

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3926331号
(P3926331)

(45) 発行日 平成19年6月6日(2007.6.6)

(24) 登録日 平成19年3月9日(2007.3.9)

(51) Int. Cl. F I
C O 1 B 31/02 (2006.01) C O 1 B 31/02 1 O 1 F

請求項の数 39 (全 42 頁)

(21) 出願番号	特願2003-532401 (P2003-532401)	(73) 特許権者	502014710
(86) (22) 出願日	平成14年10月1日(2002.10.1)		ティーディーエイ リサーチ インコーポ レイテッド
(65) 公表番号	特表2005-504700 (P2005-504700A)		アメリカ合衆国 コロラド 80033, ウィート リッジ, ウェスト 52エ ヌディー アベニュー 12345
(43) 公表日	平成17年2月17日(2005.2.17)	(74) 代理人	100090697
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/031361		弁理士 中前 富士男
(87) 国際公開番号	W02003/029136	(72) 発明者	ボルスカー ロバート ディー
(87) 国際公開日	平成15年4月10日(2003.4.10)		アメリカ合衆国 コロラド 80303, ボルダー, メレディス ウェイ 49 50, ナンバー 203
審査請求日	平成17年2月23日(2005.2.23)		
(31) 優先権主張番号	60/326,307		
(32) 優先日	平成13年10月1日(2001.10.1)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属内包フラーレン類及びその他のフラーレン類の化学的精製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

フラーレン材料中の第一のフラーレンと第二のフラーレンの分離方法であって、(a) 溶媒に該フラーレン材料を導入すること、(b) 前記第一のフラーレンから安定したフラーレンカチオンを形成すること、(c) 該フラーレンカチオン又は該フラーレンカチオン塩と前記第二のフラーレンとを分離することからなる工程を有し、前記第二のフラーレン及び該フラーレンカチオンの両方は該溶媒に実質的に可溶であり、該溶媒の極性を減じることで該フラーレンカチオンの塩を析出させて、該フラーレンカチオンの塩の析出物と該溶媒とを分離し、前記第二のフラーレンと該フラーレンカチオンを分離する方法。

【請求項2】

請求項1の方法において、前記第一のフラーレンが、該溶媒に実質的に可溶である方法。

【請求項3】

請求項1の方法において、前記第一のフラーレンが、該溶媒に実質的に不溶である方法。

【請求項4】

フラーレン材料中の第一のフラーレンと第二のフラーレンの分離方法であって、(a) 溶媒に該フラーレン材料を導入すること、(b) 前記第一のフラーレンから安定したフラーレンカチオンを形成すること、(c) 該フラーレンカチオン又は該フラーレンカチオン塩と前記第二のフラーレンとを分離することからなる工程を有し、前記第一及び前記第二のフラーレンは該溶媒に実質的に可溶で、該フラーレンカチオンは

該溶媒に実質的に不溶であり、該フラーレンカチオンの塩を析出させて、該フラーレンカチオンの塩の析出物と該溶媒とを分離し、前記第二のフラーレンと該フラーレンカチオンを分離する方法。

【請求項 5】

フラーレン材料中の第一のフラーレンと第二のフラーレンの分離方法であって、(a) 溶媒に該フラーレン材料を導入すること、(b) 前記第一のフラーレンから安定したフラーレンカチオンを形成すること、(c) 該フラーレンカチオン又は該フラーレンカチオン塩と前記第二のフラーレンとを分離することからなる工程を有し、前記第一及び前記第二のフラーレンは該溶媒に実質的に不溶で、該フラーレンカチオンは該溶媒に実質的に可溶であり、不溶な前記第二のフラーレンと該溶媒とを分離して、前記第二のフラーレンと該フラーレンカチオンを分離する方法。

10

【請求項 6】

目的のフラーレン及び望ましくないフラーレンを含有するフラーレン材料から、前記目的のフラーレンを精製する方法であって、以下の工程を有する方法。

(a) 該フラーレン材料を溶媒に導入すること。

(b) 前記目的のフラーレン又は前記望ましくないフラーレンのどちらか 1 種から安定したフラーレンカチオンを形成すること。

(c) 該溶媒の極性を減じて該フラーレンカチオンの塩を析出させること。

(d) 該溶媒と析出した該フラーレンカチオンの塩とを分離すること。

【請求項 7】

20

請求項 6 の方法において、前記目的のフラーレンを酸化して該フラーレンカチオンを形成する方法。

【請求項 8】

請求項 6 の方法において、前記望ましくないフラーレンを酸化して前記フラーレンカチオンを形成する方法。

【請求項 9】

請求項 6 の方法において、該フラーレンカチオンを、プロトン化剤を用いて形成する方法。

【請求項 10】

請求項 6 の方法において、該フラーレンカチオンをプロトン化剤でない求核試薬を用いて形成する方法。

30

【請求項 11】

第一のフラーレンと C₆₀ 及び C₇₀ フラーレン類を含有するフラーレン材料から C₆₀ 及び C₇₀ フラーレンを分離する方法であって、以下の工程を有する方法。

(a) 該フラーレン材料を溶媒に導入すること。

(b) 前記第一のフラーレンから安定したフラーレンカチオンを形成すること。ここで該溶媒には該フラーレンカチオンと該 C₆₀ 及び C₇₀ フラーレン類が全て可溶である。

(c) 該溶媒の極性を減じて該フラーレンカチオンの塩を析出させること。

(d) 該フラーレンカチオンの塩の析出物と該 C₆₀ 及び C₇₀ フラーレン類を含んだ該溶媒を分離すること。

40

【請求項 12】

C₆₀ 及び C₇₀ フラーレン類を実質的に含まない内包フラーレンを製造する方法であって、以下の工程を有する方法。

(a) 該 C₆₀ 及び C₇₀ フラーレン及び 1 種の内包フラーレンを含有するフラーレン材料を溶媒中に導入すること。

(b) 該内包フラーレンから安定したフラーレンカチオンを形成すること。ここで該溶媒には該内包フラーレンカチオンと該 C₆₀ 及び C₇₀ フラーレン類が全て可溶である。

(c) 該溶媒の極性を減じて該内包フラーレンカチオンの塩を析出させること。

(d) 該内包フラーレンカチオンの塩と該 C₆₀ 及び該 C₇₀ フラーレン類を含んだ該溶媒を分離すること。

50

【請求項 13】

請求項 1 の方法において、前記安定したフラーレンカチオンを、電極を用いて電解溶液中で形成する方法。

【請求項 14】

請求項 1 の方法において、前記安定したフラーレンカチオンを、化学的な酸化剤を用いて形成する方法。

【請求項 15】

請求項 1 の方法において、前記安定したフラーレンカチオンを、プロトン化剤を用いて形成する方法。

【請求項 16】

請求項 1 の方法において、前記安定したフラーレンカチオンを、プロトン化剤ではない求核試薬を用いて形成する方法。

【請求項 17】

請求項 1 の方法において、前記第一及び前記第二のフラーレンの酸化電位が、フェロセン基準を用いて少なくとも 0.10 V 異なる方法。

【請求項 18】

請求項 1 の方法において、前記第一及び前記第二のフラーレンの酸化電位が、フェロセン基準を用いて少なくとも 0.30 V 異なる方法。

【請求項 19】

請求項 1 の方法において、前記安定したフラーレンカチオンを、内包フラーレン類、高次フラーレン類、金属内包フラーレン類又はこれらの類の混合物から形成する方法。

【請求項 20】

請求項 1 の方法において、前記安定したフラーレンカチオンを、スモールバンドギャップフラーレンから形成する方法。

【請求項 21】

請求項 1 の方法において、前記安定したフラーレンカチオンを、ランタノイド系金属、遷移金属、アルカリ金属、アルカリ土類金属、及びアクチノイド系金属から成る群より選択される 1 種の金属を含む金属内包フラーレンから形成する方法。

【請求項 22】

請求項 21 の方法において、該金属を Sc、Y、La、Sm、Eu、Tm、Yb、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Lu 及び Er からなる群より選択する方法。

【請求項 23】

請求項 22 の方法において、該金属は Gd、La、又は Y である方法。

【請求項 24】

請求項 1 の方法において、前記安定したフラーレンカチオンを、放射性元素からなる群より選択される 1 種の元素を含む内包フラーレンから形成する方法。

【請求項 25】

請求項 1 の方法において、更に、(d) 該フラーレンカチオンを元の荷電状態に戻す工程を有する方法。

【請求項 26】

請求項 1 の方法において、更に、(d) 該フラーレンカチオンを還元剤によって還元する工程を有する方法。

【請求項 27】

フラーレン材料から、可溶であって酸化容易なフラーレン類 $M@C_{2n}$ を分離する方法であって、以下の工程を有する方法。

(a) 該フラーレン材料を昇華し、これにより $M@C_{2n}$ をどの巨大フラーレン類及びどの非フラーレン類からも分離すること。

(b) 前記昇華したフラーレン材料を第一の溶媒中で酸化剤に接触させ、これにより $M@C_{2n}$ のカチオンを含有する第一の溶液を形成すること。ここで前記第一の溶媒は該 $M@C_{2n}$ カチオン及びどの可溶性フラーレン類も可溶であるように選択されている。

10

20

30

40

50

(c) 前記第一の溶液を濾過してどの固体も除去し、これにより該 $M@C_{2n}$ カチオンの塩と前記第一の溶媒中の不溶フラーレン類とを分離すること。

(d) 該 $M@C_{2n}$ カチオンを前記第一の溶液に析出させ、該 $M@C_{2n}$ カチオンの塩を含む第一の析出物を生成し、これにより該 $M@C_{2n}$ カチオンを前記第一の溶液に残存するどのフラーレン類からも分離すること。

(e) 前記第一の析出物を第二の溶媒に溶解して、これにより該 $M@C_{2n}$ カチオンを含む第二の溶液を形成すること。ここで前記第二の溶液は該 $M@C_{2n}$ カチオンが可溶であって、どの可溶性フラーレン類も実質的に不溶であるように選択されている。これにより該 $M@C_{2n}$ カチオンを前記第二の溶媒に溶解しなかったどのフラーレン類からも分離すること。

10

(f) 濾過された前記第二の溶液を、アニオンを複分解する試薬と反応させて、該 $M@C_{2n}$ カチオンの塩を含む第二の析出物を形成し、これにより該 $M@C_{2n}$ カチオンの塩を前記第二の溶液中に残存するどのフラーレン類からも分離すること。

(g) 前記第二の析出物を第三の溶媒に溶解し、これにより第三の溶液を形成すること。ここで第三の溶媒は該 $M@C_{2n}$ カチオン及びどの可溶性フラーレン類も可溶であるように選択されている。

(h) 前記第三の溶液を酸化剤と接触させ、これにより溶液中に該 $M@C_{2n}$ カチオンを形成すること。

(i) 前記第三の溶液に該 $M@C_{2n}$ カチオンを析出させ、該 $M@C_{2n}$ カチオンの塩を含む第三の析出物を形成し、これにより該 $M@C_{2n}$ カチオンを前記第三の溶液中に残存するどのフラーレン類からも分離すること。

20

(但し、Mは周期率表に記載されている元素であり、記号@は元素Mがフラーレンケージに内包されている又は内部にあることを表し、nは整数である。)

【請求項28】

フラーレン材料から、可溶であって酸化容易な $M@C_{2n}$ を分離する方法であって、以下の工程を有する方法。

(a) 該フラーレン材料を昇華して、これにより該 $M@C_{2n}$ をどの巨大フラーレン類及びどの非フラーレン類からも分離すること。

(b) 前記昇華したフラーレン材料を、ODCB中にて $AgSbF_6$ と接触させ、これにより該 $M@C_{2n}$ のカチオンを含む第一の溶液を形成すること。

30

(c) 前記第一の溶液を濾過してどの固体も除去し、これにより該 $M@C_{2n}$ カチオンをODCBに不溶であるどのフラーレン類からも分離すること。

(d) 該 $M@C_{2n}$ カチオンを前記第一の溶液に析出させ、該 $M@C_{2n}$ カチオンの塩を含む第一の析出物を形成し、これにより該 $M@C_{2n}$ カチオンを前記第一の溶液中に残存するどのフラーレン類からも分離すること。

(e) 前記第一の析出物を CH_2Cl_2 に溶解して該 $M@C_{2n}$ カチオンを含む第二の溶液を形成して、該 $M@C_{2n}$ カチオンを CH_2Cl_2 に不溶であるどのフラーレン類からも分離すること。

(f) 濾過した前記第二の溶液を、 $n-Bu_4NCl$ と反応させて、該 $M@C_{2n}$ カチオンの塩を含む第二の析出物を形成し、これにより該 $M@C_{2n}$ カチオンの塩を前記第二の溶液中に残存するどのフラーレン類からも分離すること。

40

(g) ODCB中に前記第二の析出物を溶解して、これにより第三の溶液を形成すること。

(h) 前記第三の溶液を $AgSbF_6$ と接触させ、これにより該 $M@C_{2n}$ カチオンを溶液中に形成すること。

(i) 前記第三の溶液に該 $M@C_{2n}$ カチオンを析出させ、該 $M@C_{2n}$ カチオンの塩を含む第三の析出物を形成し、これにより該 $M@C_{2n}$ カチオンを前記第三の溶液中に残存するどのフラーレン類からも分離すること。

(但し、Mは周期率表に記載されている元素であり、記号@は元素Mがフラーレンケージに内包されている又は内部にあることを表し、nは整数である。)

50

【請求項 29】

請求項 27 の方法において、M は Sc、Y、La、Sm、Eu、Tm、Yb、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Lu 及び Er からなる群から選択される方法。

【請求項 30】

請求項 29 の方法において、M は Gd である方法。

【請求項 31】

請求項 29 の方法において、M は Tm である方法。

【請求項 32】

フラーレン材料から不溶な $M@C_{2n}$ を分離する方法であって、以下の工程を有する方法。

(a) 該フラーレン材料を昇華し、これにより該 $M@C_{2n}$ をどの巨大フラーレン類及びどの非フラーレン類からも分離すること。

(b) 前記昇華したフラーレン材料を溶媒中で酸化剤に接触させ、これにより可溶性 $C_{2n} + M@C_{2n}$ 及び C_{2n} を含む溶液を形成すること。

(c) どの固体をも除去するために該溶液を濾過し、これにより前記不溶性 $M@C_{2n}$ を該溶媒に可溶性、どのフラーレン類及びどのフラーレンカチオンからも分離すること。

(但し、M は周期率表に記載されている元素であり、記号 @ は元素 M がフラーレンケージに内包されている又は内部にあることを表し、n は整数である。)

【請求項 33】

請求項 32 の方法において、更に、工程 (b) に先立って、前記昇華したフラーレン材料を洗浄して可溶性フラーレン類を除去する方法。

【請求項 34】

請求項 32 の方法において、M は Sc、Y、La、Sm、Eu、Tm、Yb、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Lu 及び Er からなる群から選択される方法。

【請求項 35】

請求項 34 の方法において、M は Gd である方法。

【請求項 36】

フラーレン材料から可溶性 $M@C_{2n}$ カチオンを分離する方法であって、以下の工程を有する方法。

(a) 溶媒中で該フラーレン材料を酸化剤に接触させ、これにより $M@C_{2n}$ カチオンを含む溶液を形成すること。

(b) 該溶液を濾過してどの固体も除去し、これにより前記可溶性 $M@C_{2n}$ カチオンをどの不溶性 $M@C_{2n}$ 及び該溶媒に可溶性空フラーレン類からも分離すること。

(但し、M は周期率表に記載されている元素であり、記号 @ は元素 M がフラーレンケージに内包されている又は内部にあることを表し、n は整数である。)

【請求項 37】

請求項 36 の方法において、更に、工程 (a) に先立って、該フラーレン材料を昇華することにより該 $M@C_{2n}$ をどの巨大フラーレン類及びどの非フラーレン類からも分離する方法。

【請求項 38】

不溶性 $M@C_{2n}$ を含むフラーレン材料からスモールバンドギャップ空フラーレン類を分離する方法であって、以下の工程を有する方法。

(a) 該フラーレン材料を昇華して、これにより該 $M@C_{2n}$ 及びスモールバンドギャップフラーレン類をどの巨大フラーレン類及びどの非フラーレン類からも分離すること。

(b) 前記昇華したフラーレン材料を溶媒中で酸化剤に接触させ、これによりスモールバンドギャップ空フラーレンのカチオンを含む溶液を形成すること。

(c) 該溶液を濾過して可溶性該スモールバンドギャップフラーレンのカチオンから前記不溶性 $M@C_{2n}$ を除去すること。

(但し、M は周期率表に記載されている元素であり、記号 @ は元素 M がフラーレンケージに内包されている又は内部にあることを表し、n は整数である。)

【請求項 39】

10

20

30

40

50

請求項38の方法において、更に、工程(b)に先立って、前記昇華したフラーレン材料を洗浄して、可溶性フラーレン類を除去する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、2001年10月1日出願の米国仮出願No. 60/326,307より優先権を主張しており、本出願内に引用としてその内容全体を言及している。

【背景技術】

【0002】

本発明はフラーレン類、特に内包フラーレンの化学的手法による精製に関連する。

現在のところ、内包フラーレン類は空フラーレン類に比べると非常に少量しか得ることができない。巨視的量の空フラーレン類と内包フラーレン類とを生成するのに用いられる主な製造方法はクレッチマー(Kratschmer)とハフマン(Huffman)により初めて明らかにされたカーボンアーク放電法(クレッチマー:1990)である。この方法は、およそ10~20%のフラーレン材料を含有する炭素煤を生成するが、その大半はC₆₀及びC₇₀である。また、この10~20%のうち、約1%のみが金属内包フラーレン類である。空フラーレン類と内包フラーレン類は密な混合物として同時に形成されるので、各々の特性調査を行う前にまず内包フラーレン類と空フラーレン類を互いに分離する必要がある。

金属内包フラーレン類の化学的な観点とその精製は、幾つかの公表された評論の主題となってきた(ベスヌヌ(Bethune):1993、ナガセ:1996、リユー(Liu):2000、シノハラ:2000)。多くの技術論文や科学報告書が、空フラーレン類と金属内包フラーレン類との分離及び精製について考察している。

これらの論文や報告書の大部分がクロマトグラフ技術、特に高速液体クロマトグラフィー(HPLC)を用いたものである。初の金属内包フラーレン類の高速液体クロマトグラフィー精製に言及した三つの主要論文があり、一つはSc₂@C₇₄、Sc₂@C₈₂及びSc₂@C₈₄についての論文(シノハラ:1993)である。他の二つはLa@C₈₂についての論文である(キクチ:1993、ヤマモト:1994)。最も生産力のある高速液体クロマトグラフィー手法は、現在は二段階の処理を行うもので、Sm@C_{2n}類のHPLC分離について明らかにした最近の報告書が、この手法に関して詳述している(オカザキ:2000)。この二段階高速液体クロマトグラフィー手法は、市販の2種類のHPLCカラムを連続して使用する。これらは日本のナカライテスク社製の「バッキープレップ(Buckyprep)」、米国のリージスケミカル(Regis Chemical)社製の「バッキークラッチャー(Buckyclutcher)」であり、どちらもフラーレン化合物分離用に特別に開発されたカラムである。メイヤーホフ(Meyerhoff)は、トリフェニルポルフィリンシリカ誘導体のHPLC固定相が、La@C₈₂及びY@C₈₂を、一段階で空フラーレンから分離するのに有効であることを報告している(シャオ(Xiao):1994)。

空フラーレン類に対してどの内包フラーレン類が濃縮されるかによる、溶媒抽出手法が様々に案出されてきた。これらの手法は典型的に極性溶媒を用いて、製造時のフラーレン煤中に、空フラーレン類に対してより高い割合で内包フラーレン類を抽出するために用いられる。使用される溶媒と抽出される内包フラーレン類の例を次に示す。

N-N-ジメチルホルムアミドはM@C₈₂を抽出する(M=Ceディン(Ding):1996、M=Gdスン(Sun):1999)。

アニリンはM@C₆₀(M=Y、Ba、La、Ce、Pr、Nd、Gd)を抽出する(クボゾノ:1996)。

ピリジンは混合フラーレン類M@C_{2n}(M=La、Ce)を抽出する(リユー:1998)。

同様の溶媒抽出が、クロマトグラフィーの稼働効率を高めるために、HPLCによる金属

10

20

30

40

50

内包フラレン類の分離より以前に行われてきた。ツォ (Tso) らは、混合 $Sc_m @ C_{2n}$ を濃縮するためのクロマトグラフィーを用いない手法を報告しており (ツォ: 1996)、 C_{18} 結合シリカを用いた固体相抽出が空フラレン類と $Sc_m @ C_{2n}$ とのクロロベンゼン溶液で行われ、この手法によって 20% から 30% の空フラレン類が選択的に除去された。

混合フラレン材料の内包フラレンを部分的に濃縮する昇華法が報告されている。エレジアンらは $La @ C_{82}$ の部分的濃縮のためのグラディエント昇華法を報告した (Yeretziyan: 1993)。ディーナーらは、温度を変数とした $La @ C_{2n}$ 及び $U @ C_{2n}$ の昇華研究を行った (Diener: 1997)。ケイグルらは、二段階温度昇華による $Ho_m @ C_{82}$ の濃縮を報告しており (Cagle: 1999)、またオガワらは、真空昇華濃縮による $Er @ C_{60}$ の濃縮についての報告を行った (オガワ: 2000)。

高濃度溶媒中での個々のイオン性フラレン化合物の製造について、1990年頃に巨視的量のフラレン生成が発見されてから今日に至るまでの関連文献を網羅する広範囲な概観が行われた (リード (Reed): 2000 (a))。この中では、フラレンのカチオン (陽イオン) C_{76}^+ (ボルスカー (Bolskar): 1996、ボルスカー: 1997)、 C_{70}^+ (ボルスカー: 1997)、 C_{60}^+ (ボルスカー: 1997、リード: 2000 (b))、 HC_{60}^+ (リード: 2000 (b)) の合成及び塩の分離実験の完全な詳細が報告されている。ツマンスキー (Tumanski: 1998) らは、指定した $H(La @ C_{82}^+)$ 及び $H(Y @ C_{82}^+)$ 類の原位置検出を報告している。

ディーナーらが取得した米国特許 6,303,016 では、スモールバンドギャップフラレン類 (small band gap fullerenes) を溶解可能になるまで還元することにより、混合物からスモールバンドギャップフラレン類を抽出する方法を開示している。いったん溶解すると、スモールバンドギャップフラレン類は電荷を中性に戻し元に戻る。同様な方法として、電気化学的還元法を用いてバンドギャップの大きい空フラレン類と、スモールバンドギャップフラレン C_{74} を分離する電気化学的方法が行われた (ディーナー: 1998)。この方法では、非常に高い電子親和力によって、他の大半の空フラレン類に比べて、陽電位においてより還元されるので、アニオン (陰イオン) C_{74}^- が選択的に生成される。 C_{74}^- は中性フラレンから分離し、大量の電気化学的還元により、プラチナ電極上に中性の C_{74} として最終的に取り出された。この方法はまた、ガドリニウム内包フラレン生成についても関連して行われた。これは $Gd @ C_{2n}$ の一般式で表されるガドリニウム内包フラレン及び C_{74} を豊富に含みながらも、バンドギャップの大きい空フラレン類を殆ど含まない材料の製造であった。この方法が基礎としているのは、空フラレンに比較して C_{74} 及び $Gd @ C_{2n}$ が非常に高い第一還元電位を有する点である。原則的には、バンドギャップがより大きい空フラレン類と金属内包フラレン類を分離するため、又は高い割合で存在する C_{60} と C_{70} から C_{70} 以上の高次フラレン類を分離するための、同様な還元手法が実施可能である。

個々のフレライド (還元フラレン) 類の単離後、しばらく時間をおいて、空フラレンカチオン (又はフラレニウム) の可逆的な電気化学的検出が行われた。フラレニウムとは、中性分子の HOMO (最高被占有軌道) レベルから一電子が除去されたフラレンである。この検出には他の電解還元実験に必要とされるよりも厳密な条件及び異なる溶媒を必要とする。標準的な空フラレン類の HOMO レベルは比較的エネルギーが低いので、HOMO より電子を 1 除いて形成したフラレンカチオン類は親電子性が高い。この特質によってフラレニウムは求核試薬に対して高い反応性を示す。これらの理由により、フラレンカチオンは溶媒中の水などの微量の不純物に反応しやすい。そのためフラレンの製造には純度の高い溶媒と厳密に水を排除した状態が好ましい。好ましい溶媒は、非求核的であって弱配位性である。塩化アルカン溶媒及び塩化アリン溶媒は、前記の電気化学的実験において、生成した短寿命のカチオンに対して適度に非反応性であることが分かった。空フラレン類の一電子酸化電位について、表 1 の E_1^{ox} の欄にまとめた。もっとも豊富に入手できる C_{60} と C_{70} は、希な高次フラレンよりも酸化されにくいことを明記しておく。高い酸化電位 (およそ +0.7 V vs. Fc/Fc^+ より大きい) は、

10

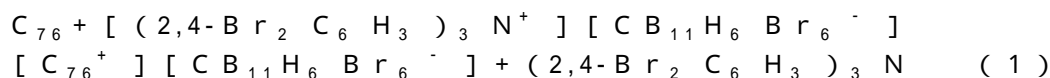
20

30

40

50

これらのフラレンカチオンが非常に反応しやすいということを裏付けるものである。フラレニウムイオンの電気化学的発生と検知は秒単位であるため、これらの結果はフラレンカチオンが単塩体として分離され生成されたことを保証するものではない。フラレニウムカチオンの合成は個々のフレライドのアニオンの分離よりも困難である。ボルスカーらは「フラレンを酸化させフラレンカチオンにするための問題というのは、そのために十分強力でありながら、求核反応をしない酸化剤を発見するという問題である」と述べている（ボルスカー：1999）。この酸化剤は、中性フラレンから電子を取り出すのに十分な熱力学的駆動力を有していなければならない。しかしいったん酸化が行われると、還元された酸化剤は、新しく形成されたフラレンカチオンと続けて反応してはならない。また、この新しく形成されたフラレンカチオンの陽電位を平衡させるために、酸化剤はカウンターアニオン（対陰イオン）の放出を必要とする。このアニオンは不活性であって、求核攻撃や求核付加、又はフラレンの電子還元どちらの形にしても、フラレンカチオンと反応してはならない。このフラレニウムカチオン塩の最初の合成は、 $[C_{76}^+][CB_{11}H_6Br_6^-]$ の合成であり（ボルスカー：1996）、この文献には以上に述べた原則が記述されている。最初のフラレン酸化実験においては C_{76} がテスト対象とされたが、これは C_{76} の酸化電位が C_{60} （及び C_{70} ）の酸化電位よりも低く、 C_{76} が純 D_2 異性体として市販されていたためである。 $[C_{76}^+][CB_{11}H_6Br_6^-]$ の合成は、下記式のように行われた。



この場合の酸化剤は、トリス（2,4-ジブモフェニル）アミンのラジカルカチオンであった。 $+1.16V$ の E° では、 C_{76} から電子を取除くのに十分な酸化能力を有している（ $E_1^{ox} = +0.81V$ ）。中性アミンの還元による生成物は、立体的及び電気的な理由によって非常に弱い塩基性で、新たに形成されるフラレンカチオンと反応しない。 C_{76}^+ に対するカウンターイオンとなる、酸化剤の六臭化カルボランアニオン $[CB_{11}H_6Br_6^-]$ は、おそらく知られている中では最も求核性が低く低反応のアニオンであり（リード：1998）、フラレニウムイオンと反応しない。特に六八口ゲン化カルボランアニオン $[CB_{11}H_6X_6^-]$ （但し、 $X = F, Cl, Br, I$ ）が特に求核性と配位が弱いために、かつて分離するのが不可能だと考えられていた非常に親電子的である、様々なカチオンを今日では合成することができる。この合成の優れた例としては、カウンターアニオンである六塩化カルボラン $[CB_{11}H_6Cl_6^-]$ と非常に強い酸化剤を組み合わせ用い、 C_{60}^+ 及び C_{70}^+ フラレニウムラジカルカチオンを合成するものである（リード：2000（b））。この特に不活性なアニオンを組み込んだ新規の超酸性固体 $[H^+][CB_{11}H_6Cl_6^-]$ が合成され C_{60} をプロトン化するのに用いられた。そして得られた、安定しており完全に特徴付けられた化合物 $[HC_{60}^+][CB_{11}H_6Cl_6^-]$ が、分離されたプロトン化フラレン類としては最初の例である。この極度な酸化とプロトン化の成功、つまり C_{60}^+ 及び HC_{60}^+ の濃縮溶媒中での合成は、フラレンが実際にプロトン化及び酸化可能であるということと、結果として生じるカチオン性フラレン類が安定しており、適切な実験的条件下で処理可能であって分離できるということを示す役割を果たした。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

しかしながら未だに当該分野においては、フラレン類、特に内包フラレン類の精製についてはさらに改良された方法が必要である。本発明は、空フラレン類と内包フラレン類の化学的特質の明確な相違を利用した、従来の方法に代わる新規の精製方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0004】

発明の要約

10

20

30

40

50

一般的に、フラレンは燃焼法もしくは電気アーク法により得られた煤から得られる。そのような煤中には C_{60} が最も多く含まれているが、また、高次フラレン類や金属内包フラレン類、内包フラレン類などのような他のフラレン類も微量ながら含んでいる。この微量のフラレン類を複合混合物から精製することは、多くの科学者が一様に直面している難題である。本発明においては、望ましいフラレンを化学修飾することによりこの問題を解決した。望ましいフラレンを化学修飾するとは、目的とするフラレン類と目的外のフラレン類に異なる化学的特性を付与することで、これらフラレン類の分離を可能にするということである。例えば、本発明は内包フラレン類と空フラレン類との分離精製を可能にし、これによりフラレン化学における長年にわたる問題を解決する。

10

本発明は、フラレン混合物中において、第一のフラレン群と第二のフラレン群とを、以下の処理により分離する方法を提供する。まず、第一と第二のフラレン群を含むフラレン混合物を用意する。前記第一もしくは第二のフラレン群のうちどちらか一つの安定したフラレンカチオンを溶媒中に形成し、前記フラレンカチオンをもう一方のフラレン群より分離する。このカチオン類の選択的形成は、化学的な酸化や電気化学的な酸化、又はカチオン性親電子基を化学的に付加することにより行われる。それから、再結晶化又は沈殿化の手法により、カチオン化したフラレンと中性フラレンとを分離する。

本発明の方法は、異なるフラレン類の分離精製に利用及び適用されるものであり、フラレン類とは、以下に限定されるものではないが、金属内包フラレン類及び非金属内包フラレン類や、高次の空フラレン類、外部誘導体化された空フラレン類及び他の内包フラレン類、空ヘテロフラレン類及び内包ヘテロフラレン類、そしてこれらの組み合わせである。

20

本発明は一実施例において、フラレン類の特定の種類又は特定のフラレン類の酸化電位の相違に基づいてフラレン類を精製する方法、特にフラレン材料の混合物を製造する内包フラレン類のアーク合成に関連する。このフラレン材料は、様々な個別のフラレン類の複合混合物であり、 C_{60} 及び C_{70} を最も豊富に含んでいる。 C_{60} 及び C_{70} フラレンは、内包フラレン類や高次フラレン類といった、その他多くのフラレン材料中の微量成分とは酸化電位が異なっている。従って、フラレン材料を溶媒中で適切な酸化剤を用いて酸化すれば、 C_{60} 及び C_{70} を中性に留めつつ、内包フラレン類や高次フラレン類そしてそれらの混合物を選択的に酸化することができる。そして溶媒の極性を減じることによって、 C_{60} 及び C_{70} は溶解したままで、酸化されたフラレン類が析出又は再結晶化する。更に、析出した酸化フラレンから溶媒を分離し、適切な還元剤を用いて酸化されたフラレンを還元し、酸化されていない以前の状態に戻す。

30

また、本発明は一実施例において、目的のフラレン類をフラレン材料から精製する方法に関連する。この方法は以下の(a)~(f)で構成する。(a)まず目的のフラレン類と望ましくないフラレン類とを含むフラレン材料を用意する。

(b)そして目的のフラレン類又は望ましくないフラレン類のうちどちらか一つの安定したフラレンカチオンを溶媒中に形成し、

(c)溶媒の極性を減じてフラレンカチオンを析出させ、

40

(d)沈殿したフラレン類から溶媒を分離する。

一実施例において、目的のフラレン類は、フラレン材料中の望ましくないフラレン類とは異なる酸化電位を有している。この実施例の好ましい見地においては、その酸化電位がフェロセン基準を用いて0.10Vである。この実施例の別の好ましい見地においては、その酸化電位が0.30Vである。また別の好ましい見地においては、目的のフラレンとは内包フラレン類、高次フラレン類、金属フラレン類及びそれらの混合物である。

もう一つの実施例において、本発明は目的のフラレン類の純度を高める方法に関連する。この方法は以下の(a)~(d)で構成する。

(a)目的のフラレン類と望ましくないフラレン類を含むフラレン材料を用意する

50

- 。
- (b) そして目的のフラーレン類と望ましくないフラーレン類のうちどちらか一つの安定したフラーレンカチオンを溶媒中に形成し、
 - (c) 溶媒の極性を減じてフラーレンカチオンを沈殿させ、
 - (d) 沈殿したフラーレン類から溶媒を分離し、目的のフラーレン類の純度を高めることができる。

このカチオンの選択的形成は、化学的な酸化や電気化学的な酸化、又はカチオン性親電子基を化学的に付加することにより行われる。それから再結晶化又は析出化の手法によりカチオン化したフラーレンと中性フラーレンとを分離する。

もう一つの実施例において、更に、本発明は C_{60} 及び C_{70} フラーレン類を実質的に含まない内包フラーレン1種を生成する方法にも関連する。この方法は以下の処理によって構成される。まず C_{60} 及び C_{70} フラーレン及び前記内包フラーレンを含むフラーレン材料を用意する。前記内包フラーレンの安定したフラーレンカチオンを溶媒中に形成し、溶媒の極性を減ずることによって前記フラーレンカチオンを析出させる。そして、 C_{60} 及び C_{70} フラーレン類を含む溶媒を、析出した前記内包フラーレンから分離する。

また、もう一つの実施例において、更に、本発明はフラーレン材料と C_{60} 及び C_{70} フラーレンを分離する方法に関連する。この方法は以下の処理によって構成されている。まず、第一フラーレン群(C_{60} と C_{70})及び第二のフラーレン群(他のフラーレン類)を含むフラーレン材料を用意する。第二のフラーレン群の安定したカチオンを溶媒中に形成し、溶媒の極性を減ずることによって前記フラーレンカチオンを析出させる。そして C_{60} 及び C_{70} を含んだ溶媒を、析出した第二のフラーレン群から分離する。

特定の化学物質と酸化還元特性によって、微量に含まれるフラーレン物質を、他の大量に含まれるフラーレン物質と共に、混合物から化学的に分離する方法は、幅広い種類の内包フラーレン材料及び空フラーレン材料の精製に用いることができる。これより金属内包フラーレン類を空フラーレン類から分離する手順について説明する。この手順は、適切な化学的及び/又は酸化還元特性を有する、以下に例を示すフラーレン材料に適用される。しかしこの例に限定されるものではない。

(A) $M@C_{82}$ で表される金属内包フラーレン類と、空フラーレン類及び $M_m@C_{2n}$ で表される他の内包フラーレン類との分離は、 $M@C_{82}$ 類を化学的に又は電気化学的にかで一電子酸化させ、それらの分子カチオン $M@C_{82}^+$ にすることで行われる。これは、 $M@C_{82}$ の可能性のある異なる構成異性体及び/又は光学異性体の全てを含む(但し、Mは周期率表に記載されている元素であり、記号@は元素Mがフラーレンケージに内包されている又は内部にあることを表す。また、mは整数の1、2又は3であり、nは整数である。)

(B) 個々の分子として及び/又は一般的なフラーレン類としての $M_m@C_{2n}$ で表される金属内包フラーレン類と空フラーレンとの分離は、 $M_m@C_{2n}$ 類の分子カチオンを化学的に又は電気化学的にかで一電子酸化させ、それらの分子カチオン $M_m@C_{2n}^+$ にすることで行われる。これは中性状態にあって高い不溶性を示すが、分子カチオンとしては可溶で抽出可能である $M_m@C_{2n}$ の抽出と分離も含む。これらのフラーレン類の多くがこれまで分離されたことがなかった。また、 $M_m@C_{2n}$ の全ての異なる構成異性体及び/又は光学異性体を含む。

(C) 昇華物に豊富な不溶性の $M@C_{2n}$ 類、具体的には $M@C_{60}$ 、 $M@C_{70}$ 及び $M@C_{74}$ (但し、Mは内包される三価のランタノイド系元素、つまりCe、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Lu及び可能性としてはEr)の分離は、 $M@C_{2n}$ 類を化学的に又は電気化学的にかで一電子酸化させ、それらの分子カチオン $M@C_{2n}^+$ にすることで行われる。特に、可溶性の C_{2n} 及び $M@C_{2n}$ を溶媒の洗浄除去をし、酸化可能である C_{2n} と $M@C_{2n}$ を酸化的に可溶化させて除去することによって、不溶性の $M@C_{2n}$ を後に残して分離を行う。

(D) 昇華物に特に豊富な不溶性の $M@C_{2n}$ 類、具体的には $M@C_{60}$ 、 $M@C_{70}$ 及び $M@C_{74}$ (但し、Mは内包される二価のランタノイド系元素、つまりSm、Eu、Tm、Yb

10

20

30

40

50

)の分離は、 $M@C_{2n}$ 類を化学的に又は電気化学的にかで一電子酸化させ、それらの分子カチオン $M@C_{2n}^+$ にすることで行われる。

(E)一般的な類としての、高次の空フラーレン C_{2n} (C_{60} 及び C_{70} よりも高次)と C_{60} 及び C_{70} との分離は、 C_{2n} を、内包フラーレンが存在しない状態で、化学的に又は電気化学的にかで一電子酸化させ、それらの分子カチオン C_{2n}^+ にすることで行われる。これは C_{2n} の全ての異なる構成異性体及び/又は光学異性体を含む。

(F)空フラーレン類と、選択的に酸化可能な官能基によって外部誘導体化された内包フラーレン類との分離は、カチオン誘導体化フラーレン類とカチオン誘導体化内包フラーレン類を形成する化学的又は電気化学的手段によって行われる。結果として生じる酸化化合物はフラーレンケージ構造であるか、外部が官能基であるか、又はその両方である。

10

(G)骨格置換の空フラーレン類及び内包フラーレン類(例えば、ヘテロフラーレン類)と、非置換フラーレン類及び内包フラーレン類を分離するには、炭素以外の元素へと置換した1以上の独立した炭素原子をフラーレン殻に有するヘテロフラーレンを、化学的に又は電気化学的に酸化してそれらの分子カチオンにする。

(H)非金属を内包するフラーレン類(例えば、 $N_m@C_{2n}$ 、 $P_m@C_{2n}$ など)と空フラーレン類との分離は、所定の内包フラーレン類を化学的に又は電気化学的にかで一電子酸化して、相当する分子カチオンにすることにより行われる。この発明は、 $Sc_3N@C_{80}$ や $ErSc_2N@C_{80}$ などのような複数元素を混合して内包するフラーレンの分離にも適用することができる。

(I)上記AからHまでの、カチオン性フラーレン類の選択的形成に基づいた分離区分は、化学的プロトン化又は他のカチオン性親電子基の付加によって行われる。これは上述の化学的又は電気化学的酸化を通じて行われるフラーレンカチオン形成とは全く異なるものである。カチオン形成は、酸化電気化学反応によって行ってもよいし、プロンステッド酸によるプロトン化又は求電子試薬の付加などのカチオン化剤の化学的付加によって同様に行ってもよい。本発明では、光化学的カチオンの生成方法を用いることも可能であり、これは酸化とプロトン化の一般的な化学的方法の一方法と考慮される。

20

本発明は、新規のカチオン性フラーレン類の包括的な製造方法について記述する。これらのフラーレンカチオンは続けて他の目的で使用することができる。例えば、他の方法では得ることの難しい外部誘導体化されたフラーレン及び/又は内包フラーレン化合物を製造するために、求核試薬を用いた誘導体化反応に続いて使用することができる。

30

ここで記述される化学的精製方法は、フラーレン製造の標準的な方法であるアーク放電法やレーザーアブレーション法以外の新たな方法によって製造されたフラーレン材料にも適用される。例えば、この化学的精製方法は、現在入手できる量よりも多い内包フラーレンの生成量を含む材料を製造するいずれの新規方法にも適用される。ここで記述される包括的方法は、本発明の開示以前には不可能であったプロセスで純粋な金属内包フラーレン合成物の大量分離を可能にするものである。

本発明は、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)を主とする従来の分離精製技術を超えて重要な進歩を提供する。本発明は、分離しようとするフラーレン材料の化学的物性の強い相異を利用するものであるが、従来のHPLCでのフラーレン材料の分離は一般的に、フラーレン類の中で同質の化学的物性に依存している。従って、HPLCを用いた方法では相当な時間とコストが必要である。本発明ではHPLCとは異なる、一般的に入手可能な機器を使用するし、通常入手可能な溶媒、反応剤を使用する。そして、開示される方法は、クロマトグラフィー技術に比較すると大規模な生産拡大に馴染みやすい。また、本発明で開示される方法はクロマトグラフィー技術に先立って準備段階としても使用でき、クロマトグラフィーの効率を大幅に向上することができる。さらに都合のよいことには、本発明では最終精製製品が固体状態であるため、困難である低蒸気圧溶媒及び高沸点溶媒の除去をしなくてもすむ。

40

開示される酸化抽出の手法は、カチオンとして中性であれば通常、不溶性で抽出不可能である $M_m@C_{2n}$ (又は可溶で抽出可能であるが非常に効率が低い)の効率的な抽出を可能にするという点で、従来の技術を越えた重要な進歩であり、得られる内包フラーレン類の

50

総生成量を増加させる。また、極性が高く及び/又は強配位の溶媒を、部分選択的な抽出を行う反応剤として用いるような、様々な溶媒抽出方法を越えた進歩である。そのような溶媒は、内包フラーレン類を、本発明よりも低効率で空フラーレン類との混合物として抽出する。また、本発明は金属内包フラーレン類に、予測できないプロセスで外部から結合する可能性のあるこれらの高極性及び/又は強配位の溶媒を用いない。

【発明を実施するための最良の形態】

【0005】

発明の詳細な説明

特に明記しない限り、用語は以下のように定義されるものである。

ここで使用される「フラーレン材料」という用語は、1種以上の特定のフラーレン類を含む材料を言う。この用語は、一般的に未処理又は簡単に処理したフラーレン前段階原料、つまり煤を指すが、この用語はまた、煤から更に処理されてなお特定のフラーレン類の混合物を含むような、未精製フラーレン材料をさすこともある。

ここで使用される「フラーレン」という用語は、酸化電位又は還元電位という物理的若しくは化学的特性に基づいて、その他のフラーレンから区別される特定フラーレン又はフラーレン類をいう。もし特定のフラーレンでないフラーレン類であれば、その物理的又は化学的特性を表す数値には幅がある。つまり、その類の酸化電位の数値には幅があるということである。分離処理においては、フラーレン材料中のある1種のフラーレンは「目的の」又は「望ましい」フラーレンとして表現される。一方では、その他のフラーレン(類)は「目的外の」又は「望ましくない」フラーレンとして表現される。本発明での使用に適したフラーレンは、これにより限定されるものではないが、空フラーレン類、空フラーレン誘導体類、高次の空フラーレン類、スモールバンドギャップ空フラーレン類(empty small band gap fullerene)、ヘテロフラーレン類、内包フラーレン類、内包フラーレン誘導体類、そして、多層及び/又は同心球状であってNが50以上の巨大フラーレン類である。

「カチオン」という用語は1以上のカチオンを指す。また、「安定したカチオン」とは、中性状態に戻らないカチオン、又はその形成条件において不可逆的に反応をするカチオンである。

「酸化フラーレン」という用語は、一電子が除かれた又は一正電荷が付加されたフラーレンを指す。また、「酸化容易なフラーレン」とは、その酸化電位が0.8Vに等しいかそれよりも小さいフラーレンである(フェロセン/フェロセニウム対に対して)。

ここで使用される「C₆₀及びC₇₀を実質的に含まない内包フラーレン類」とは、その20重量%以下がC₆₀及びC₇₀である内包フラーレン材料をいう。好ましくは、「C₆₀及びC₇₀を実質的に含まない内包フラーレン類」とは、その20重量%以下がC₆₀及びC₇₀である内包フラーレン材料をいう。

一般的には、フラーレン類はほとんどの有機化合物に比較すると、全ての溶媒に対して「低溶解性」を有する。本出願では相対的な可溶性を「可溶」「中程度に可溶」「やや可溶」「実質的に不溶」「不溶」として、C₆₀の各種溶媒に対する公知の可溶性スケールに則り定義する(ルオフ(Ruoff)ら:1993を参照)。C₆₀は、アセトニトリル及びメタノールのような極性溶媒に対しては不溶である(計測できる量が溶解しない)。また、C₆₀はテトラヒドロフランのような極性溶媒に対しては実質的に不溶である(溶解する量が0.001mg/mLよりも少ない)。そして、C₆₀はアルカン炭化水素及びハロアルカンにはやや可溶である(アルカン炭化水素には0.002~2mg/mLが溶解し、ハロアルカンには0.1~5mg/mLが溶解する)。また、様々な溶媒に対してやや可溶から可溶である。(ベンゼンに対する1.7mg/mLから1,2-ジクロロベンゼンに対する27mg/mLまでの範囲にわたる)。そして、置換ナフタレン類には可溶である(30mg~50mg/mLが溶解する)。従ってここで定義される溶解性は、以下のようになる。不溶:実質的に0mg/mLの溶解量である。ほとんど不溶:0mg/mLを越え、0.001mg/mLと等しいかより少ない溶解量である(この量は「微量」と表される)。やや可溶:約0.002~約5mg/mLの溶解量である。中程度に可溶:

10

20

30

40

50

5 mg/mL を越え、約 20 mg/mL よりも少ない溶解量である。可溶：約 20 mg/mL を越える溶解量である。以上に述べたように、不溶であるフラレン類は、非反応性極性溶媒にも不溶である。これらの一般的な溶媒に溶解するフラレン類（例えば C_{60} ）は、極性溶媒には不溶、ほとんど不溶又はやや可溶であるが、この溶解性は溶解しようとするフラレンに依存する。

フラレン類と内包フラレン類（内部に単数又は複数の原子を内包するフラレン）は、最近発見された化学化合物である。フラレンは、分子のダングリングボンドや電子が満たされたボンドを持たない、全て炭素分子による籠状分子である。 C_{60} が最も豊富にあるフラレンであり、次に豊富なのが C_{70} である。より大きい C_{2n} 、つまり、 C_{76} 、 C_{78} 、 C_{82} 、 C_{84} などのフラレン類（ $2n$ は 70 から 100）は「高次フラレン」と呼ばれる。空フラレン分子の特徴的な類である C_{74} (D_{3h}) 及び C_{80} (I_h) などは HOMO-LUMO ギャップが小さく、固体状態でスモールバンドギャップ物質として振舞う（ディーナー：1998）。これらの空フラレンは「スモールバンドギャップフラレン」という用語で呼ばれる。

「フラレン」という用語は、ここでは一般的に、その大きさにかかわらず、五員環及び六員環の炭素環を有する閉殻構造を持つ炭素化合物をいう。また、この用語は、豊富に存在する低分子量の C_{60} 及び C_{70} フラレン、より大きなフラレンとして知られる C_{76} 、 C_{78} 、 C_{84} 、そして高分子量であり N が 50 以上の C_{2N} （巨大フラレン）を含むものとする。この巨大フラレンは、多層及び/又は同心球状のフラレンである。さらにこの用語は、当該分野で理解されている意味で「溶媒抽出可能なフラレン」であり（トルエン又はキシレンに可溶性低分子量フラレンを一般に含む）、抽出不可能な高分子量フラレンをも意味する。この高分子量フラレンは、少なくとも C_{400} の巨大フラレンをいう。加えて「フラレン類」には、ここで具体的に述べられた中で、単数又は複数の元素、特に単数又は複数の金属元素を内包する内包フラレン、フラレンケージの単数又は複数の炭素が、ホウ素又は窒素のような非炭素元素で置換されたヘテロフラレンをいう。さらに、「フラレン物質」という用語は、一般にフラレン類の混合物を含有する材料、及び1種もしくは2種以上のフラレン類をその他の物質と共に含む混合物を含有する材料をいう。これは例えば、公知のフラレン合成の過程で形成されうる無定形の炭素質物質である。又はフラレン性材料は未処理又は簡単に処理したフラレン材料であり、燃焼煤だけでなく、例えば抽出及び/又は昇華によって少なくとも部分的に精製されたような未処理又は簡単に処理したフラレン材料を含む。

フラレンは「カーボンナノ材料」と呼ばれる物質の広範囲な類である。ここでは一般的に、ほとんどが炭素質であり、炭素原子の位置により形成された六角形の中に五員環を含むことによりグラファイトの曲がりを示す六員環を有し、そして少なくともナノメートル程度の外形を有する物質をいう。カーボンナノ材料の例としては、以下に限定されるものではないが、フラレン、単層カーボンナノチューブ（SWNT）、多層カーボンナノチューブ（MWNT）、ナノチューブ、ナノメートル程度の外形を有する多層の炭素構造体がある。カーボンナノ材料は煤中に生成され、特定のケースにおいては、煤から分離するかもしくは煤中に濃縮する。フラレンなどのカーボンナノ材料の合成中に生成する煤は、更なるカーボンナノ材料の精製と濃縮の元となるか又はそれ自身が望ましいカーボンナノ材料の特質を有し、その特質を伝達する付加物として有用なカーボンナノ材料の混合物を含んでいる。「カーボンナノ材料」という用語は、限定無しに使用される場合には、検出可能な量のカーボンナノ材料を含有する煤を含んだ意味で用いられる。例えば、「フラレン性煤」という用語は、当該分野においては、フラレンを含む煤という意味で用いられる。つまり、フラレン性煤という語はカーボンナノ材料という語に意味的に包含されているのである。非フラレン性の炭素質物質とは、これらに限定はされないが、無定形の炭素質物質に加えて非フラレン性カーボンナノ材料を含む。カーボンナノ材料が無定形の炭素質物質なのではない。

内包フラレンとは、その内部空間に単数又は複数の原子を包みこんでいるフラレンケージであり、一般式 $M_m @ C_{2n}$ で表される。但し、 M は元素、 m は 1、2、3 又は 4 以上

10

20

30

40

50

の整数、 n は整数である。記号@は、フラーレンケージ内の元素 M が内包されている又は内部にあるという状態を表す。様々な条件下で、大部分の空フラーレンケージに対応する内包フラーレン類が生成され、検出されているが、本発明において有用な金属内包フラーレン類が内包している元素 M は、ランタノイド金属、遷移金属、アルカリ金属、アルカリ土類金属、放射性金属である。但し、これら元素に限定されるものではない。その他に本発明に有用なのは、放射性元素を内包している内包フラーレン類である。放射性元素には、天然同位体又は人工同位体を含む。また、放射性元素として、ヨウ素、リン、ビスマス、アンチモン、ヒ素等、銅に加えて、アクチニド系金属などの非金属又は半金属がある。 $He@C_{60}$ 、 $N@C_{60}$ 、 $P@C_{60}$ などの非金属内包の研究が進んでいる中でも、ランタノイド系金属内包フラーレンが最近はるかに注目を集めている。 $M@C_{2n}$ で表される金属内包フラーレンの中では、 $M@C_{82}$ の式を有するものが、最近の研究の中心である。他の $M_m@C_{2n}$ 及び複金属を内包する $M_m@C_{2n}$ の研究が、上記研究よりも遅いペースで進められているが、これは、キャラクタリゼーションに必要な量の分離された材料が十分に入手できないためである。

10

本発明では、フラーレン材料中の第一のフラーレン及び第二のフラーレンを分離する方法を以下のように行う。

(a) 溶媒中に前記フラーレン材料を入れる。

(b) 前記第一のフラーレンから安定したフラーレンカチオンを形成する。ここでは、前記フラーレンカチオン若しくは前記第二のフラーレンの少なくともどちらか1つが可溶である溶媒が選択されている。

20

(c) 前記第二のフラーレンと前記フラーレンカチオン又はフラーレンカチオン塩を分離する。

この方法には前記カチオンを中性状態に戻す処理を含んでもよい。

上記方法でのカチオン性フラーレン類の選択的形成は、化学的酸化、電気化学的酸化、若しくはカチオン性親電子基の化学的付加によって行う。カチオンの形成も同じく、酸化物質によって、又はブロンステッド酸又は求電子試薬の付加によるプロトン化のような、カチオン性試薬の化学的付加によって行う。本発明では、酸化及びプロトン化のための一般的な化学的手法の一端として、光化学的カチオン発生法を用いることができる。

カチオン性フラーレン類の選択的形成の次に分離処理を行う。この分離処理には幾つかの方法がある。その一実施例においては、第二のフラーレン及びフラーレンカチオンの両方が、溶媒に実質的に可溶である。そして溶媒の極性を減じてフラーレンカチオン塩を析出させ、溶媒から析出したフラーレンカチオン塩を分離して、フラーレンカチオンを第二のフラーレンから分離する。第一のフラーレンは溶媒に可溶であっても不溶であってもよい。この精製処理は、カチオン性フラーレン化合物と中性フラーレン化合物との溶解性の違いを利用するものである。イオン性化合物は高極性及び高誘電率の溶媒に可溶であるが、反対に非イオン性化合物は低極性及び低誘電率の溶媒に可溶である。この相違性は分離に用いるのに有利である。オルトジクロロベンゼン(ODCB)の様な溶媒は、フラーレンアニオン、フラーレンカチオン、フラーレン中性イオンを溶解することができる。炭化水素ヘキサンのような無極性溶媒が、フラーレン中性分子とフラーレンカチオン分子が混合しているODCB溶液に付加された場合、極性が急激に減じて、中性分子の大半が溶液中に残存しつつカチオン分子が固体の塩として析出する。

30

40

別の実施例においては、分離処理は以下のように行われる。第一と第二のフラーレンは溶媒に実質的に可溶であり、フラーレンカチオンが溶媒に実質的に不溶である。そして、前記フラーレンカチオンが塩として析出して、そのフラーレンカチオン塩沈殿物を溶媒から分離することにより第二のフラーレンと分離する。この析出は酸化的カチオン形成によって発生する。

また別の実施例においては、第一と第二のフラーレンが溶媒に実質的に不溶であり、フラーレンカチオンが溶媒に実質的に可溶である。そして、溶媒に不溶である第二のフラーレンを溶媒から分離することにより、フラーレンカチオンを第二のフラーレンと分離する。

(フラーレン類の酸化)

50

一般的に、空フラーレン類は酸化しにくいが還元しやすい（酸化とは単数又は複数の電子の除去をいい、還元とは単数又は複数の電子の付加をいう。）。 C_{60} の分子は、この原型的な例である。 C_{60} は、その低く及び三重縮退したHOMOレベルにより、6個までの電子を受容することができる。溶液中の6電子の電気化学的な可逆的還元とそれらの電位が、サイクリック・ボルタンメトリー及び各種のパルス法によって検知、計測された。更に、電気化学研究によって C_{70} 及びそれより高次のフラーレンが類似した振る舞いを示すことが分かった。選択された空フラーレンの4段階までの還元レベルを下記の表1にまとめた。

【 0 0 0 6 】

【表 1】

溶液中の空フラレン類について、任意の酸化還元パラメータ対フェロセン基準

(特に明記しない限り、フェロセン/フェロセン⁺=0.0V サイクリックボルタンメトリウムである)

フラレン	溶媒 ^a	E ₁ ^{Red}	E ₂ ^{Red}	E ₃ ^{Red}	E ₄ ^{Red}	E ₁ ^{Ox}	文献
C ₆₀	PhMe/MeCN ^b	-0.98	-1.37	-1.87	-2.35		シェ (Xie) : 1992
	TCE ^d	-1.06				+1.26	シェ : 1993
C ₇₀	PhMe/MeCN ^b	-0.97	-1.34	-1.78	-2.21		シェ : 1992
	TCE ^d	-1.02				+1.20	シェ : 1993
C ₇₆	PhMe/MeCN ^c	-0.83	-1.17	-1.68	-2.10		セレグ (Selegue) : 1994
	TCE ^{d,f}	-0.83	-1.12			+0.81	ヤン (Yang) : 1995
C _{2v} -C ₇₈	PhMe/MeCN ^c	-0.72	-1.08	-1.79	-2.16		セレグ : 1994
	TCE ^{d,f}	-0.77	-1.08			+0.95	ヤン : 1995
D ₃ -C ₇₈	CH ₂ Cl ₂	-0.64	-0.94	-1.70	-2.05		ブードン (Boudon) : 1994
	TCE ^{d,f}	-0.77	-1.08			+0.70	ヤン : 1995
C ₂ -C ₈₂	ODCB ^h	-0.69	-1.04	-1.58	-1.94	+0.72	スズキ : 1996
	TCE ^{d,f}	-0.67	-0.96	-1.27		+0.93	ヤン : 1995
C ₈₆ ^j	ODCB ^h	-0.58	-0.85	-1.60	-1.96	+0.73	スズキ : 1996

a 支持電解質 0.1Nbu₄NPF₆

b -10°C

c PhMe:MeCN=5.4:1

d TCE=1,1',2,2'-テトラクロロエタン

e PhMe:MeCN=8:2

f オスターヤング矩形波ボルタンメトリウム (OSWV)

g -15°C

h オルトジクロロベンゼン

i 還元していない異性体

j 主要な異性体

【0007】

フラレンニウムカチオンの合成は個々のフレライドアニオンの分離よりももっと困難な合成である。酸化剤は、中性フラレンから電子を取り出すのに十分な熱力学的駆動力を有していなければならない。いったん酸化が行われると、還元された酸化剤は、新しく形成されたフラレンカチオンと続けて反応してはならない。また、この新しく形成されたフラレンカチオンの陽電荷を平衡させるために、酸化剤はカウンターアニオンの放出を必

要とする。このアニオンは不活性であって、求核攻撃又は付加、或いはフラーレンの電子還元どちらによっても、フラーレンカチオンと反応してはならない。一般に、フラーレンカチオンは溶媒中の微量の不純物、例えば水、に反応しやすい。そのためフラーレンの製造には純度の高い溶媒と厳密に水を排除した状態が好ましい。

一般的に、全ての代表的な空フラーレンの中で、 C_{60} が最も高いイオン化電位を有しており、最も酸化されにくく、最もプロトン化されにくいようである。これまで、 C_{60}^+ カチオンは六塩化カルボランのカウンターアニオン [$C_{60}H_6Cl_6^-$] と組み合わせた強力な酸化剤によって合成されてきた(リード: 2000(b))。 C_{60} よりも条件の少ないフラーレン分子の酸化のためには、合成化学で一般的に用いられる、酸化力の比較的弱い化学的酸化剤が存在する(コナリー(Connelly): 1996)。同様に、より親電子性が低いカウンターアニオンのように弱求核的で弱配位ではないが十分な酸化力を有するハロゲン化カルボラン [$C_{60}H_6X_6^-$] よりも、より安定なアニオン類が存在する(ストラウス(Strauss): 1993)。 C_{60} よりも高次のフラーレンのプロトン化は、 C_{60} 及びより高次のフラーレンの化学的酸化と同様に、 C_{60} のプロトン化よりも条件が少ないが、やはり適切な合成条件を必要とする。その合成条件とは、以下に限定されるものではないが、嫌気条件、純度が高く水を含まない溶媒、非求核的である溶媒、非求核的であるアニオン、所定のフラーレンのプロトン化に十分な酸性度である。

内包フラーレン化合物の化学的特質は、対応する空フラーレン類の化学的特質に比して、十分には明らかにされていない。その主な理由は内包フラーレン類が比較的不足しているからである。内包フラーレン類は、カーボンアーク放電法によって生成されたフラーレン総量のほんの数%でしかなく、豊富にある空フラーレン類から分離するのが非常に困難である。

本発明に関連して、流体中での金属内包フラーレン類カチオン及びアニオンの過渡電気化学的検知についての報告が最近あった。金属内包フラーレン類に電子を付加するため、及び電子を除去するために必要なエネルギーの相対測定が、これらの実験から得られたデータによって提供される。 $M@C_{82}$ の金属内包フラーレン(及び1種の $M_2@C_{80}$)に関する電気化学的データが、表2に記載された各種の技術によって得られた。

表2のデータは、金属内包フラーレン類の酸化還元特質が、それらの空フラーレン類と類似性もあり相違性も有することを示している。金属内包フラーレン類は、空フラーレン類と同様に多段階還元する。しかし、金属内包フラーレンの第一の還元は、より大きい空フラーレン類よりも高電位(より陽性、つまり電子付加がより容易)である。金属内包フラーレン類は、空フラーレン類に比較して、非常に低電位での一電子酸化をする。事実、これらの酸化は酸化電位 $> 1V$ でなされ、 C_{60} 及び C_{70} フラーレン類の酸化電位よりも低い、つまり酸化容易である。また、表2で特徴的なことは、ごく最近分離された $La@C_{82}$ 及び $Pr@C_{82}$ の稀な異性体について電気化学的測定が行われた点である。これらの稀な構造異性体は一電子還元し、それぞれの主要な異性体と類似した酸化還元特性を示すことが観察された。2つの報告書が、金属元素を複数内包したフラーレンの電気化学反応の幾つかについて記述している。 $La_2@C_{80}$ は、単一元素内包フラーレン類よりもやや容易に還元し、やや高電位で酸化する(スズキ: 1995)。また、 $Sc_3@C_{82}$ についての、強配位の溶媒ピリジン中での電気化学的測定が報告されている(アンダーソン(Anderson): 1997)。表2によって示されるのは、フラーレンケージ中に単一の金属原子又は複数の金属原子を入れると、フラーレンの酸化還元特性が変化するという点である。

【0008】

10

20

30

40

【表 2】

目的とする $M@C_{82}$ 内包フラレーレンの、任意の酸化還元パラメータ対フェロセン基準 (フェロセン/フェロセン⁺ = 0.0V)^a

化合物	E_1^{Red}	E_2^{Red}	E_3^{Red}	E_4^{Red}	E_1^{Ox}	文献
$La@C_{82}^b$	-0.42	-1.37	-1.53	-2.26	+0.07	スズキ: 1996
$Gd@C_{82}^b$	-0.39	-1.38 ^c		-2.22 ^c	+0.09	スズキ: 1996
$Ce@C_{82}^b$	-0.41	-1.41	-1.53	-1.79	+0.08	スズキ: 1996
$Y@C_{82}^b$	-0.37	-1.34 ^c		-2.22	+0.10	スズキ: 1996
$Pr@C_{82}^b$	-0.39	-1.35	-1.46	-2.21	+0.07	アカサカ: 2000b
$La@C_{82}-II^d$	-0.48	-1.41 ^c		-2.01	-0.07	アカサカ: 2000b
$Pr@C_{82}-II^d$	-0.48	-1.39 ^c		-1.99	-0.07	アカサカ: 2000b
$La_2@C_{80}$	-0.31	-1.71	-2.13 ^e		+0.56	スズキ: 1995

a 溶媒はオルトジクロロベンゼン (ODCB)、支持電解質 0.1M Bu₄NPF₆

b サイクリック・ボルタンメトリー及び示差パルス・ボルタンメトリーによって得られたデータ

c 主要な異性体 ("I")

d 2 電子プロセス

e 少量含まれている異性体 ("II")

不可逆

【0009】

以上のような電気化学研究に続き、アカサカとその同僚たちは、定電位電解を用いて HPLC で精製した $La@C_{82}$ の異性体 (A 及び B) の酸化還元溶液を発生させたことを報告した (アカサカ: 2000 (a)、アカサカ: 2001)。Vis-NIR 分光光度法では、中性 $La@C_{82}$ に対するイオンスペクトルの特徴的な変化が明らかになった。興味深いことに、 $La@C_{82}^+$ カチオンが不活性雰囲気下でさえも分解してしまうと報告された

のに対し、 $La@C_{82}^-$ アニオンは、空気中でも著しく安定である。

アーク法による構成比の高い生成物 (C_{60} 及び C_{70}) と、構成比の低い生成物 ($M_m@C_{2n}$) との、酸化特性における大きな違いは、本発明において空フラレン類から内包フラレン類を分離することが成功するための物理的基礎となっている。金属内包フラレン類が比較的一電子酸化しやすく一電子還元しやすいこと理由は、金属内包フラレン類の電子的構造を調べれば、部分的に説明できる。図1は、三電子付与の(原子価が三価の)金属を内包する典型的な $M@C_{82}$ の分子軌道図(MO)である。この金属は表2に記載されたような金属であり、この場合に $M@C_{82}$ が内包する三価金属は、 $Sc \cdot Y \cdot La \cdot Ce \cdot Pr \cdot Nd \cdot Gd \cdot Tb \cdot Dy \cdot Ho \cdot Yb \cdot Lu \cdot U \cdot Np \cdot Am$ を含むと広範に理解される。これらの分子は全て中性であるが、正式には両性イオン $M^{3+}@C_{82}^{3-}$ として表すことができる。図1のMO図では、これらの分子はラジカルであり、個々に低下したHOMOレベルにおいて1つの不対電子を有している。図1ではまた、HOMOにおいて電子が除去された場合 ($M@C_{82}^+$)、又は、別の電子が付加された場合 ($M@C_{82}^-$) に何が起こるかを比較的に示している。どちらの場合にも、HOMOレベルが最高の閉殻分子が形成された。従って、一電子酸化及び一電子還元は好ましく、これは $M@C_{82}$ 類が通常閉殻フラレン類よりもなぜ非常に酸化還元しやすいかという理由説明を補足するものである。フリーラジカルは通常、閉殻分子よりも反応性が高いので、閉殻金属内包フラレンプラスイオン又はマイナスイオンを形成する為にラジカル $M@C_{82}$ から一電子を付加又は除去すると、 $M@C_{82}$ 類を安定させることになる。重要なことは、 $M@C_{82}$ が C_{60} や C_{70} よりも非常に酸化容易であることにより、大量に C_{60} や C_{70} が存在する中でさえも、特定の化学的条件下であればカチオン $M@C_{82}^+$ を優先的に形成できるということである。

$M@C_{82}$ 以外の $M_m@C_{2n}$ 類の電子構造及びMO図については、現在はあまり良く知られていない。しかしほとんどの $M_m@C_{2n}$ 類は、特に三価金属を内包する類の場合に、 $M@C_{82}$ に見られるのと同様なラジカル電子構造及び一電子酸化の比較的容易さを有していると予測されている。二価金属内包フラレン類の酸化電位は、相応する三価金属内包フラレン類よりも高くなるであろうが、 C_{60} 及び C_{70} の酸化電位と比較すると明らかに低い。このように、一電子酸化に基づいた精製方法は、異なる形のフラレン類 ($M_m@C_{2n}$) に適切な条件下で適用される。 $M_m@C_{2n}$ 金属内包フラレン類の構造異性体で豊富でないものは本発明の精製方法論によく適合する。内包フラレン類とは全く異なり、高次の空フラレン類全体の酸化電位 (E_1^{0x} の範囲は $+0.7V \sim +0.9V$) は、 C_{60} 及び C_{70} の酸化電位 (E_1^{0x} の範囲は $+1.3V$ 及び $+1.2V$) と比較して約 $0.5V$ の差がある。このように、酸化は豊富にある C_{60} 及び C_{70} フラレン類と高次の空フラレン類との分離のきっかけともなるものである。

化学的酸化剤及び化学的還元剤には多くの種類があるが、本発明の処理に係る酸化に最適なものは、弱配位アニオン及び弱い求核性溶媒である。一般的な化学的酸化還元剤が広範囲にわたって検討された(コナリー: 1996)。これらの酸化還元剤を選択する場合の重要な基準は、特定の酸化還元電位と加工可能性である。本発明で開示された方法では、 Ag^+ が好都合な酸化剤である。なぜなら、 Ag^+ の還元による副産物として生じる金属 Ag は可溶であって、新たに酸化された物質を含む溶液中から濾過によって容易に取り除くことができるからである。本発明の開示において効果的なその他の酸化剤は置換トリアルールアミニウム類のカチオンであり、例えばトリ(4-プロモフェニル)アミニウム ($p-BrC_6H_4$)₃ N^+ 及び酸化度の異なる誘導体に関連している(コナリー: 1996、ボルスカー: 1996)。その他の化学的酸化剤は、それらに限定されるものではないが、コナリーとガイガー(Geiger)によって論じられているものを含む(コナリー: 1996)。

六フッ化アンチモン酸 (SbF_6^-) に代わる様々な弱配位アニオン類が存在する(ストラウス: 1993)。これらアニオンは以下に限定されるものではないが、トリフラート、硫酸塩、過塩素酸塩、六塩化アンチモン塩、六フッ化リン酸塩、六塩化ヒ酸塩、六フッ化ヒ酸塩、三フッ化ホウ酸塩、テトラアルールホウ酸塩とそれらの置換フッ酸誘導体、三

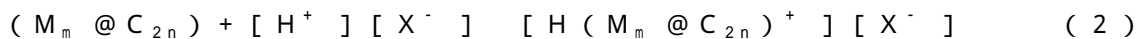
塩化アルミン酸塩、三フッ化酢酸塩、また様々な構成のカルボランなどである。前記カルボランは、例えば、 $C_{11}B_6H_6X_6$ (但し、 $X = H, F, Cl, Br, I, CH_3$)、 $C_{11}(X)_{12}$ (但し、 $X = F, Cl, CH_3$)、 $C_9B_9H_{10}$ 、 $Co(C_2B_{11}H_9)_2$ などである。

有用な弱求核溶媒は、以下に限定されるものではないが、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、1,1'-2,2'-テトラクロロエタン、プロモベンゼン、クロロベンゼン、1,2-ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼンの各種異性体、 CF_3 -トリフルオロトルエン、ジクロロジフルオロエタン、そして他にはフロン、二酸化硫黄、ニトロベンゼンなどである。再結晶化処理に適している低極性溶媒は、以下に限定されるものではないが、ヘクサン、市販の混合物としてのヘクサン、ペンタン、ヘプタン及び側鎖アルカンと直鎖アルカン、シクロヘクサン、デカリン(シス異性体及びトランス異性体)、ベンゼン、トルエン、キシレン(の全ての異性体)、メシチレン、テトラリン、四塩化炭素などである。

(その他のカチオン形成方法)

本発明で開示される、酸化によるフラーレンカチオン形成に基づく分離処理は、プロトンのようなカチオン性求電子試薬の付加を通じたカチオン形成により代替して行うことができる。プロトン化による空フラーレンカチオン及び内包フラーレンカチオン形成は、酸化方法として同様の方法に適用される本発明の開示での精製処理の変形である。なぜなら内包フラーレン類は空フラーレン類よりも非常に低いプロトン化閾値を有するからである。リードらは、最もプロトン化が難しいであろう C_{60} が、極度の条件下では事実上プロトン化されることを示した(リード: 2000(b))。それよりも緩い条件下で更に弱い酸を用いた予備計測では、 $La@C_{82}$ 及び $Y@C_{82}$ が三フッ化酢酸によってプロトン化され得ることをツマンスキーらが示した(ツマンスキー: 1998)。つまり、余分の空フラーレン類と密に混合している内包フラーレン類の選択的プロトン化は可能であり、上述した酸化に類似しているが化学的プロトン化に基づくカチオン精製処理を可能にするものである。プロトン化はより豊富に存在する C_{60} 及び C_{70} から、より高次のフラーレン類をまとめて分離するのにも有用である。なぜなら、高次フラーレン類は、 HC_{60}^+ 及び HC_{70}^+ を形成するのに必要な条件よりも緩い条件下で選択的にプロトン化するからである。プロトン化によって形成されたフラーレンカチオンは、酸化処理において処理されたのと同様に、プロトン化されていないフラーレン類と再結晶化によって分離される。しかしながら、ラジカルで中性の内包フラーレン類の酸化は、プロトン化にわずかながら利点を与える。ラジカルな $M@C_{82}$ 分子の一電子酸化は閉殻分子を形成するが、一方、プロトン化処理後は結果として生じるカチオンはラジカルのまま残る。ラジカルは、一般的に閉殻分子よりも反応性が高い。従って、ある特定のケースでは、酸化に基づくカチオン精製方法の方がプロトン化に基づく方法よりも望ましい。

個々の酸による金属内包フラーレン類のプロトン化は、式2によって表される。



式2の酸 $[H^+][X^-]$ は、弱配位のカウンターアニオンである $[X^-]$ と共に用いられるプロトン酸(ブロンステッド酸)である。 X^- は、以下に限定されるものではないが、トリフラート、硫酸塩、過塩素酸塩、六フッ化アンチモン塩、六塩化アンチモン塩、六フッ化リン酸塩、三フッ化ホウ酸塩、テトラアリアルホウ酸塩とその様々な置換フッ酸誘導体、三塩化アルミン酸塩、三フッ化酢酸塩、また様々な構成のカルボランなどである。前記カルボランは、例えば、 $C_{11}B_6H_6X_6$ (但し、 $X = H, F, Cl, Br, I, CH_3$)、 $C_{11}(X)_{12}$ (但し、 $X = F, Cl, CH_3$)、 $C_9B_9H_{10}$ 、 $Co(C_2B_{11}H_9)_2$ などである。

プロトン化に加えて、他のカチオン性求電子試薬 R^+ (R は有機官能基又は無機官能基)をカチオン形成処理中に含めることができる。このような試薬は、金属内包フラーレン類と反応して $R(M_m @ C_{2n}^+)$ のようなカチオンを形成する。キタガワは RC_{60}^+ の類似化合物(R は一部分がポリクロロアルカン)を原位置発生させた(キタガワ: 1999)。

(分離処理)

一実施例においては、第二のフラーレン及びフラーレンカチオンの両方が、溶媒に実質的に可溶である。そして溶媒の極性を減じてフラーレンカチオン塩を沈殿させ、溶媒から沈殿したフラーレンカチオン塩を分離して、フラーレンカチオンを第二のフラーレンから分離する。この精製処理はカチオン性フラーレン化合物と中性フラーレン化合物との溶解性の違いを利用するものである。イオン性化合物は高極性及び高誘電率の溶媒に可溶であるが、反対に非イオン性化合物は低極性及び低誘電率の溶媒に可溶である。この相違性は分離に用いるのに有利である。オルトジクロロベンゼン(ODBC)の様な溶媒は、フラーレンアニオン、フラーレンカチオン、フラーレン中性イオンを溶解することができる。炭化水素ヘキサンの様な無極性溶媒が、フラーレン中性分子とフラーレンカチオン分子が混合しているODBC溶液に付加された場合、極性が減じて、中性分子の大半が溶液中に残存しつつカチオン分子が固体の塩として沈殿する。特記すべきは、空フラーレン類と内包フラーレン類の一般的な有機溶媒に対する溶解度は比較的低い(ミリメートルあたりミリグラム程度)ということである(ルオフ:1993)。本発明においてフラーレンアニオン、フラーレンカチオン、フラーレン中性イオンを溶解するために有用な溶媒は、以下に限定されるものではないが、ハロベンゼン(オルトジクロロベンゼン、クロロベンゼン、プロモベンゼンなど)及びハロアルキル(例えば1,1,1',1'四酸塩化エタン)である。再結晶化処理に用いるのに適している低極性溶媒は、以下に限定されるものではないが、ヘクサン、市販の混合物としてのヘクサン、ペンタン、ヘプタン及び他の側鎖アルカンと直鎖アルカン、シクロヘクサン、デカリン(シス異性体及びトランス異性体)、ベンゼン、トルエン、キシレン(の全ての異性体)、メシチレン、テトラリン、四塩化炭素などである。

10

20

別の実施例においては、分離処理は以下のように行われる。第一と第二のフラーレンは溶媒に実質的に可溶であり、フラーレンカチオンが溶媒に実質的に不溶である。そして、前記フラーレンカチオンが塩として析出して、そのフラーレンカチオン塩析出物を溶媒から分離することにより第二のフラーレンと分離する。この実施例において有用な溶媒は、第一のフラーレン及び第二のフラーレンがどちらも可溶である無極性の有機性溶媒であり、以下に限定されるものではないが、無極性炭化水素(ヘクサン、ペンタン、デカリンなど)及びアレーン(ベンゼン、トルエンなど)の溶媒である。

また別の実施例においては分離処理は以下のように行われる。第一と第二のフラーレンが溶媒に実質的に不溶であり、フラーレンカチオンが溶媒に実質的に可溶である。そして、溶媒に不溶である第二のフラーレンを溶媒から分離することにより、フラーレンカチオンを第二のフラーレンと分離する。この実施例において有用な溶媒は、以下に限定されるものではないが、ジクロロメタンのような少なくとも中程度の極性である溶媒であって、フラーレンカチオンを溶解できる溶媒である。

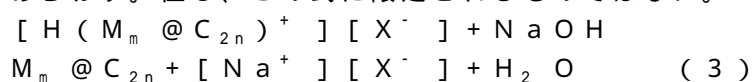
30

(中性フラーレンの復帰)

フラーレンカチオンの分離に次いで、フラーレンカチオンを中性状態に復帰させることができるがこれは任意である。フラーレンの親分子は酸化されたカチオン塩から様々な化学的又は電気化学的還元方法を用いて中性に戻すことができる。このような還元反応の化学量論のうちどのようなものが対照とされた場合でも、フラーレンアニオンに過剰還元する恐れを最小限にするために、比較的弱い還元剤が用いられる。

40

フラーレンの親分子は、プロトン化されたフラーレンカチオン塩から塩基反応によって中性に戻すことができる。式3は、プロトン化されたフラーレンカチオン塩の中性化処理をあらわす。但し、この式に限定されるものではない。



$M_m @ C_{2n}$ で表される式では、Mには、それらには限定されないが、表2に列記された元素を含める。これは内包フラーレン類が正しくは $M^{3+} @ C_{2n}^{3-}$ になるように、Mが電子を3個付与された金属原子であって、開示された $M @ C_{2n}$ の分離処理がうまく働くことを意図したものである。これらの金属元素は、図1のMO図に概説されるような電子構造を有している。図1は $M @ C_{82}^+$ 、 $M @ C_{82}$ 及び $M @ C_{82}^-$ のフロンティア分子軌道の比較で

50

ある (M は3+の状態であって、 $M^{3+}@C_{82}^{3-}$ のように3個の電子を付与している)。図1の縦軸は任意のエネルギーであって、各ダイアグラムは他のダイアグラムに対して基準とはならない。

フラーレンケージに3個の電子を付与する金属ではない金属を内包する $M_m @ C_{2n}$ の電子構造は、あまりよく知られていないが、本発明で開示された精製処理は、そのような電位が異なる $M_m @ C_{2n}$ 類に適応させるために修正することが可能である。このことは、本発明では $T_m @ C_{2n}$ の分離によって証明されている。また、本発明は複数元素を混合して内包する内包フラーレン類の分離にも適用できる。これらには、最近発見された、例えば $Sc_3 N @ C_{80}$ 、 $ErSc_2 N @ C_{80}$ 、 $Er_2 ScN @ C_{80}$ 、 $Er_3 N @ C_{80}$ (スティーブソン (Stevenson) : 1999) のようなもの 10
が含まれる。これらのような内包フラーレン類に適 10
合するために 10
行う修正は、以下に限定されるものではないが、異なる酸化還元剤、異なるカウンターアニオン、可溶化の異なる溶媒、再結晶化のための異なる溶媒である。開示された方法では、金属内包フラーレン類のカチオンの酸化による発生は、大規模な電気化学的技術を用いて行うことも可能である。

本発明で開示された精製方法は、 $M_m @ C_{2n}$ で表される金属内包フラーレン類以外のフラーレン類にも応用することができる。例えば、カチオン化による精製方法は、一般的なクラスである高次フラーレン類 C_{2n} (n が38以上)と、より豊富に存在するフラーレン類である C_{60} 及び C_{70} との、内包フラーレン類の存在下又は非存在下における分離に応用することができる。酸化電位の範囲が約+0.7V~+0.9Vである一群の高次の空フラーレン類においては、その酸化電位は C_{60} 及び C_{70} に比較して約0.5V低い。同様に、高次の空フラーレン類のプロトン化は、相当する C_{60} 及び C_{70} のプロトン化に比較すると容易である。求電子性試薬の空フラーレンの混合物への付加は、高次フラーレン類については、そのイオン化電位の低さから証明される高い塩基度と一電子酸化の容易さのために選択的に行われる。高次フラーレンカチオンを形成するためのこれら2通りの方法(酸化とプロトン化)は、豊富にある C_{60} 及び C_{70} フラーレン類と一群の高次の空フラーレン類との分離の化学的きっかけとなるものである。いったん酸化されるかプロトン化されると、上述の方式1及び方式2において概説された開示方法と同じように、高次の空フラーレン類はイオン性塩として再結晶化され、非カチオンであって中性である C_{60} 及び C_{70} 分子から分離される。そして製造された材料は、それから高次フラーレン類のみに濃縮される。この高次フラーレン類の混合物は、大量の C_{60} 及び C_{70} の干渉なしに、標準的なクロマトグラフィー手法(つまり、予備的なHPLC)によってさらに個々のフラーレンを分離及び単離するのに適している。 C_{60} 及び C_{70} の干渉がないということは、混合高次フラーレン類の初期の溶液濃度を高くすることができ、大部分が C_{60} 及び C_{70} である混合物の通常の処理時に可能なHPLC注入量よりも多い注入量が可能になり、繰り返し再循環させて還元を行うことができるなどということであり、クロマトグラフィー処理の効率が非常に高められるのである。 20
30

本発明で説明される精製方法及び分離方法は、外部誘導体化されたフラーレン類及びヘテロフラーレン類の分離にも適している。ヘテロフラーレンとは、単数又は複数のフラーレン構成要素である炭素原子が、 $C_{59}N$ 、 $C_{59}B$ にみられるように、一般式 $C_{(2n)-x}A_x$ で表される他の元素によって骨格置換されたものである。このような分離方法は、改質前の出発物質を含む混合物から外部誘導体化されたフラーレン類及びヘテロフラーレン類を分離するのに有用である。外接フラーレン C_{60} の誘導体の一般的調整は、例えば処理前の C_{60} の一部のみを転換して誘導体化された C_{60} 分子にし、製品としてその材料を、分離するのが困難な望ましい C_{60} 誘導体と未転換の C_{60} の密な混合物のままにしておくものである。この特徴は、 C_{2n} 及び $M_m @ C_{2n}$ フラーレン分子の有機誘導体化、無機誘導体化、有機金属誘導体化、ヘテロ誘導体化のいずれにも当てはまる。従って、本発明の開示に基づく、誘導体化されていないフラーレン分子から外接フラーレン誘導体を分離するための、クロマトグラフィーを用いない簡易な精製方法は広範囲で一般的な有用性がある。フラーレン誘導体又はヘテロフラーレンへの酸化剤又は求電子物質の添加位置は、外部置換基又はヘテロ原子であってなくてもよく、又はその代わりに該フラーレン自体の残部でもよい 40
50

し、それらの組み合わせでもよい。詳細は特定の誘導体化されたフラーレン又はヘテロフラーレンの修理に完全に依拠し、フラーレンの場合でもヘテロフラーレンの場合であっても、精製処理の適用性を損ねるものではない。そして、同時に外部誘導体化されている及び/又はヘテロフラーレンである内包フラーレン類にも等しく適用される。

金属内包フラーレン類の重要な応用方法が開発中である。これらの応用方法を効率良く活用するためには、現在入手可能な量より更に大量の金属内包フラーレン類が必要となる。本発明で開示される精製方法により得られる利点としての用途例は、以下を含む。

1. 臨床用磁気共鳴映像装置(MRI)の造影剤としての用途。核磁気共鳴分析法(NMR)の原理と技術を用いて、体内の水陽子を映像化することによってMRIが行われる。磁気スピンを有する物質が投入されると、水陽子に近似なものについては、それらの陽子の緩和時間(T_1 及び T_2)が減少し、常磁性の影響下においてではなく、水陽子と関係して「目立つ」ようになる。この影響は(常磁性の金属イオンに対する水分子の直接配位を通じて)外圏又は内圏となる。高磁気モーメントを有する金属イオン(ランタノイドガドリニウムなど)は、一般的に最適な緩和試薬となる。しかしながら、これらのイオンは血流中に直接流されると有毒である。配位化学では、MRIの緩和剤としてその錯体を使用する一方で、ガドリニウムの自由イオンを最小限にするために用いてきた。しかし、ガドリニウム内包フラーレン類は、キレート金属配位錯体に対して特有の利点を有する。なぜなら、内包金属はフラーレンの内部に閉じ込められているからで、これは空フラーレン類や、非金属内包フラーレン類には全く見られない利点である。従って、内包フラーレン類は、金属の有毒性という点を考慮すると、従来のキレート(多座配位子)よりも体内で安全であるようだ。

磁気を帯びた金属を内包したフラーレン類は、本発明にて開示されている方法によって精製することが可能であり、製薬利用のために、誘導体化又はそのほかに化学修飾することも可能である。そのためには第一に、水溶性に導く誘導体化が必要であるが、その方法は数多く開発されてきた。そのような化合物は体内の器官及び患部を映像化するために生体内で用いることができる。

2. 核医学薬剤としての用途。放射性元素の金属キレートは、生体内での放射能のトレーサー又は高エネルギーで放射性崩壊する治療資源として用いることができる。多くの場合、有毒な金属が自由イオンとして循環するのを抑制するために、上記のMRI用の造影剤と一緒に強力な化学キレートが用いられる。また、放射性核種に関するものは、大きなエネルギーを有する放射性崩壊に続くキレートからの金属のポテンシャル放出である。内包フラーレン類は、解離しない金属として、及び特定のタイプの腐敗事象や生成物反動に耐久性のあるカゴ状構成として、従来のキレートよりも優れた振る舞いをすると考えられる。従って、これらの核医学用薬剤が長期間の内に患者に与える有害な副反応を減少させるのである。

本発明において開示された精製方法では、次のような方法で、放射性金属を内包する $M_n @ C_{2n}$ に作用する。

- 1) 放射能性金属の前駆体を用いた、精製に続くアーク合成法など。
- 2) 内包フラーレン類の生成/精製に続く中性子放射化(ケイグル: 1999)。
- 3) フラーレンケージへの放射性元素のイオン注入。
- 4) 固体相フラーレンの格子にある侵入型元素の活性化を通じた、核反跳による注入。

放射性医薬品への金属内包フラーレン類の応用には、放射性映像用の放射能のトレーサー(血液脳関門を越えることが可能なもの)、治療法(付加した官能基を通じて目標を定めるといった可能性を用いる)及び歯科補綴に用いる装置のフラーレンコーティング中の成分としてのものがある。

その他に、金属内包フラーレン類の製薬への応用は、一重項酸素の発生装置(タグマタルチス(Tagmatarchis): 2001)があり、これは生体内での疾患治療用に用いることが可能である。

実験例1 $Gd @ C_{82}$ の酸化による分離精製

金属を含有させたグラファイトロッドを用いたアーク放電法によって生成されたフラーレ

10

20

30

40

50

ン材料の混合物と代表的な $M@C_{82}$ との分離の典型例として、 $Gd@C_{82}$ の分離精製を紹介する。 Gd_2O_3 を含有したグラファイトロッドは、標準的条件下（約 30 V の直流・160 A・150 torr のヘリウムガス）で、カーボンアーク方式のフラーレンの反応炉における陽極としてアークされる。未精製煤中に生成したフラーレン類及び金属内包フラーレン類は、1 晩かけて、温度 750 の減圧下（約 1×10^{-3} torr）で、水冷却コンデンサー上で昇華される。このコンデンサーは、嫌気状態でアーク装置より取り外され、不活性雰囲気グローブボックスへと導入される。そこでフラーレン類と Gd を含む金属内包フラーレン類の昇華混合物は、コンデンサーよりかき落とされ回収される。現在のアーク反応炉では、3 本の Gd_2O_3 を含有したグラファイトロッドから得られる昇華物の標準的な量は、普通 400 から 700 mg と様々である。この混合された空フラーレンと Gd 内包フラーレンの昇華物は方式 1 で説明した、 $M@C_{82}$ の精製用に開発された方法で処理される。そしてこの方法では、全ての精製工程は、アルゴンを充填した不活性雰囲気グローブボックス内で、嫌気条件下（酸素と水が存在しない条件）で行う。方式 1 の精製工程では、各工程において望ましくないフラーレン類（ C_{60} 、 C_{70} 及び高次フラーレン類）を必ず含んでしまうが、その理由は単純で、これらの望ましくない空フラーレン類は、内包フラーレン類よりも圧倒的に量が多いからである。しかしながら、一連の各再結晶化工程が、最終工程においては空フラーレン類が全く残らないように金属内包フラーレン類の量を濃縮していくのである。

図 2 は、嫌気状態で回収された昇華物の典型的な LD TOF-MS（レーザー脱離型飛行時間質量分析法）であり、空フラーレン類と Gd 内包フラーレンの広範な混合物を示している。この昇華物 300 mg をオジクロロベンゼン（ODBC）10 ml 中で一晩活発に攪拌し、45 μ m 厚のフィルターで濾過する。この濾過により、空フラーレンでありスモールバンドギャップフラーレンである C_{74} やその他少量の空フラーレン類 C_{2n} （ n は 30 以上）に加え、 Gd 内包フラーレン類である $Gd@C_{60}$ 、 $Gd@C_{70}$ 、それより高次の $Gd@C_{2n}$ （主として n は 41 を除く）の混合物を含む不溶性物質が取除かれる。可溶性の濾過液は、ODBC 中に $Gd@C_{82}$ を比較的大量の空フラーレン類 C_{2n} （ n は 30 以上、及び 37 を除く）と共に含んでいる。

$Gd@C_{82}$ と大量に存在する他の空フラーレン類とを分離するための、方式 1 における第一の酸化還元工程を式 4 に示す。

ODBC 溶液中の $Gd@C_{82}$ と空フラーレン類 C_{2n} （ n は 30 以上の整数、及び 37 を除く）に酸化剤 $[Ag^+][SbF_6^-]$ 25 mg を加え、この混合物を 3 時間活発に攪拌する。ODBC 中の酸化剤 $[Ag^+][SbF_6^-]$ には、 $Gd@C_{82}$ から 1 電子を除去するには十分な酸化力があり、その陽イオンを与えて、六フッ化アンチモン酸塩及び固体相の Ag 副産物を生成する。大部分を占める C_{60} 及び C_{70} フラーレン類は、 Ag^+ がこれら C_{60} 及び C_{70} から電子を除去するには酸化電位が高すぎるため、中性分子に留まる。

【0010】

【化1】



【0011】

その中程度から高程度の酸化電位を有するその他の空フラーレン類（例えば、 C_{76} 、 C_{78} 、 C_{84} など）もまた、非荷電分子のままである。そして、空フラーレン類と $[Gd@C_{82}^+][SbF_6^-]$ 塩の可溶性混合物は Ag 金属を除去するために濾過される。

【0012】

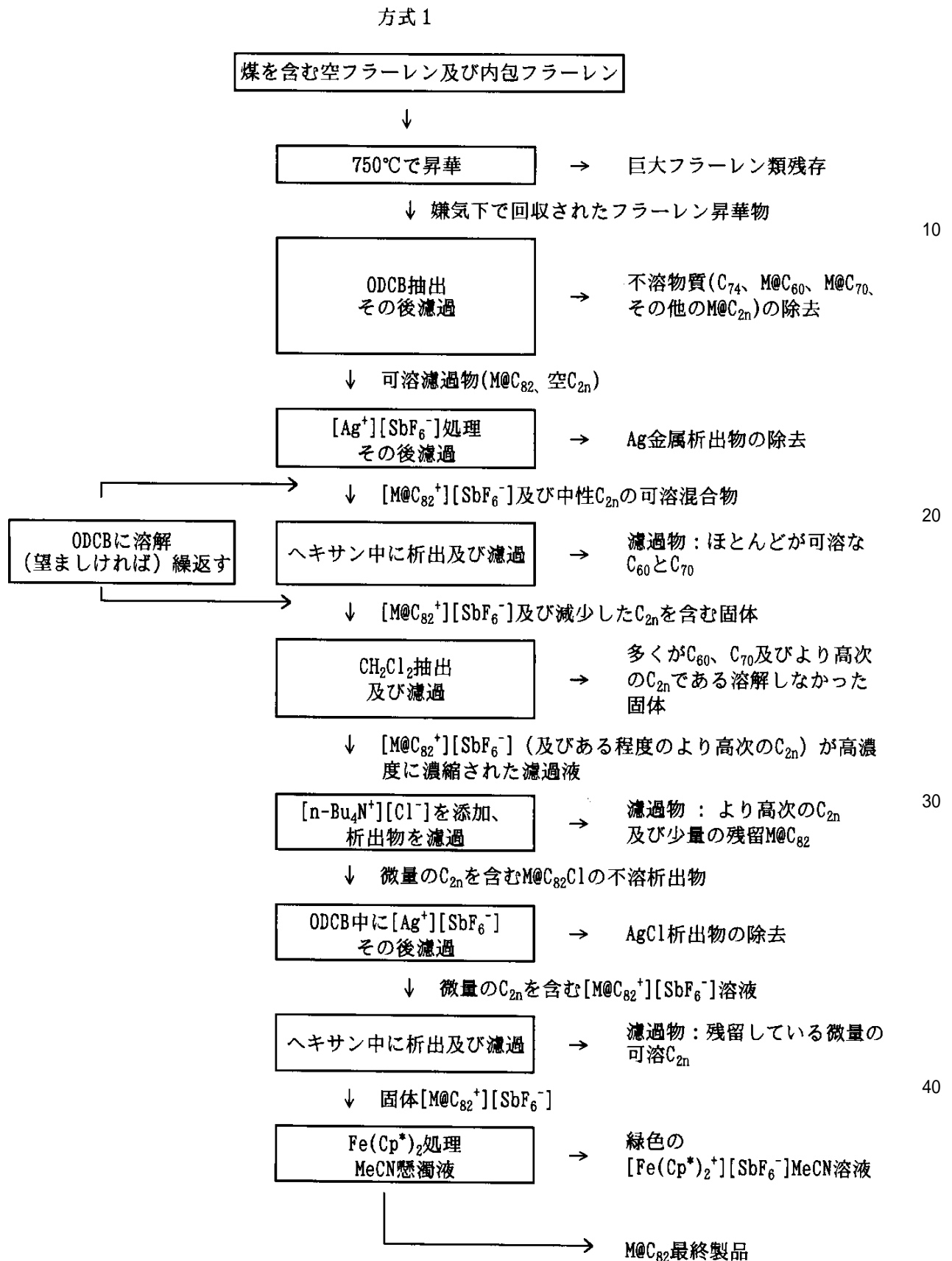
10

20

30

40

【表3】



【0013】

次に、ヘキサンのような無極性溶媒を多量に加えることによって、可溶物を再結晶化する。ODBC溶液を、急速に攪拌されているアルカン溶媒（ヘキサンと、シクロヘキサン又

は5～20%のデカリンを含むシクロヘキサン混合物とで全体量100mlを成す)に滴下する。ODCB溶液量に比較して多量の無極性アルカン溶媒は、溶媒の極性を急速に減じ、元のODCB溶液が有した溶解性を減じる結果イオン性塩である $[Gd@C_{82}^+][SbF_6^-]$ (及び、存在するならば酸化されたフラレンのラジカルカチオン塩)を溶液中から急速に析出させる。このODCBとヘキサンの混合溶媒中では、ほとんどの中性フラレン類が溶液中に留まる。ただし、少量の空フラレン類がイオン性塩と一緒に析出する。なぜなら、純粋なODCBよりもこの混合溶媒において、空フラレン類の溶解性が全体的により低いからである。この工程では、大部分の空フラレン類を除去することによって、得られる $Gd@C_{82}$ を濃縮する。1時間かけて上記の混合物を攪拌し、45 μ m厚のフィルターで濾過する。そして、濾過された固体は別量のアルカン溶媒(10～50ml)にて洗浄する。 10

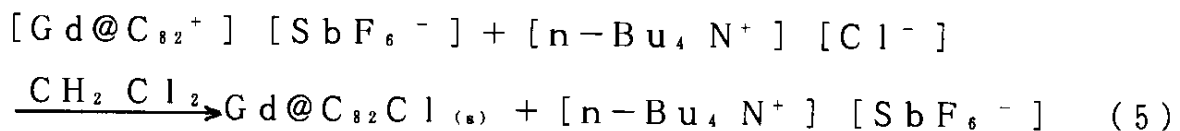
上記の固体は、出発原料と比較して量が減少した空フラレン類と化合した $Gd@C_{82}^+$ ($Gd@C_{82}$ の SbF_6^- 塩として)が豊富になったフラレン材料を含んでいる。また、フィルターを通過した可溶性の濾過液には、ODCBとアルカンの混合溶媒中に微量の $Gd@C_{82}$ と共に空フラレン類の混合物を含んでいる。この析出(再結晶化)工程は、望ましければ、 $Gd@C_{82}$ の成分量を更に多くするために、何度か繰り返して循環させることができる(方式1)。このような場合、濾過された固体を、最小限の量のODCB(5～10ml)に再び溶解し、急速攪拌状態のアルカン溶媒(50～75ml)にて再び析出し、濾過し、前工程のようにアルカン溶媒で洗浄する。この再結晶化では、空フラレン類に応じた $Gd@C_{82}^+$ の析出物を濃縮するが、製品中の $Gd@C_{82}^+$ の生成量がわずかに減少する。なぜなら、ODCB及びアルカン溶媒中に存在する微量の水及びその他の求核性不純物によって、 $Gd@C_{82}^+$ が一電子還元して少量の中性 $Gd@C_{82}$ となり、濾過液中に洗い落とされてしまうからである。昇華物中の $Gd@C_{82}$ の全割合は低い(約1%)ので、精製処理の各工程における $Gd@C_{82}$ の全体量を減少させる操作は最小限にするのが望ましい。 20

次の工程では、析出し $Gd@C_{82}^+$ が豊富になった固体をジクロロメタン溶媒中で活発に攪拌する。ジクロロメタンは、適当に弱配位のカウンターアニオンを有するフラレンカチオンを溶解するのに十分な極性を有する溶媒である。しかし、中性のフラレン分子を溶解するには比較的不十分な溶媒である。従って、ジクロロメタンとの混合物として析出物を攪拌すると、まず可溶性の $Gd@C_{82}^+$ と共に少量の空フラレン類を抽出することになる。 30

次の工程(式5に表す)では、アニオンの複分解は $[Gd@C_{82}^+][SbF_6^-]$ 塩の弱配位の SbF_6^- アニオンを、より強配位の塩化物(Cl^-)と置換することで行う。ジクロロメタン溶液に、多量の塩化テトラ-n-ブチルアンモニウム($[n-Bu_4N^+][Cl^-]$)を加える。 CH_2Cl_2 においては、 $[Gd@C_{82}^+][SbF_6^-]$ 及び空フラレン類の混合物への可溶の $[n-Bu_4N^+][Cl^-]$ の添加によって、不溶性の複合体 $Gd@C_{82}Cl$ が即時析出する。空フラレン類は Cl^- の存在によっては何の影響も受けず、 $[n-Bu_4N^+][SbF_6^-]$ の複分解生成物及び余分の $[n-Bu_4N^+][Cl^-]$ と共に溶液中に留まる。不溶性の $Gd@C_{82}Cl$ は濾過によって除去され、そして CH_2Cl_2 で洗浄される。 40

【0014】

【化2】



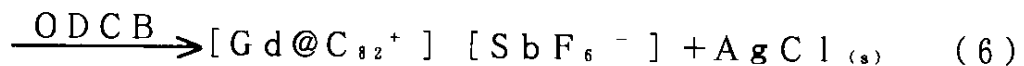
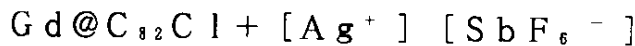
【0015】

$Gd@C_{82}Cl$ から自由な $Gd@C_{82}$ に戻すためには、まず最初に塩化物を除去するが、これは式6によって行う。 $[Ag^+][SbF_6^-]$ は、今度は Cl^- を捕らえるために 50

作用する。[Ag⁺][SbF₆⁻]とGd@C₈₂Clを、両方が溶解性を持つ溶媒であるODCB中に混合する。すると可溶性の[Gd@C₈₂⁺][SbF₆⁻]が生成し、及び不溶性であるAgClが即時に析出する。AgClを除去するためにこの溶液を濾過し、濃縮して純度を高めた個体の[Gd@C₈₂⁺][SbF₆⁻]を得るためにヘクサンを添加して再結晶化する。この再結晶化工程においては、急速攪拌状態のヘクサンに上記のODCB濾過液を滴下することによって、固体の[Gd@C₈₂⁺][SbF₆⁻]を回収する。そして、不溶性の[Gd@C₈₂⁺][SbF₆⁻]は、濾過によって除去され、ヘクサンで洗浄される。

【0016】

【化3】



【0017】

図3にLD TOF-MSによって分析しているように、上記の生成物である固体塩[Gd@C₈₂⁺][SbF₆⁻]には、空フラーレン類の混入がないことが必要である。図3で分析されたのは、上記精製方法の予備試験によって得られた物質で、少量のGd@C₈₂でない不純物を含んでいる。続いて方式1の精製方法を応用することで、更に純度の高いGd@C₈₂原料を精製する。図4ではGd@C₈₂⁺を含んだODCB溶液の電子吸収スペクトルを示し、約1280nmの特徴的なNIR_{max}を表していることがわかる(アカサカ:2000(a))。図5はODCB中の精製後のGd@C₈₂⁺の示差パルスボルタモグラフ(DPV)である。+1/0酸化還元対は+0.52Vで観察され(このシステムではAg/AgNO₃に対して)、0/-1酸化還元対が、0.5Vの「電気化学的なギャップ」に対して、理論値に一致して+0.03Vで観察された(スズキ:1996)。また、これらの酸化還元のピーク間の数値は、対応するGd@C₈₂の少量の構造異性体の酸化還元事象を反映しているようである(アカサカ:2000(b)におけるPr@C₈₂と同様に)。

[Gd@C₈₂⁺][SbF₆⁻]は、それ自体で更なる化学的研究に利用できるし、又、望ましければ一電子を還元して中性のGd@C₈₂とすることもできる。そのためには多くの化学的方法がある。そのような還元反応においては、化学量論はコントロールされ、Gd@C₈₂⁻アニオンへと過剰還元反応する可能性を最小限にするために、比較的弱い還元剤が用いられる。この還元反応を行うには、幾つかの方法がある。その内のひとつが式7で表されている。還元剤は、一電子を[Gd@C₈₂⁺][SbF₆⁻]に与えて、中性のGd@C₈₂を生成させる。約-0.5VのE°(フェロセン基準に対して)であるデカメチルフェロセン、Fe(Cp⁺)₂は、この還元反応を行い得る、広く入手可能な弱い還元剤である(コナリー:1996)。有用な還元方法の一つは、[Gd@C₈₂⁺][SbF₆⁻]塩の懸濁液を、[Gd@C₈₂⁺][SbF₆⁻]が不溶なアセトニトリル中で、デカメチルフェロセンに相当する一種の物質(つまり、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)鉄、Fe(Cp⁺)₂、Cp⁺はペンタメチルシクロペンタジエニルのアニオン)と共に攪拌することである。Fe(Cp⁺)₂は、アセトニトリル中で[Gd@C₈₂⁺][SbF₆⁻]を一電子還元して、Gd@C₈₂と[Fe(Cp⁺)₂⁺][SbF₆⁻]にするために十分な溶解性を有している。この混合物は活発に攪拌されて、[Fe(Cp⁺)₂⁺][SbF₆⁻](_{max} = 783nm)の緑色の溶液及び、濾過によって除去され追加のアセトニトリルによって洗浄された不溶性のGd@C₈₂の懸濁液となり、最終的に1~2mgのGd@C₈₂が得られる。出発原料である[Gd@C₈₂⁺][SbF₆⁻]が、アセトニトリルに不溶であるため、先行する工程でのGd@C₈₂への変換効率は100%とはなりにくい。しかし、ほとんどのGd@C₈₂の化学的操作においては、

10

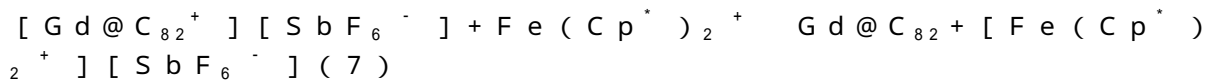
20

30

40

50

これは問題とはならない。



望ましければ、 $[Gd@C_{82}^+]$ から $Gd@C_{82}$ へ一電子還元させる処理に代わる処理を行うこともできる。まず、固体の $[Gd@C_{82}^+][SbF_6^-]$ (5 mg)を最小限のODCB(1~5 ml)に溶解させる。 $Fe(Cp^*)_2$ の等価物を、攪拌しながらODCB溶液に加える。即時に一電子還元化が起こり、 $Gd@C_{82}$ 及び $[Fe(Cp^*)_2^+][SbF_6^-]$ が形成され、これらはODCB溶液中に留まる。それからこの混合物は、急速に攪拌されているヘクサン(50 ml)に滴下され、 $Gd@C_{82}$ と最小限量の $[Fe(Cp^*)_2^+][SbF_6^-]$ が析出する。固体析出物は濾過された上、残存する $[Fe(Cp^*)_2^+][SbF_6^-]$ を除去するためにアセトニトリルで洗浄され、その結果物が最終製品である固体の $Gd@C_{82}$ である。特記すべき重要な点は、方式1での再結晶化は、分離処理において補完的な酸化剤を必要とせずに行われるということである。この代替方法は、 $Gd@C_{82}$ が極性溶媒と無極性溶媒の混合溶媒にわずかに低い溶解性を示すため、空フラーレン類に対する $Gd@C_{82}$ の部分的な濃縮をもたらす。しかしながらこの代替方法は、方式1で説明した酸化を基本とした処理よりも効果的ではない。

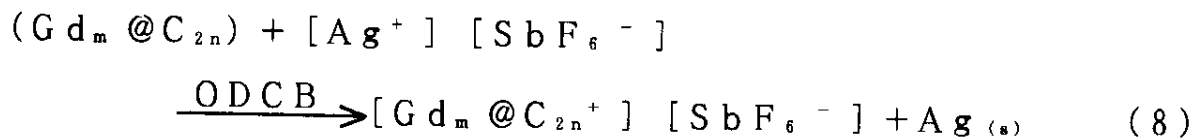
また、代替方法として、固体の $[Gd@C_{82}^+][SbF_6^-]$ をMeCN($[Gd@C_{82}^+][SbF_6^-]$ が不溶)中に懸濁させ、 $Fe(Cp^*)_2$ の等価物と共に攪拌する。この溶液は、 $[Fe(Cp^*)_2^+][SbF_6^-]$ (紫外可視分光分析法で確認、 $\max = 783 \text{ nm}$)の生成物から急速に緑色に変化する。そしてこの溶液を数時間攪拌し、濾過し、濾過物である固体の $Gd@C_{82}$ をMeCNで洗浄する。固体の $[Gd@C_{82}^+][SbF_6^-]$ はMeCNに不溶であるため、この場合 $[Gd@C_{82}^+][SbF_6^-]$ の $Gd@C_{82}$ への変換効率は100%ではない。しかしながら、この代替方法は簡易であって、 $Gd@C_{82}$ の実用的な製品利用のほとんどに十分有効である。この代替方法による還元は、当該分野で通常の技術を持つ者が知る様々な条件下で行えるし、ここで説明している実験例に限定されるものではない。

上記で開示された $Gd@C_{82}$ と空フラーレン類との分離処理は方式1に要約されている。しかし、方式1で使用され正確な条件もまた、ここで説明している実験例に限定されるものではない。

実験例2: $Gd_m@C_{2n}$ を含む「酸化容易な」 $M_m@C_{2n}$ の酸化による分離及び精製
方式2は方式1で要述した処理を部分的に変更した方法を説明する。方式1では $M@C_{82}$ のみの抽出であったのに対して、方式2ではより広い範囲の金属内包フラーレン類 $M_m@C_{2n}$ の抽出と精製の処理を要述する。変更点は、フラーレン類と内包フラーレン類の混合した昇華物をODCBで抽出する際に、 $[Ag^+][SbF_6^-]$ 混入酸化剤を使用することである。これはその場(in situ)での酸化及び他の不溶性である内包フラーレン類 $M@C_{2n}$ と複数の金属を内包するフラーレン類 $M_m@C_{2n}$ の溶液への抽出を可能にする。例えば、最終製品が $Gd@C_{82}$ のみならず様々な Gd 内包フラーレン類である $Gd_m@C_{2n}$ を含むように、方式1での処理を第一の工程である昇華物のODCB抽出において変更することができる(方式2)。この工程での酸化剤の存在は、中性及びカチオンの両方でODCBに可溶である $Gd@C_{82}$ と一緒に、ODCBに不溶である他の $Gd_m@C_{2n}$ 類を、酸化剤によりカチオンに転化して抽出するのに効果的である(式8)。 $Gd_m@C_{2n}^+$ 材料の精製処理は、方式2で説明するように、 $Gd_m@C_{82}$ を精製するのに用いた方法(方式1)と同様に行われる。

【0018】

【化4】



【0019】

最終的に生成する固体は、非常に少量の空フラーレン類を含む金属内包フラーレン類 $Gd_m @ C_{2n}$ (n は36以上)の混合物である。方式2で説明されている処理は、実験例1で述べたように金属を含有したグラファイトロッドからアーク放電法によって製造されたフラーレン材料について行われた。図6は、精製後の $Gd_m @ C_{2n}$ 材料のLD TOF-MSによる分析図である。図7は、ODCB中の $Gd_m @ C_{2n}$ のDPVであり、この類の混合した Gd 内包フラーレン材料中の多くの酸化還元事象を示している。

10

【0020】

C_{2n} 材料を示している。図9は、ODCB中で精製された $Y_m @ C_{2n}$ 材料の部分的なDPVである($Y @ C_{82}$ 異性体についての引用文献に一致する。スズキ：1996、アカサカ：2000(b))。

$M @ C_{82}$ でない金属内包フラーレン類 $M_m @ C_{2n}$ のほとんどは、中性では不溶である。従って、この方法は、抽出可能な金属内包フラーレン類の総合的な収集量を増加させる。これは特に価値があるが、なぜならフラーレン類全体の生成量に上述の金属内包フラーレン類が占める割合が少量だからである。 $M_m @ C_{2n}$ 類の混合フラーレンの精製(方式2)を確保することは、 $M @ C_{82}$ に対して使用した同じ方法(方式1)で行われる。

また、方式2は、工数を減らすだけでなく、 $M_m @ C_{2n}$ 抽出効率を低くしないために、以下のように変更することができる。ODCBと Ag^+ を使用して抽出と再結晶化工程を行う代わりに、昇華物を直接 CH_2Cl_2 と Ag^+ を用いて抽出する工程で処理を始めてもよい。この工程では、前処理を行わずに $M_m @ C_{2n}$ 類をカチオンとして溶解するが、 CH_2Cl_2 に対して低い溶解性を有する空フラーレン類の昇華物マトリクス中に内包フラーレン類が取り込まれてしまうため、抽出された内包フラーレン類の全体量を減少させる。分離実験では、上記開示された2通りの処理はGd内包フラーレンを含む煤及び、方式1及び2で用いられた嫌気状態という条件ではなく、完全に空気中で昇華させた昇華物について行われた。この実験においては、精製処理では望ましい分離が達成されたが、効率が非常に落ちた。その理由は、酸化された $M_m @ C_{2n}$ と中性の $M_m @ C_{2n}$ の空気(酸素及び/又は水)への反応性によるものであろう。この空気に対する反応性は、カーボンアークによる生成物中の内包フラーレン類の成分比率が低いことによって複雑になる。カーボンアークで生成するよりも、内包フラーレン類の生成効率が高いこの新しい製造方法であれば、方式1及び2について空気中での分離を行うことも実行可能である。

開示された方式1及び2(モノカチオンである $M @ C_{82}^+$ 及び $M_m @ C_{2n}^+$ の生成を利用するもの)の処理に対する、更なる変更点は、より高電荷のカチオン、例えば $M @ C_{82}^{X+}$ 及び $M_m @ C_{2n}^{X+}$ (Xは2、3など)を形成する点である。スズキら及びアカサカらはフェロセンに対して約1.1Vの電位でジカチオン $M @ C_{82}^{2+}$ が一時的に形成したという電気化学的証拠を発表している(スズキ：1996、アカサカ：1996)。より高い電荷を有するカチオンの化学的生成は、非常に弱い求核性アニオン及び溶媒と、方式1及び2で用いられている酸化剤よりも強力な酸化剤を必要とする。このような条件は実際、 C_{60}^+ 及び C_{70}^+ の単塩体を形成する条件に類似している(ボルスカー：1997、リード：2000(b))。ジカチオンを用いる主な利点は、ジカチオンはその高いイオン電荷のために、溶解性が低いということである。この変更点では、内包フラーレン $M_m @ C_{2n}^{2+}$ 類の混合物と空フラーレン類 C_{2n} 及び C_{2n}^+ とを共に生成する酸化条件が用いられる。内包フラーレン類のジカチオンはそれから選択的に析出、再結晶化されて、方式1及び2での処理と同様に、内包フラーレン類と空フラーレン類との分離に効果的にはたらく。

実験例3： $M @ C_{60}$ 、 $M @ C_{70}$ 及び $M @ C_{74}$

方式1の処理($M @ C_{82}$ の分離)と方式2の処理(酸化容易な $M_m @ C_{2n}$ (Mは三価)の分離)が行われた後に残留している昇華物には、重要な金属内包フラーレンを含有する材料が存在する。この昇華物から分離される金属内包フラーレン類の第3の種類は、 $M @ C_{60}$ 、 $M @ C_{70}$ 及び $M @ C_{74}$ のような $M @ C_{2n}$ であって、これらは溶媒には一般的に不溶で、可溶性カチオンには容易に酸化できない。三価の金属(M)を内包する、例えばGd内包フラーレンのような金属内包フラーレン類の場合、この第3の材料は図10のようなLD TOF-MS分析図を示す。主に含まれているのはGd@ C_{60} である。また、 C_{74} (D_{3h})及び C_{80} (I_h)等のような、不溶性の内包フラーレン $Gd_m @ C_{2n}$ 類と類似した性質を本来有し、不溶性でスモールバンドギャップ空フラーレンが存在する。

これらの空フラーレン類 C_{2n} の量は、方式2で使用するような軽度の酸化剤を用いて酸化することによって減少させることができる。三塩化アルミニウムは、ODCBのような非反応性溶媒中でのこのような酸化に有用である。図11は、 C_{74} のような不溶性の空フラーレン類 C_{2n} の酸化減少以前のGd@ C_{60} の質量スペクトルである。この原料からの、スモールバンドギャップ空フラーレン C_{74} 及びその他のGd@ C_{2n} (2nは72以上)の減

10

20

30

40

50

少は、ODCB中の過剰な $AlCl_3$ を用いた処理によって行え、溶液は暗茶色となる。不溶物は濾過して除去し、(過剰な $AlCl_3$ を除去するために)ODCB及び CH_2Cl_2 で洗浄する。そしてヘクサンにて洗浄し、真空中で乾燥する。結果得られる、図12に示す原料(図10に示す原料と類似している)では、(図11と比較して質量分析のピーク部分を見ると、) C_{74} が約50%減少している。 C_{60} 、 C_{70} などの存在レベルが低いのだが、それらの少量が不溶性の $Gd@C_{60}$ の固体に物理的にとりこまれてしまうであろうし、従ってそれらは抽出できないのである。三価のランタノイドを内包した $M_m@C_{2n}$ 類は、 $Gd@C_{60}$ の例で示すように、中性分子又はカチオン分子として溶解し得る他の材料全てを除去することで精製する。方式3は、混合昇華物を出発物質とした3種の金属内包フラーレン類全てに共通の分離処理の概要を提供する。

10

何種かのランタノイド金属を内包する $M@C_{2n}$ ($M = Sm, Eu, Tm, Yb$ 及び可能性としては Er)はフラーレンケージに2つの電子を与える金属を含んでいると報告されている(つまり、 $M^{2+}@C_{2n}^{2-}$ の形で)。この類の金属内包フラーレンは、それらが対応する、三価の電子を有する金属原子を内包するフラーレン類 $M@C_{2n}$ とは異なる性質を有する。この異なる性質は、上記したような酸化耐性で不溶性 $M@C_{60}$ 類の性質からの逸脱を含む。二価の電子を有する金属原子を内包する、 $M_m@C_{60}$ 類のランタノイド金属内包フラーレン類は、中程度の酸化力である酸化剤を用いて酸化することができ、それによって新規な可溶性カチオン $M@C_{60}^+$ が生じる。ここで、 $Tm@C_{60}$ をそのような種類の金属内包フラーレン類の一例として呈示する。図13は、標準的なアーク法によって嫌気下で製造された、 $Tm@C_{2n}$ を含有するフラーレン昇華物(空フラーレン類も含む)のLD

20

TOF-MSである。 $Tm@C_{2n}$ を含有するフラーレン昇華物は、方式2にて示したものと類似した酸化抽出処理で処理しやすい。この最初の例では、酸化抽出処理は $AgPF_6$ を含むジクロロメタン中での昇華物の反応で始め、上記したようなODCB又はその他の溶媒での先行した洗浄を行わない。図14は、方式2と類似した該処理によって得られる、 $Tm_m@C_{2n}^+$ を含有する原料を示している。この原料はかなりの量の $Tm@C_{60}$ 及び $Tm@C_{70}$ をカチオンとして、その他の可溶性 Tm を内包するフラーレン類 $Tm_m@C_{2n}$ と共に含有する。これらのツリウム内包フラーレン類 $Tm_m@C_{2n}$ は、元となる昇華物と比較すると、空フラーレン類 C_{2n} と比較して濃縮されている。これらの結果は、この開示された精製方法が、 $M^{3+}@C_{2n}^{3-}$ 類とは基本的に異なる構造の内包フラーレンに適用されることを示している。

30

さらに好ましくは、図13の $Tm@C_{2n}$ を含有するアーク法で生成した昇華物は、ODCB中で数日間攪拌されることにより予め抽出される。これにより、ほとんどの溶解性 C_{2n} 及び $Tm@C_{2n}$ などは、不溶物が濾過されヘクサンで洗浄された後に除去される。結果得られる固体の物質を、ODCB中で12時間、大量の酸化剤 $AgPF_6$ で処理する。すると、 $Tm@C_{60}^+$ 及び $Tm@C_{70}^+$ などの $Tm@C_{2n}$ 類の可溶性カチオンを含んだ濃茶色の溶液が生成する。この濃茶色の溶液を膜厚 $0.45\mu m$ のPTFEフィルターで濾過し、攪拌中のヘクサンに滴下すると、即時、固体物が析出する。この析出物は $Tm@C_{60}^+$ 及び $Tm@C_{70}^+$ を含んでおり、この析出物を濾過によって集め、ヘクサンで洗浄して減圧下で乾燥して図15に示す物質を製造する。この酸化はODCBに不溶性 $Tm@C_{2n}$ の一部のみを溶解させることが分かるが、これはおそらくより高い酸化電位を有する、異な

40

った $Tm@C_{2n}$ 構造が存在し、及び/又は単にこれらの物質の分子内重合が困難であるからであろう。また任意で、アーク法で製造された煤を、前処理に昇華を行わずに上記の処理において直接使用してもよい。可溶性 $Tm@C_{2n}$ 類のカチオンは、ODCBで洗浄して嫌気下で処理された煤から、 $AgPF_6$ などによる酸化によって抽出し、上記のように再結晶化することもできる。

前記した、酸化容易な $Tm@C_{2n}$ 類の金属内包フラーレン酸化剤の性質は、特に利用性が高い。三価の金属を内包する $M@C_{2n}$ では、はじめに $M@C_{82}$ について示したように、最初の酸化は、酸化電位を決める電子殻数(及び構造)の相違で対電子が取れる結果起こる。二価の金属を内包する $M@C_{2n}$ では、第一酸化は異なる原因で起こる。これは一つに

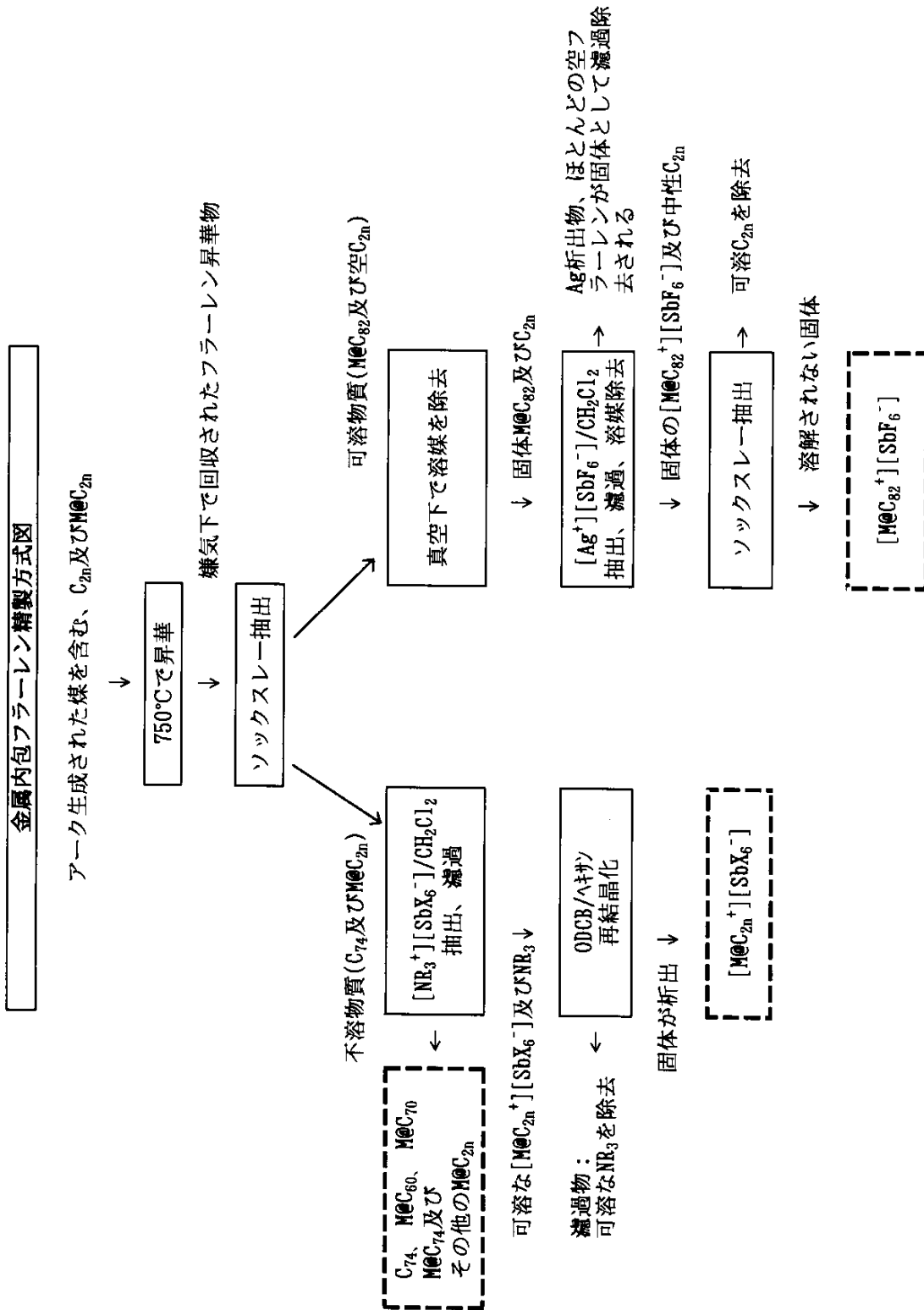
50

は、これら $M@C_{2n}$ の第一酸化は、 M^{2+} からフラレンケージと離れている M^{3+} への転換であるので、金属中心であるからだと説明できる。この点において、上記した一連の、フラレンケージの内部のランタノイド金属及びその他の元素に対しても連続的な効果があるであろう。

【0022】

【表5】

方式3



【0023】

10

20

30

40

50

参考文献

- アカサカ, T.; ワカハラ, T.; ナガセ, S.; コバヤシ, K.; ヴェルヒリ, M.; ヤマモト, K.; コンドウ, M.; シラクラ, S.; オオクボ, S.; マエダ, Y.; カトウ, T.; カコ, M.; ナカダイラ, Y.; ナガハタ, R.; ガオ, X.; ヴァン ケーメルベック, E.; カディシュ, K. M. (2000) (a). "La@C₈₂アニオン. 非常に安定した金属内包フラーレン", アメリカ化学会誌 (J. Am. Chem. Soc.) 122, 9316 - 9317.
- アカサカ, T.; オオクボ, S.; コンドウ, M.; マエダ, Y.; ワカハラ, T.; カトウ, T.; スズキ, T.; ヤマモト, K.; コバヤシ, K.; ナガセ, S. (2000) (b). "2つのPr@C₈₂異性体の分離及びキャラクタリゼーション", 化学物理学誌 (Chem. Phys. Lett.) 319, 153 - 156. 10
- アカサカ, T.; ワカハラ, T.; ナガセ, S.; コバヤシ, K.; ヴェルヒリ, M.; ヤマモト, K.; コンドウ, M.; シラクラ, S.; マエダ, Y.; カトウ, T.; カコ, M.; ナカダイラ, Y.; ガオ, X.; ヴァン ケーメルベック, E.; カディシュ, K. M. (2001). "La@C₈₂異性体の構造決定", 物理化学雑誌B (J. Phys. Chem. B), 105, 2971 - 2974.
- アンダーソン, M. R.; ドーン, H. C.; スティーブンソン, S.; バーバンク, P. M.; ギブソン, J. R. (1997). "Sc₃@C₈₂のボルタンメトリー", アメリカ化学会誌 (J. Am. Chem. Soc.) 119, 437 - 438.
- ベスーヌ, D. S.; ジョンソン, R. D.; セーラム, J. R.; デ ヴリース, M. S.; ヤンノニ, C. S. (1993). "フラーレンケージ内の原子: 内包フラーレンの構造と特性", ネイチャー (Nature) 366, 123 - 128. 20
- ボルスカー, R. D.; マツール, R. S.; リード, C. A. (1996). "フラーレンカルボカチオン (C₇₆⁺) の合成と分離", アメリカ化学会誌 (J. Am. Chem. Soc.) 118, 13093 - 13094.
- ボルスカー, R. D. (1997). "フラーレンアニオン及びカチオン塩の合成とキャラクタリゼーション", 博士論文, 南カリフォルニア大学, ロサンゼルス, カリフォルニア州.
- ブードン, C.; ギセルブレヒト, J. - P.; グロス, M.; ヘルマン, A.; ルティマン, M.; クラソス, J.; カルドゥーロ, F.; エシユゴエン, L.; ディーデーリッヒ, F. (1998). "高次フラーレン類C₇₀, C₇₆及びC₇₈の共有結合誘導体の酸化還元特性", アメリカ化学会誌 (J. Am. Chem. Soc.) 120, 7860 - 7868. 30
- ケイグル, D. W.; ケンネル, S. J.; ミルザーデ, S.; アルフォード, J. M.; ウィルソン, L. J. (1999). "内包フラーレン放射性追跡子を用いたフラーレン材料の生体内研究", 全米科学アカデミー会報 (Proc. Natl. Acad. Sci.) アメリカ 96, 5182 - 5187.
- コナリー, N. G.; ガイガー, W. E. (1996). "有機金属化学のための化学的酸化還元剤", 化学論評 (Chem. Rev.) 96, 877 - 910.
- ディーナー, M. D.; スミス, C. A.; ヴェイアーズ, K. D. (1997). "ウラン内包フラーレン類の嫌気下における生成と無溶媒分離", 化学物質 (Chem. Mater.) 9, 1773 - 1777. 40
- ディーナー, M. D.; アルフォード, J. M. (1998). "スモールバンドギャップフラーレン類の分離と特性", ネイチャー (Nature) 393, 668 - 671.
- キクチ, K.; スズキ, S.; ナカオ, Y.; ナカハラ, N.; ワカバヤシ, T.; シロマル, H.; サチオ, K.; イケモト, I.; アチバ, Y. (1993). "金属内包フラーレンLa@C₈₂の分離とキャラクタリゼーション", 化学物理会誌 (Chem. Phys. Lett.) 216, 67 - 71.
- キタガワ, T.; サカモト, H.; タケウチ, K. (1999). "ポリクロロアルカンのC₆₀への求電子付加: アルキルフラーレンカチオン中間生成物の直接観察", アメリカ 50

- 化学会誌 (J . A m . C h e m . S o c .) 1 2 1 , 4 2 9 8 - 4 2 9 9 .
- クレッチマー, W . ; ラム, L . D . ; フォスティロパウロス, K . ; ハフマン, D .
R . (1 9 9 0) . “ 固体の C_{60} : 炭素の新しい形態 ” , ネイチャー (N a t u r e) 3
4 7 , 3 5 4 - 3 5 8 .
- リュウ, S . ; スン, S . (2 0 0 0) . “ 金属内包フラーレン類の研究における最近の
進歩 ” , 有機金属化学雑誌 (J . O r g a n o m e t . C h e m .) 5 9 9 , 7 4 - 8 6 .
- ナガセ, S . ; コバヤシ, K . ; アカサカ, T . (1 9 9 6) . “ 金属内包フラーレン類
: 興味深い特性を有する新しい球状の籠形分子 ” , 日本科学会誌 (B u l l . C h e m .
S o c . J p n .) 6 9 , 2 1 3 1 - 2 1 4 2 . 10
- オカザキ, T . ; リアン, Y . ; グ, Z . ; スエナガ, K . ; シノハラ, H . (2 0 0
0) . “ $S m$ 内包フラーレン類の分離と分光学的キャラクタリゼーション ” , 化学物理会
誌 (C h e m . P h y s . L e t t .) 3 2 0 , 4 3 5 - 4 4 0 .
- リード, C . A . (1 9 9 8) . “ カルボラン: 強力な求電子試薬、酸化剤、及び超酸の
ための新しい弱配位アニオン類 ” , 化学研究報告 (A c c . C h e m . R e s .) 3 1 ,
1 3 3 - 1 3 9 .
- リード, C . A . ; ボルスカー, R . D . (2 0 0 0) (a) . “ 分離フレライドアニオン
類とフラーレニウムカチオン類 ” , 化学論評 (C h e m . R e v .) 1 0 0 , 1 0 7 5
- 1 1 2 0 .
- リード, C . A . ; キム, K . - C . ; ボルスカー, R . D . ; ミュラー, L . J . (2 0
0 0) (b) . “ 超酸の順化: フラーレンカチオン $H C_{60}^+$ 及び C_{60}^+ の安定化 ” , サ
イエンス (S c i e n c e) , 2 8 9 , 1 0 1 - 1 0 4 . 20
- ルオフ, R . S . ; ツエ, D . S . ; マルホトラ, R . ; ローレンツ, D . C . (1 9 9
3) . “ 様々な溶媒における C_{60} の溶解性 ” , 物理化学雑誌 (J . P h y s . C h e m .
) 9 7 , 3 3 7 9 - 3 3 8 3 .
- セレゲ, J . P . ; ショー, J . P . ; グアール, T . F . ; マイヤー, M . S . (1 9
9 4) . “ フラーレン類及び関連する材料における化学と物理の最近の進歩; カディシュ
, K . M . ; ルオフ, R . S . 編集; 電子化学協会 (T h e E l e c t r o c h e m
i c a l S o c i e t y I n c .) , ペニントン, ニュージャージー州, アメリカ,
1 2 7 4 - 1 2 9 1 . 30
- シノハラ, H . ; ヤマガチ, H . ; ハヤシ, N . ; サトウ, H . ; オオコウチ, M . ; ア
ンドウ, Y . ; サイトウ, Y . (1 9 9 3) . “ $S c @ C_{74}$ 、 $S c @ C_{82}$ 、及び $S c @ C_{84}$
の分離と分光学的特徴 ” , 物理化学雑誌 (J . P h y s . C h e m .) 9 7 , 4 2 5 9
- 4 2 6 1 .
- シノハラ (2 0 0 0) “ 金属内包フラーレン類 ” , 物理の進歩に関する報告 (R e p .
P r o g . P h y s .) 6 3 , 8 4 3 - 8 9 2 .
- スティーブンソン, S . ; ライス, G . ; グラス, T . ; ハーリッヒ, K . ; クローマー
, F . ; ジョーダン, M . R . ; クラフト, J . ; ハジュ, E . ; バイブル, R . ; オル
ムステッド, M . M . ; マイトラ, K . ; フィッシャー, A . J . ; バルチ, A . L . ;
ドーン, H . C . (1 9 9 9) . “ 高収率及び高純度のスモールバンドギャップ金属内包
フラーレン類 ” , ネイチャー (N a t u r e) 4 0 1 , 5 5 - 5 7 . 40
- ストラウス, S . H . (1 9 9 3) . “ より大きくかつ弱配位のアニオン類の研究 ” , 化
学論評 (C h e m . R e v .) 9 3 , 9 2 7 - 9 4 2 .
- スン, D . ; ファン, H . ; ヤン, S . ; リュー, Z . ; リュー, S . (1 9 9 9) . “
金属内包フラーレン類の選択的な濃縮のための簡単な方法 ” , 化学物質 (C h e m . M a
t e r .) 1 1 , 3 7 4 - 3 7 7 .
- スズキ, T . ; マルヤマ, Y . ; カトウ, T . ; キクチ, K . ; ナカオ, Y . ; アチバ,
Y . ; コバヤシ, K . ; ナガセ, S . (1 9 9 5) . “ ジメタルフラーレン $L a_2 @ C_{80}$
の電気化学及び最初からの研究 ” , 応用科学国際版英語 (A n g e w . C h e m . I n t
. E d . E n g l .) 3 4 , 1 0 9 4 - 1 0 9 6 . 30

スズキ, T. ; キクチ, K. ; オグリ, F. ; ナカオ, Y. ; スズキ, S. ; アチバ, Y. ; ヤマモト, K. ; フナサカ, H. ; タカハシ, T. (1996). “ フラーレン類の電気化学的特性 ”, テトラヒドロン (Tetrahedron) 52, 4973 - 4982 .

ツオ, T. S. C. ; ワン, T. S. M. ; ザン, H. - W. ; クォン, K. - P. ; ウォン, T. ; シノハラ, H. ; イナクマ, M. (1996). “ 金属内包フラーレン類の濃縮のための簡単な方法としての固体相抽出 ”, テトラヒドロン公報 (Tetrahedron Lett.) 37, 9249 - 9252 .

ツマンスキー, B. L. ; バシーロフ, V. V. ; ソロドフニコフ, S. P. ; ソコロフ, V. I. ; バブノフ, V. P. ; ラキーナ, E. E. ; エストリン, Y. I. ; コルトバー, V. K. ; ヤグブスキー, E. B. (1998). “ 金属内包フラーレン $La@C_{82}$ と $Y@C_{82}$ の反応性の EPR 調査 ”, フラーレン科学と技術 (Full. Sci. and Tech.) 6, 445 - 451 .

シャオ, J. ; サビーナ, M. R. ; マーチン, G. B. ; フランシス, A. H. ; メイヤーホフ, M. E. (1994). “ 金属元素内包フラーレン類のポルフィリンシリカ固定相における効率的な HPLC 精製 ”, アメリカ化学会誌 (J. Am. Chem. Soc.) 116, 9341 - 9342 .

シェ, Q. ; ペレス コルデーロ, E. ; エシュゴエン, L. (1992). “ C_{60}^{6-} 及び C_{70}^{6-} の電気化学的検出: 溶液中のフレライドの強化安定性 ”, アメリカ化学会誌 (J. Am. Chem. Soc.) 114, 3978 - 3980 .

シェ, Q. ; アリアス, F. ; エシュゴエン, L. (1993). “ 電気化学的に可逆な C_{60} と C_{70} の一電子酸化 ”, アメリカ化学会誌 (J. Am. Chem. Soc.) 115, 9818 - 9819 .

ヤマモト, K. ; フナサカ, H. ; タカハシ, T. ; アカサカ, T. (1994). “ ESR 活性金属内包フラーレン $La@C_{82}$ の分離 ”, 物理化学雑誌 (J. Phys. Chem.) 98, 2008 - 2011 .

ヤン, Y. ; アリアス, F. ; エシュゴエン, L. ; チバンテ, L. P. F. ; フラナガン, S. ; ロバートソン, A. ; ウィルソン, L. J. (1995). “ 可逆なフラーレン電気化学: C_{60} 、 C_{70} 、 C_{76} 、 C_{78} 及び C_{84} の HOMO - LUMO エネルギー差との相関関係 ”, アメリカ化学会誌 (J. Am. Chem. Soc.) 117, 7801 - 7804 .

エレジャン, C. ; ワイリー, J. B. ; ホルツァー, K. ; スー, T. ; グエン, S. ; カーナー, R. B. ; フェッテン, R. L. (1993). “ グラディエント昇華法によるフラーレン類の部分的な分離 ”, 物理化学雑誌 (J. Phys. Chem.) 97, 10097 - 10101 .

ここで引用される参考文献は全てここでの開示に矛盾しない程度に言及されて、組み入れられている。すなわち、各々の参考文献が言及され具体的に組み込まれたかのようにである。

当業者は、ここに具体的に開示されている以外の試薬、出発物質、溶媒、反応条件（例えば、温度、圧力など）、精製方法、及び分析技術、及びその他の方法や手順が本発明を実施するのに適用可能であることを、必要以上の実験によらずに理解するであろう。このような方法、試薬、出発物質、及び条件は全て本発明の範囲内に含むように意図されている。当業者は、ここで記載及び/又は開示されている方法、試薬、材料、手順、及び技術と機能的に同等な数多くの方法、試薬、材料、手順、及び技術を知り得るであろう。このような機能的同等物は全て本発明の範囲内に含むように意図されている。

出願人は、本発明と同時に米国特許出願「不溶フラーレン類の誘導体化及び可溶化」（代理人管理番号 108 - 01）及び特許仮出願 60 / 326, 353 号と 60 / 371, 380 号にて開示されている、誘導体化及び可溶化するためのフラーレンの精製方法に、本発明が特に有用であると述べている。

【図面の簡単な説明】

10

20

30

40

50

【 0 0 2 4 】

【図 1】 $M@C_{82}^+$ 、 $M@C_{82}$ 及び $M@C_{82}^-$ のフロンティア軌道レベルの比較図である（ M は $3+$ 状態、 3 電子が付与されており $M^{3+}@C_{82}^{3-}$ となっている。）。

【図 2】混合ガドリウム内包フラーレン昇華物の、LD-TOF MS（レーザー脱離型飛行時間質量分析法）による分析表である。

【図 3】方式 1 に従って分離された $Gd@C_{82}$ のLD-TOF MSによる分析表である。

【図 4】オルトジクロロベンゼン（ODCB）溶液中の $Gd@C_{82}^+$ のVis-NIR（可視-近赤外域）電子吸収スペクトルである。

【図 5】オルトジクロロベンゼン溶液中の $Gd@C_{82}^+$ の示差パルスボルタモグラムである。 10

【図 6】方式 2 に従って分離された $Gd_m@C_{2n}$ のLD-TOF MSによる分析表である。

【図 7】オルトジクロロベンゼン溶液中の $Gd_m@C_{2n}$ の示差パルスボルタモグラムである。

【図 8】方式 2 に従って分離された $Y_m@C_{2n}^+$ のLD-TOF MSによる分析表である。

【図 9】オルトジクロロベンゼン溶液中の $Y_m@C_{2n}$ の示差パルスボルタモグラムである。

【図 10】方法 3 に従って分離された不溶である $Gd@C_{2n}$ のLD-TOF MSによる分析表である。 20

【図 11】オルトジクロロベンゼンに不溶である $Gd@C_{60}$ 類のLD-TOF-MSによる分析表である。

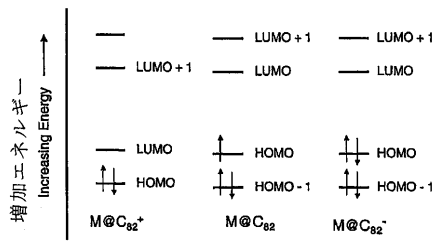
【図 12】オルトジクロロベンゼンに不溶であり、 $AlCl_3$ 処理した $Gd@C_{60}$ 類のLD-TOF-MSによる分析表である。

【図 13】混合ツリウム内包フラーレン昇華物のLD-TOF MSによる分析表である。

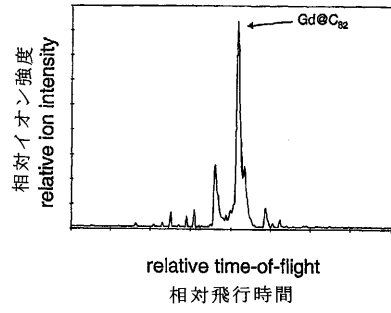
【図 14】可溶性カチオンとして、不溶性の内包フラーレン類及び空フラーレン類 C_{2n} と分離した、精製 $Tm_m@C_{2n}^+$ のLD-TOF MSによる分析表である。

【図 15】可溶性で酸化可能な $Tm@C_{60}$ 類のLD-TOF質量分析表である。 30

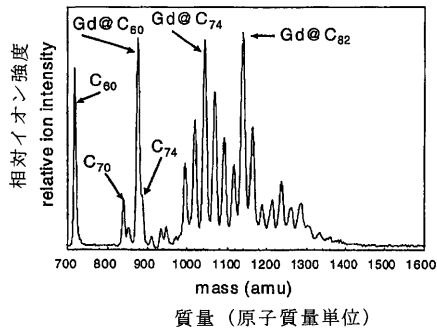
【 図 1 】



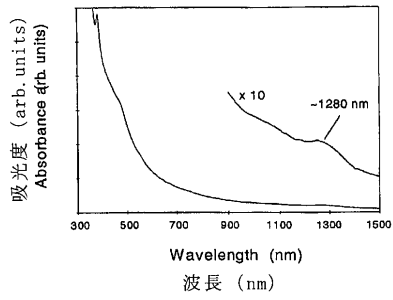
【 図 3 】



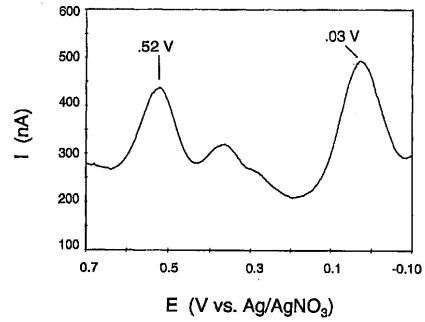
【 図 2 】



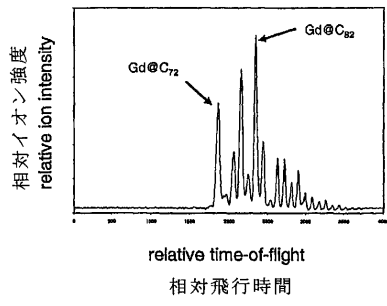
【 図 4 】



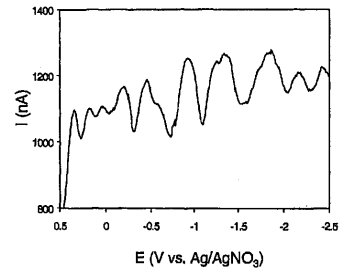
【 図 5 】



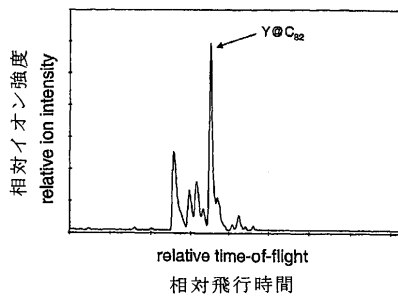
【 図 6 】



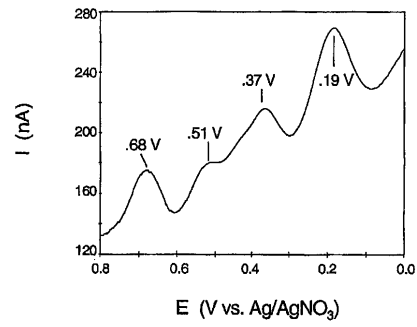
【 図 7 】



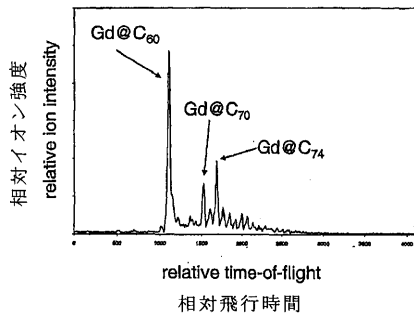
【 図 8 】



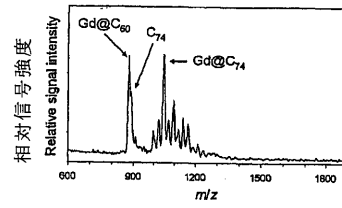
【 図 9 】



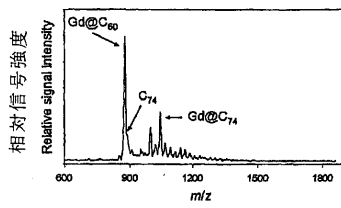
【 図 1 0 】



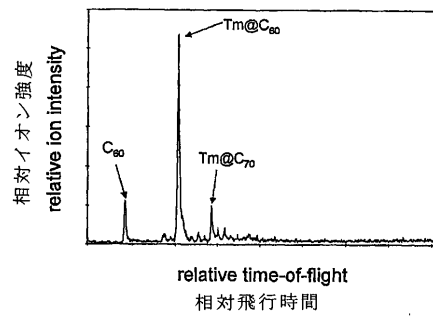
【 図 1 1 】



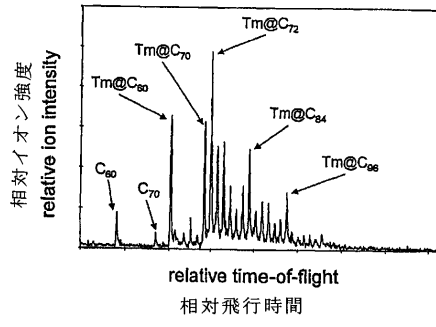
【 図 1 2 】



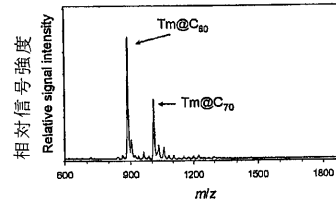
【 図 1 3 】



【 図 1 4 】



【 図 1 5 】



フロントページの続き

(72)発明者 アルフォード マイケル ジェイ
アメリカ合衆国 コロラド 80228, レイクウッド, サウス アルカイア ストリート
568

審査官 繁田 えい子

(56)参考文献 特開平09-309711(JP,A)
Separation of Fullerenes by Electrophoresis, IBM Technical Disclosure by Electrophoresis, 1993年, vol.36, No.06A, p.55-56
Christopher A Reed, Taming Superacids: Stabilization of the Fullerene Cations HC60+ and C60+, Science, 2000年, vol.289, No.5476, p.101-104
Shigeru Nagase, Recent progress in endohedral dimetallofullerenes, Journal of Molecular Structure(Theochem), 1997年, 398-399, p.221-227

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 31/02

JSTPlus(JDream2)

Science Direct