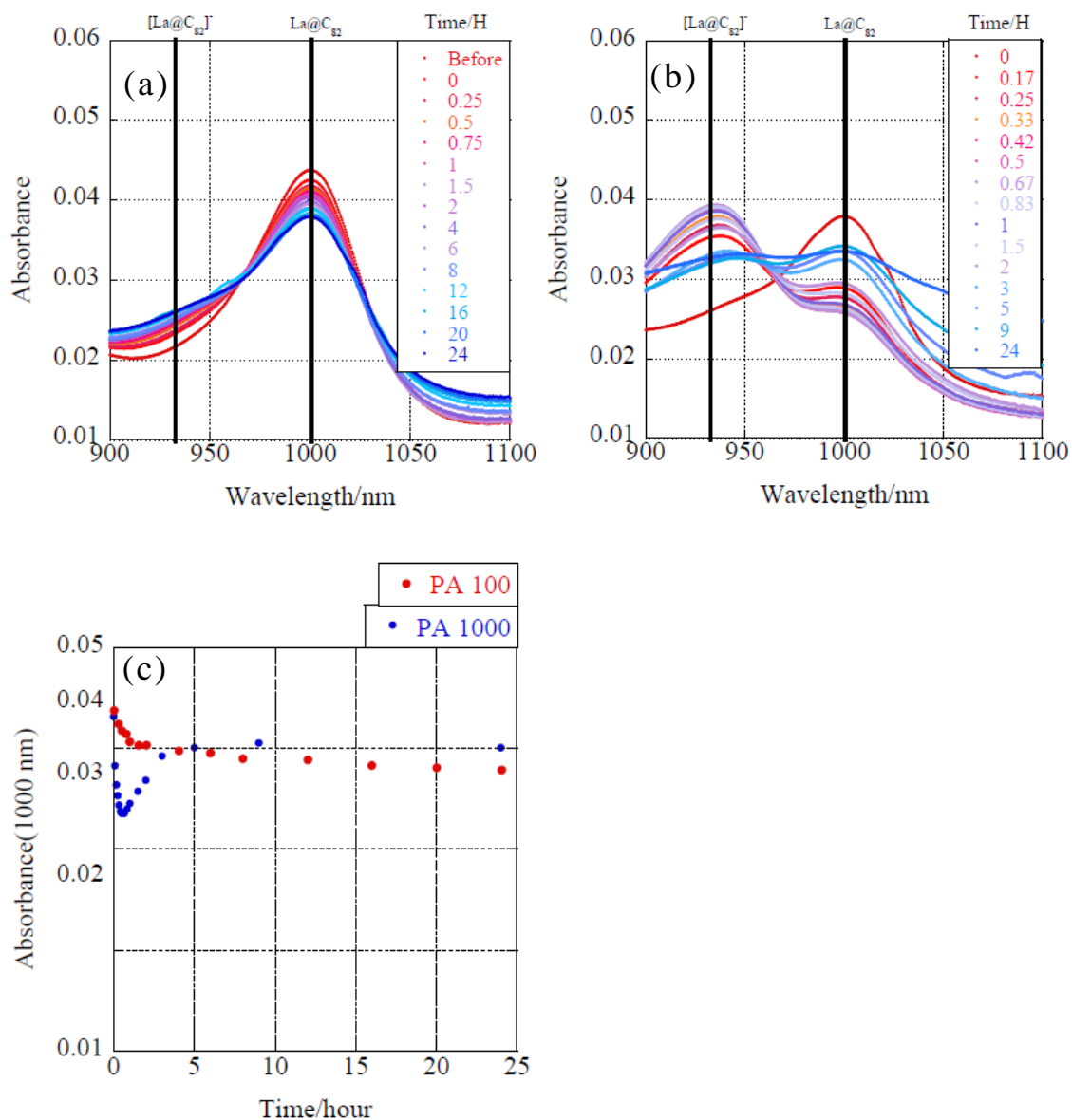


図 3.7 La@C_{82} に対し PA を (a)100 当量、(b)1000 当量加えた vis-NIR スペクトルの時間変化及び、(c)1000 nm における吸光度の時間に対するプロット

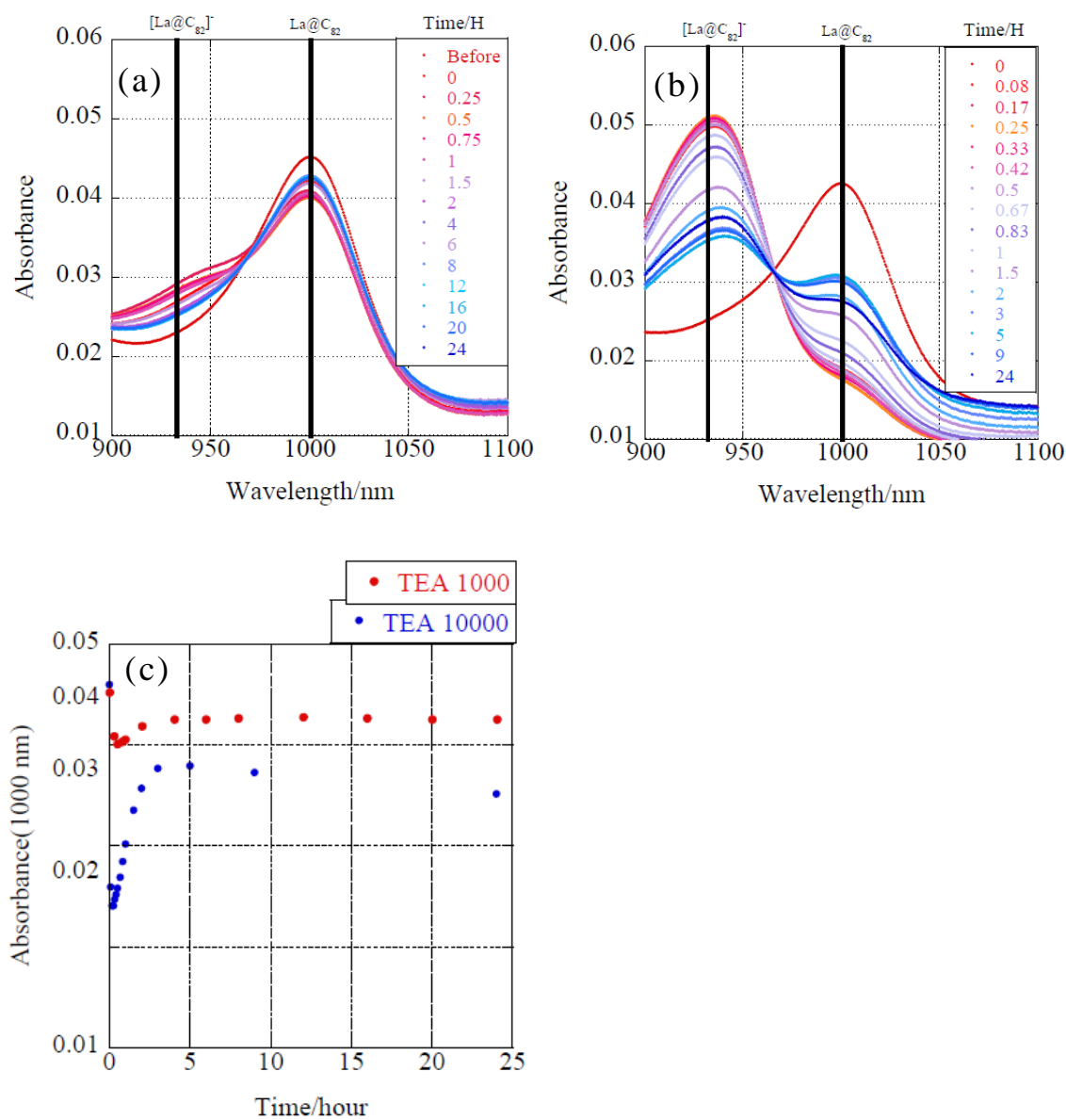


図 3.8 La@C₈₂ に対し TEA を(a)1000 当量、(b)10000 当量加えた vis-NIR スペクトルの時間変化及び(c)1000 nm における吸光度の時間に対するプロット

3.6.4. 考察

1000 nm における吸光度の変化を比較すると、PA 100 当量においては約 1 時間までに吸光度が減少したのちにほぼ一定になり、PA 1000 当量では約 1 時間程度で吸光度が極小に達し、その後時間経過と共に一旦上昇に転じた後、一定になった。吸収スペクトルを確認すると 3.3.3 節で見られたベースラインの上昇が確認された。

この結果から、アミンによる La@C_{82} の状態は 3.3.5 節で示したように



となることが確認された。

しかし、PA1000 当量において 3 時間以上経過すると、ベースラインが上昇していることから、先に述べたとおり、PA では十分時間が経過するとアニオンからの逐次生成物が生じることが明らかとなった。金属内包フラーレンの化学的還元による分離を行なう上で、PA 等の比較的 La@C_{82} との反応性が高いアルキルアミンは、金属内包フラーレンのアニオン状態を安定に保持できない可能性が高いため、分離に用いる電子ドナーとしては適していないことが分かった。

また La@C_{82} 溶液に対して PA 及び、TEA を一度に 1000 当量又は 10000 当量加えた際のスペクトル (3.3.2 節) と少量ずつ PA 及び TEA を加えて 1000 当量又は 10000 当量とした際のスペクトル (3.4.1 節) を図 3.9 に示した。

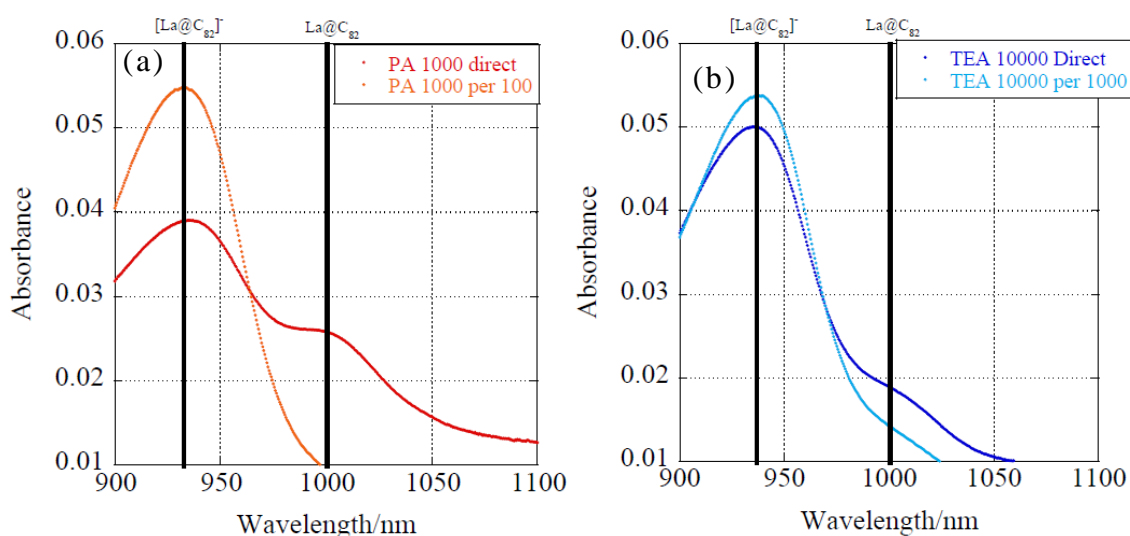


図 3.9 La@C_{82} に対し (a) PA を 1000 当量になる様に一度に加えた場合と少量ずつ加えた場合、(b) TEA を 10000 当量になる様に一度に加えた場合と少量ずつ加えた場合の vis-NIR スペクトル

どちらも少量ずつ低濃度の溶液を加えたもののほうが一度に高濃度の溶液を加えたものよりもアニオンの生成量が多い。これはアミンを添加した際の濃度勾配を履歴として残してしまう可能性を示しており、アミンの添加には十分注意が必要である。

3.7. カウンターカチオン存在下における La@C₈₂ アニオンの安定化

3.7.1. 背景

3.3~3.5 節の結果から、金属内包フラーレンの化学的還元は還元剤となる電子ドナー存在下における平衡反応であることが明らかとなった。そこで、生成した金属内包フラーレンアニオンを安定化させるため、カウンターカチオンを導入することで、平衡反応がアニオン生成へと傾くことが予想された。

そこで本章では、平衡状態となっている La@C₈₂/アルキルアミン溶液に対してカウンターカチオンとしてヘキサフルオロりん酸テトラブチルアンモニウム(TBAPF₆)を加え、その vis-NIR スペクトルの変化を追跡することで、カウンターカチオンの存在が La@C₈₂ アニオンの生成に有利に作用し得るかを調べた。

3.7.2. 操作

1.0 × 10⁻⁵ mol/L に調整した La@C₈₂-クロロベンゼン溶液 3.5 mL、および対照液としてクロロベンゼン 3.5 mL が入った石英セルを用意した。0.35 mol/L に調製した TEA-CB 溶液を 10 μL 加え、La@C₈₂ に対して 1000 当量として 1 時間放置した。

TBAPF₆-CB 溶液の作成のため、バイアルに TBAPF₆ を 1.339 g、CB を 4.935 mL 加え超音波攪拌し、0.7 mol/L TBAPF₆-CB 溶液を作成した。また、これを CB で 2 倍、20 倍に希釈し、それぞれ 0.35 mol/L、

0.035 mol/L 溶液を作成し、10 μL 加えることで La@C₈₂ に対し TBAPF₆ の分子数がそれぞれ 1,10,20 当量となるように調整した。

分子数が 1,5,10,50,100 当量となるようにマイクロピペッターを用いて TBAPF₆-CB 溶液を加え、波長領域 800~1100 nm、0.5 nm 間隔で vis-NIR スペクトル測定を行った。

3.7.3. 結果

以下に各分子数比における vis-NIR スペクトルと TBAPF₆ の分子数比に対する 1000 nm における吸光度のプロットを示す。

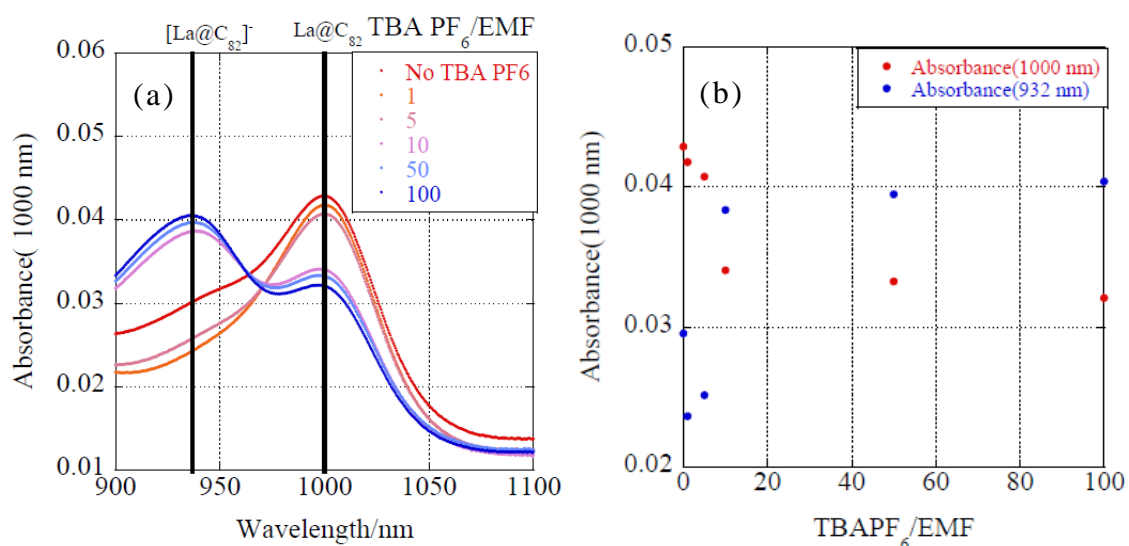
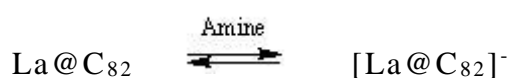


図 3.10 (a)La@C₈₂ 溶液に TEA を 1000 当量加え 1 時間放置した後、TBAPF₆を加えた時の vis-NIR スペクトル、(b)932 nm、1000 nm における吸光度の時間に対するプロット

3.7.4. 考察

TBAPF₆を加える前と 100 当量加えた後の 1000 nm における吸光度の減少、および 932 nm における吸光度の増加から、TBAPF₆量の増加と共にアニオンが生成していくことが確認された。これは TBA⁺が[La@C₈₂]⁻のカウンターカチオンとして存在し、生じたアニオンを安定化させ、



の平衡状態が右に傾いたためと考えられる。

しかし TBAPF₆が La@C₈₂に対し 1 から 5 当量においては、1000 nm における吸光度は減少しているがアニオンに由来する 930 nm の吸収は一端減少した後、増加に転じている。この現象については今後再現性を含めて確認が必要である。

4.ランタノイド金属内包フラーレンにおける化学的還元反応の比較

4.1 背景・目的

先行研究により、酸化、還元を用いた分離法はどちらも内包金属の種類に限らず多様な金属内包フラーレンの分離が可能である。そこで筆者は $M@C_{82}$ 型のランタノイド金属内包フラーレンについて、内包された金属原子が異なることによって還元反応に有意な差が見られるか否かを見出すことを目的として、ランタンに隣接しているセリウム、および f 軌道が半充填となるガドリニウムの $M@C_{82}$ について $La@C_{82}$ と同様に化学的還元反応を追跡した。

4.2 操作

4.2.1 内包フラーレンの作成

$La@C_{82}$ を合成した際と同様に CeO_2 、及び Gd_2O_3 を金属原子と炭素原子の比が 1:100 になるように調製した炭素棒を用いて、 $La@C_{82}$ と同様の手法で生成、分離を行い、 1.0×10^{-5} mol/L の $M@C_{82}$ クロロベンゼン溶液とした。

また、vis-NIR 吸収スペクトルから吸光係数($Ce@C_{82}$: $\epsilon = 4.2 \times 10^3$ L/mol · cm、1011 nm、 $Gd@C_{82}$: $\epsilon = 3.1 \times 10^3$ L/mol · cm、966 nm)^[18] を用いてそれぞれの溶液濃度を確認した。

4.2.2 吸収スペクトル測定

アルキルアミン-クロロベンゼン溶液の調製、測定条件は 3.3 節と同様である。 $Gd@C_{82}$ については第一級、第二級アミンのみ測定を行った。

4.3 結果

以下に Gd@C_{82} 、 Ce@C_{82} における vis-NIR スペクトルを示す。

4.3.1 Gd@C_{82} の場合

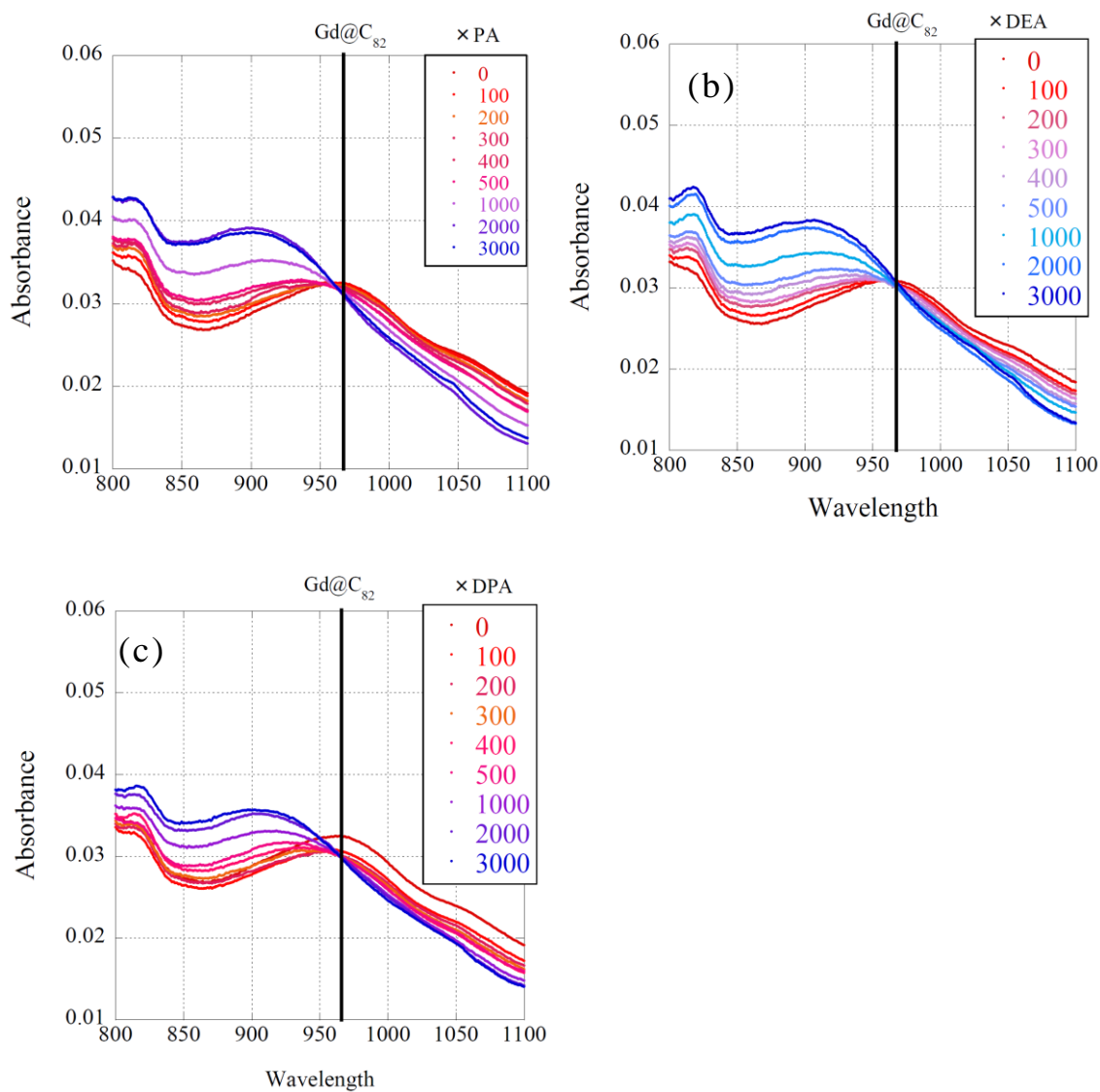


図 4.1 Gd@C_{82} に対して (a)PA、(b)DEA、(c)DPA を加えた際の vis-NIR スペクトル

4.3.2 Ce@C₈₂ の場合

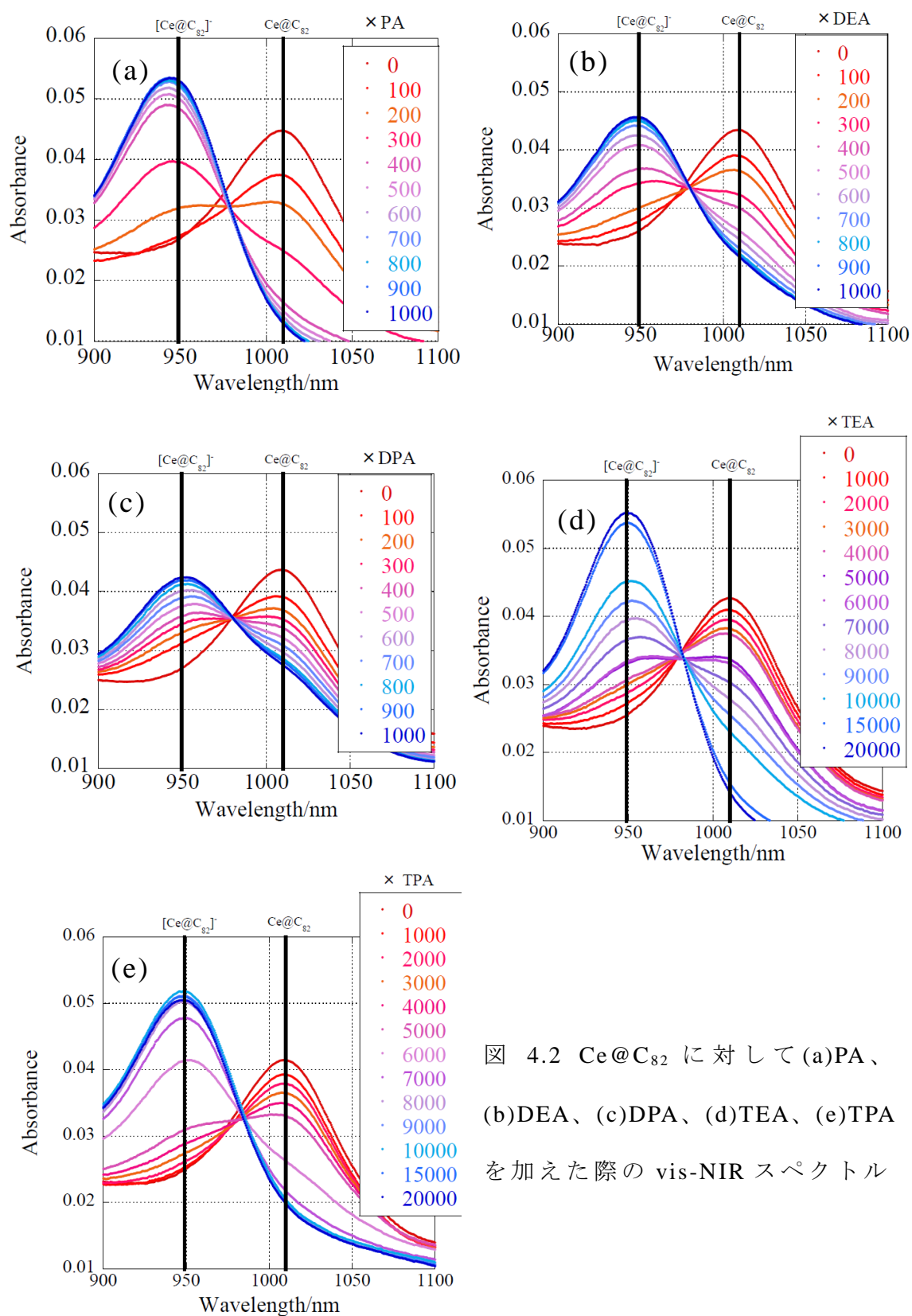


図 4.2 Ce@C₈₂ に対して (a)PA、
(b)DEA、(c)DPA、(d)TEA、(e)TPA
を加えた際の vis-NIR スペクトル

4.3.3 考察

Gd@C₈₂は966 nmにブロードな吸収ピークを持つことが知られている。Gd@C₈₂においては、アルキルアミン量の増加と共にこの中性種に由来する966 nm付近のピークが消失し、900 nm付近にブロードなピークが確認された。966 nmにおける吸光係数は $3.1 \times 10^3 \text{ L/mol} \times \text{cm}$ とLa@C₈₂の70%程度しかなく、ピーク形状もLa@C₈₂に比べてブロードであるため、Gd@C₈₂アニオンに由来すると考えられる900 nm付近のピークと互いに干渉してしまいLa@C₈₂ほど詳細な追跡が出来ないことが分かった。

しかし第一級、第二級アミンにおいて、La@C₈₂では800~1000当量ではほぼ変化が見られなかったのに対し、Gd@C₈₂では1000当量以上においてもわずかながら900 nm付近のピーク強度に増加が見られた。従ってGd@C₈₂ではLa@C₈₂に比べて還元反応性は低いことが示唆される。

Ce@C₈₂においては中性種由来の1010 nmにおけるピーク強度の減少と、アニオン種由来の950 nmのピークの出現が確認され^[45]、等吸収点の存在、アミン量に依存したスペクトルの変化などLa@C₈₂と比較的近い傾向を示すことが確認された。

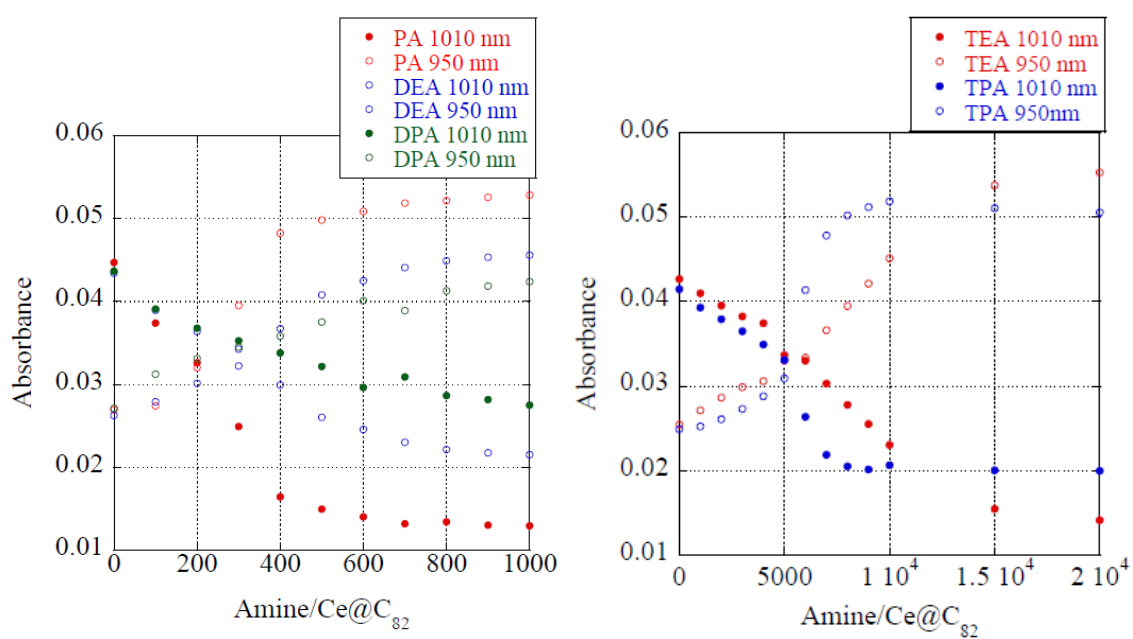


図 4.3 (a)第一級、第二級アミン、(b)第三級アミンの分子数比に対する
1010 nm、950 nm の吸光度のプロット

5. 総括・今後の課題

筆者は金属内包フラーレンの化学的還元に関して、特にアルキルアミン量の増加と vis-NIR スペクトル変化に関して以下のような事項を明らかにした。

- ・金属内包フラーレンの化学的還元は、1 個の金属内包フラーレンと多数の電子ドナー性物質の相互作用による平衡反応である。
 - ・電子ドナー性物質は金属内包フラーレンに対して 1000~10000 当量といった大過剰量が必要となる。
 - ・アルキルアミンの反応性は立体障害性に依存するが、第三級に比べ著しく反応性の高い第一級、第二級アミンは、生じたアニオン種を出発物質とした逐次性生物を生じる可能性があり、分離などへの利用には適していない。
 - ・カウンターカチオンの存在により金属内包フラーレンのアニオンが安定化することで、平衡状態がアニオン生成に有利に傾く。
 - ・他のランタノイド内包フラーレンの反応性に関して、 Gd@C_{82} は La@C_{82} に比べ反応性が低く、 Ce@C_{82} は La@C_{82} に比較的近い化学的還元の傾向を示す。
- この化学的還元の反応性、および平衡反応の確認のため、今後の課題として以下の事項を挙げる。
- ・同一アルキル鎖数で炭素数の異なるアミンを用いた吸光度測定によって pKa、酸化電位などとの相関を確認。
 - ・飽和濃度近傍での化学的還元反応の追跡。

また化学的還元の性質を分離法へ利用するため、今後の課題として以下の事項を挙げる。

- ・ $M@C_{82}$ 型以外のランタノイド内包フラーレンの詳細な反応性の傾向の解明。

- ・ 金属内包フラーレンアニオンの安定化に適したカウンターカチオンの決定。

- ・ 効率的なカウンターカチオンの除去方法の決定。

6. 参考文献

- [1] E.A. Rohlfing, D. M. Cox and A. Kaldor, *J. Chem. Phys.*, **81**, 3322 (1984).
- [2] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, *Nature*, **318**, 162 (1985).
- [3] R. Taylor, J. P. Hare, A. K. Abdul-Sada, and H. W. Kroto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1423 (1990).
- [4] C. S. Yannoni, R. D. Johnson, G. Meijer, D. S. Bethune, and J. R. Salem, *J. Phys. Chem.*, **95**, 9 (1991).
- [5] J. M. Hawkins, A. L. Meyer, A. Timothy, S. Loren, and F. J. Hollander, *Science*, **252**, 312 (1991).
- [6] W. I. F. David, R. M. Ibberson, J. C. Matthewman, K. Prassides. T. J. S. Dennis, J. P. Hare, H. W. Kroto, R. Taylor, and D. R. M. Walton, *Nature*, **353**, 147 (1991).
- [7] A. Izuoka, T. Tachikawa, T. Sugawara, T. Saito and H. Shinohara, *Chem. Lett.*, 1049 (1992)
- [8] J. R. Heath, S. C. O'Brien, Q. Zhang, Y. Liu, R. F. Curl, H. W. Kroto, F. K. Tittel, and R.E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 7779 (1985).
- [9] Y. Chai, T. Guo, C. Jin, R. E. Haufler, L. P. F. Chibante, J. Fure, L. Wang, J. M. Alford, and R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.*, **95**, 7564 (1991).
- [10] M. Takata, B. Umeda, E. Nishibori, M. Sakata, Y. Saito, M. Ohno, and H. Shinohara, *Nature*, **377**, 46 (1995).

- [11] R. D. Johnson, M. S. Devries, J. Salem, D. S. Bethune, and C. S. Yannoni, *Nature*, **355**, 239 (1992).
- [12] T. Suzuki, Y. Maruyama, T. Kato, K. Kikuchi, and Y. Achiba, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 11006 (1993).
- [13] T. Akasaka, T. Wakahara, S. Nagase, K. Kobayashi, M. Waelchli, K. Yamamoto, M. Kondo, S. Shirakura, S. Okubo, Y. Maeda, T. Kato, M. Kato, Y. Nakadaira, R. Nagahata, X. Gao, E. V. Caemelbecke, and K. M. Kadish, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 9316 (2000).
- [14] T. Suzuki, K. Kikuchi, F. Oguri, Y. Nakao, S. Suzuki, Y. Achiba, K. Yamamoto, H. Funasaka, and T. Takahashi, *Tetrahedron*, **52**, 4973 (1996).
- [15] A. H. Han, T. Wakahara, Y. Maeda, T. Akasaka, M. Fujitska, O. Ito, K. Yamamoto, M. Kako, K. Kobayashi, and S. Nagase, *New. J. Chem.*, **33**, 497 (2009).
- [16] G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, and Y. Yang, *Nature Mater.*, **4**, 864 (2005).
- [17] H. Okada, T. Komuro, T. Sakai, Y. Matsuo, Y. Ono, K. Omote, K. Yokoo, K. Kawachi, K. Kasama. Y. Ono, S. Hatakeyama, R. Kaneko, and T. Tobita, *H. RSC Adv.* **2**, 10624 (2012)
- [18] K. Akiyama, K. Sueki, T. Kodama, K. Kikuchi, I. Ikemoto, M. Katada, and H. Nakahara, *J. Phys. Chem. A.*, **104**, 7224 (2000).
- [19] R. B. Ross, C. M. Cardona, D. M. Guldi, S. G. Sankaranarayanan, M. O. Reese, N. Kopidakis, J. Peet, B. Walker, G. C. Bazan, E. V. Kauren, B. C. Holloway, and M. Drees, *Nature Mater.*, **8**, 208 (2009).

- [20] S. R. Wilson, M. E. Yurchenko, D. I. Schuster, E. N. Yurchenko, O. Sokolova, S. E. Braslavsky, and G. Klihm, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 1977 (2002).
- [21] 竹内絵里奈, 首都大学東京大学院 修士論文 (2013).
- [22] M. Mikawa, H. Kato, M. Okumura, M. Narazaki, Y. Kanazawa, N. Miwa, and H. Shinohara, *Bioconjugate Chem.*, , **12**, 4, 510, (2001)
- [23] Y. Horiguchi, S. Kudo, and Y. Nagasaki, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **044607** (2011).
- [24] 篠原久典, 齊藤弥八 共著, 「フラーレンとナノチューブの科学」, 名古屋大学出版会 (2011) pp. 208-209.
- [25] Z. Wan, J. F. Christian, and S. L. Anderson, *Phys. Rev. Lett.*, **69**, 1352 (1992).
- [26] T. Ohtsuki, K. Masumoto, K. Ohono, Y. Maruyama, Y. Kawazoe, K. Sueki, and K. Kikuchi, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3522 (1996).
- [27] K. Kikuchi, N. Nakahara, M. Honda, S. Suzuki, K. Saito, H. Shiromaru, K. Yamauchi, I. Ikemoto, T. Kuramochi, S. Hino, and Y. Achiba, *Chem. Lett.*, 1607 (1991).
- [28] K. Kikuchi, N. Nakahara, T. Wakabayashi, M. Honda, H. Matsumiya, T. Moriwaki, S. Suzuki, H. Shiromaru, K. Saito, K. Yamauchi, I. Ikemoto, and Y. Achiba, *Chem. Phys. Lett.*, **188**, 177 (1992).
- [29] K. Kimata, K. Hosoya, T. Araki, and N. Tanaka, *J. Org. Chem.*, **58**, 282 (1993).
- [30] K. Kimata, T. Hirose, K. Moriuchi, K. Hosoya, T. Arai, and N. Tanaka, *Anal. Chem.*, **67**, 2556 (1995).

- [31] D. Fuchs, H. Rietschel, R. H. Michel, A. Fischer, P. Weis, and M. Kappes, *J. Phys. Chem.*, **100**, 725 (1996).
- [32] 秋山和彦, 東京都立大学大学院 博士論文 (2001) pp. 33-34.
- [33] S. Stevenson, M. A. Mackey, J. E. Pickens, M. A. Stuart, B. S. Confait, and J. P. Phillips, *Inorg. Chem.*, **48**, 11685 (2009).
- [34] 濱野達行, 首都大学東京大学院 修士論文 (2012).
- [35] K. Akiyama, T. Hamano, Y. Nakanishi, E. Takeuchi, S. Noda, Z. Wang, S. Kubuki, and H. Shinohara, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 9762 (2012).
- [36] T. Tsuchiya, T. Wakahara, S. Shirakura, Y. Maeda, T. Akasaka, K. Kobayashi, S. Nagase, T. Kato, and K. M. Kadish, *Chem. Mater.*, **16**, 4343 (2004).
- [37] J. Ding and S. Yang, *Chem. Mater.*, **8**, 2824 (1996).
- [38] T. Kodama, K. Higashi, T. Ichikawa, S. Suzuki, H. Nishikawa, I. Ikemoto, K. Kikuchi, and Y. Achiba, *Chem. Lett.*, **34**, 464 (2005).
- [39] T. Tsuchiya, T. Wakahara, Y. Lian, Y. Maeda, T. Akasaka, T. Kato, N. Mizorogi, and S. Nagase, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 22517 (2006).
- [40] B. Sun and Z. Gu, *Chem. Lett.*, 1164 (2002).
- [41] V. Gutmann, “The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions”, Plenum Press, (1978). 日本語訳:「ドナーとアクセプター」, 大瀧仁志, 岡田勲 共訳, 学会出版センター (1996) pp. 21-29.
- [42] J. Janaki, M. Premila, Padma Gopalan V.S. Sastry, C.S. Sundar, *Thermochimica. Acta.*, **356** 109-116 (2000)

[43] C. K. Mann and K. K. Barnes, Amine, Amides and Ammonium Salts. In "*Electrochemical reactions in nonaqueous systems.*" M. Dekker Inc. New York, 1970, pp. 259-297.

[44] Calculated using Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) Software V11.02 (© 1994-2016 ACD/Labs)

[45] T. Wakahara, J. Kobayashi, M. Yamada, Y. Maeda, T. Tsuchiya, M. Okamura, T. Akasaka, M. Waelchli, K. Kobayashi, S. Nagase, T. Kato, M. Kako, K. Yamamoto, and Karl M. Kadish, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 4883 (2004)

7. 謝辞

本研究を行うにあたり、研究に関する知識を授けて下さり、三年間に渡りご指導、アドバイスをして下さいました秋山和彦助教に深く感謝致します。また、素晴らしい研究施設、設備を用意して頂き、ゼミでの適切な助言や、生活面でのご指導をして下さいました久富木志郎准教授にも厚く御礼申し上げます。

そして、研究室での生活を支えてくれた同位体化学研究室内の皆様、フラーレンの合成や研究に関する情報などでお世話になった物性物理化学研究室内の兒玉健准教授、修士論文の完成にご協力を頂いた物性物理化学研究室内の菊地耕一教授、有機化学研究室内の西長亨准教授にこの場をお借りして厚く御礼申し上げます。

最後に、6年間の学生生活を支えてくれた家族に深く感謝してこの論文の結びとします。