

## 研究課題別評価書

## 1. 研究課題名

分子手術法による新規内包フラーレン類合成と機能開発

## 2. 氏名

村田 靖次郎

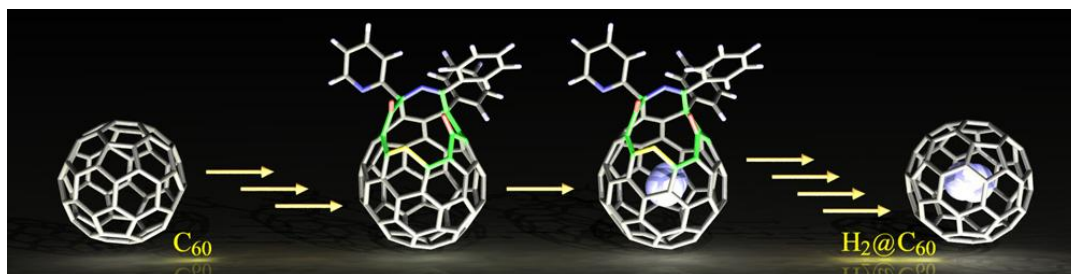
## 3. 研究のねらい:

炭素が球状に結合した中空の分子、フラーレンの骨格内部に小分子・原子・金属イオン等が導入された内包フラーレンは、例えば内包された金属から外側のフラーレン骨格への電子移動に伴う新たな電子的・磁氣的性質の発現や、骨格が開口部をもつ場合には中心元素を出し入れできるナノコンテナーとしての利用などが期待される。しかし金属内包フラーレンを得る従来法は、金属酸化物を練りこんだ炭素棒のアーカ放電やレーザー照射などの物理的手法に限られており、収率も1%にはるかに及ばないほど低く、副生する多種の空のフラーレンからの分離には多大な労力が必要である。しかも、得られる金属内包フラーレンは本来極めて僅少量しか生じない $C_{80}$ 以上の高次フラーレンが中心であり、最も生成量の多い $C_{60}$ 内部への金属導入はほとんどみられない。希ガス内包フラーレンに関しては、He, Ne, Ar 等が $C_{60}$ に3000気圧650 という過酷な条件において僅か0.1%(すなわち1000個に1個の割合で)挿入されるのみである。このような合成法に関する問題のため、バルクとしての内包フラーレン類の物性探索はほとんど未開拓である。そこで、望みのフラーレン骨格内部に多様な元素を内包させる一般的方法論の開発が切望されている。容易に入手可能な中空の $C_{60}$ を出発物質としてフラーレン骨格に穴を開け、その開口部より小分子・原子・金属イオン等を導入し、さらに開口部を元通りに閉じるという、いわば「分子手術」とも言える手法は最も明快な内包フラーレンの有機合成法である。本研究では有機合成の手法を駆使して、従来の物理的な手法とは異なる全く新しい内包フラーレンの選択的かつ一般的な合成法の開拓を目指して研究を行った。

## 4. 研究成果

## (1) 水素分子を内包したフラーレンの合成

図1に示すように、フラーレン $C_{60}$ を出発原料とする3段階の有機反応(トリアジン誘導体との熱反応、酸素による炭素-炭素二重結合の開裂、ならびに開口部への硫黄原子の挿入)により、13員環から構成される開口部をもつ $C_{60}$ 誘導体を合成した。この化合物に対して、800気圧200の条件下、水素ガスを8時間接触させると、1個の水素分子が内部に挿入された分子錯体がほぼ定量的に得られることがわかった。次いで、4段階の有機反応によりこの開口部を修復し、従来法では合成できなかった $H_2@C_{60}$ を合成・単離することに成功した<sup>1,2</sup>。

図1. 分子手術法による水素分子内包 $C_{60}$ の合成

次に、この手法が他のフラーレンにも適用出来るかどうかを検討した。すなわち、類似の反応を $C_{60}$ よりも大きな $C_{70}$ へ適用したところ、上記の開口 $C_{60}$ と同程度の大きさの開口部をもつ $C_{70}$ 誘

導体を合成することができ、X線結晶構造解析によりその構造を決定した。この開口  $C_{70}$  に対して内部への水素分子の挿入を 890 気圧、230 K の条件で試みたところ、1 個の水素分子が挿入されたもの (収率 97%) に加えて、2 個の水素分子が挿入された分子錯体 (収率 3%) が生成することが明らかとなった。この開口  $C_{70}$  内部に内包された 2 個の水素分子は、室温では上下の位置を非常に早い速度で入れ替わっていることが温度可変 NMR 測定により明らかとなった<sup>3</sup>。

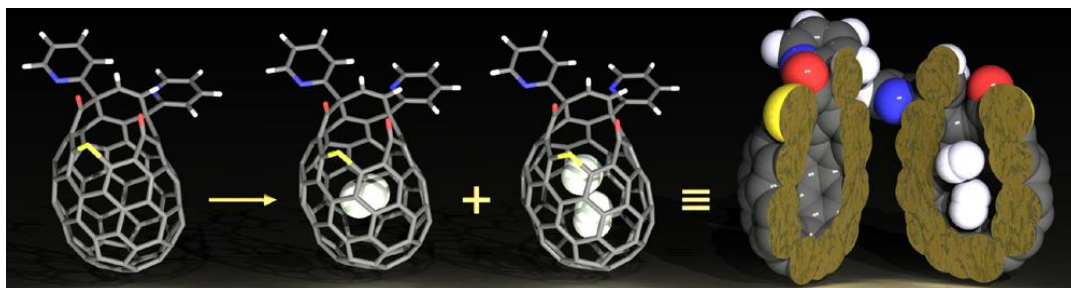


図2. 開口  $C_{70}$  への 2 個の水素分子挿入

さらに、 $H_2@C_{60}$  の合成法と同様に、開口  $C_{70}$  の開口部を 4 段階の有機反応で順次縮小することによって 1 個または 2 個の水素分子を内包した  $H_2@C_{70}$  と  $(H_2)_2@C_{70}$  を合成し、それぞれを単離することにも成功した<sup>4</sup>。

## (2) 開口部の大きさの制御

フラーレン骨格上の開口部の大きさは、小分子を内部に導入するのに必要なエネルギーと密接な関係がある。そこで、開口部の大きさを制御することを目的に開口部の化学変換を試みた。その結果、図3に示すように、様々な大きさの開口部をもつ  $C_{60}$  誘導体を合成することができた<sup>5,6</sup>。

開口部のサイズの評価には、内包された水素分子の放出速度測定から活性化エネルギーを決定した。また、密度汎関数法を用いる理論計算により、このエネルギーの大きさは再現され、未知の化合物の開口部の大きさを評価できることを示した<sup>5</sup>。

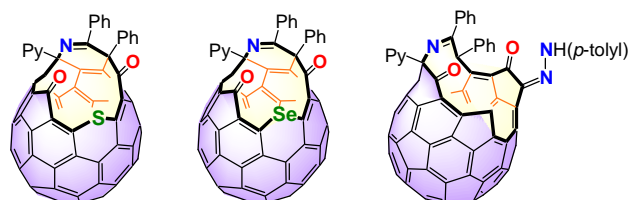


図3. 新しい開口  $C_{60}$  誘導体

## (3) フラーレン内部の磁氣的性質

フラーレン  $C_{60}$  に内包された水素分子は、 $C_{60}$  の球状 共役系の内部における磁氣的性質を実験的に研究するうえで、鋭敏な NMR プロブとして利用できる。イオン性フラーレンの芳香族性に関しては、例えば、 $C_{60}$  の六価アニオンがきわめて高い芳香族性を示すことが報告されているものの、研究例は非常に限られている。本研究では、 $C_{60}$  の二価アニオンに着目し、その磁氣的性質に関する研究を行った。水素分子を内包したフラーレン  $H_2@C_{60}$  の二価アニオンの発生は、 $H_2@C_{60}$  に対して過剰の  $CH_3SNa$  を  $CD_3CN$  中で作用させることにより行った。得られた暗赤色溶液の  $^1H$  NMR を測定した結果、 $H_2@C_{60}^{2-}$  の水素分子は  $\delta = +26.36$  ppm という極端な低磁場領域に観測された。これは中性の  $H_2@C_{60}$  の水素分子のシグナルと比較すると約 27.8 ppm の低磁場シフトに対応し、二電子還元により  $C_{60}$  の芳香族性が著しく低下することが明らかとなった<sup>7</sup>。

## (4) 内包された水素分子の性質

フラーレン骨格に内包された水素分子は、球状のフラーレン 共役電子系によって取り囲まれ

ており、外界からは完全に遮断された特殊な環境下にあるため、通常の水素ガスとは異なる性質を有する。本研究では、 $\text{H}_2@\text{C}_{60}$  において、内包水素分子のオルト-パラ水素の変換速度を求めたところ、溶媒中の値よりも大きな半減期であることが明らかとなった<sup>8</sup>。これは、内包された水素分子が外界から孤立した状態であることを示している。一方、 $\text{C}_{60}$ 、 $\text{H}_2@\text{C}_{60}$ 、ならびに  $\text{D}_2@\text{C}_{60}$  による一重項酸素の失活速度を求めたところ、 $\text{H}_2$  の内包体が、空の  $\text{C}_{60}$  や重水素内包体よりも大きな値をもつことがわかった。これは内包された  $\text{H}_2$  分子がフラレーンの共役系を通して外界の分子と相互作用が可能であることを示している<sup>9</sup>。このように、内包分子の孤立性と外界との相互作用が可能であるという、相反する性質が観測された。

#### (5) 水素分子内包フラレーンの外側への付加反応

フラレーン  $\text{C}_{70}$  の内部に 1 個または 2 個の水素分子が内包された場合、フラレーン共役系がどのような影響を受けるかに興味をもたれる。そこで、水素内包  $\text{C}_{70}$  の外側への付加反応を検討した。 $(\text{H}_2)_2@\text{C}_{70}$ 、 $\text{H}_2@\text{C}_{70}$ 、 $\text{C}_{70}$  の混合物 (モル比, 2 : 70 : 28) と 9,10-dimethylantracene (DMA) を *o*-dichlorobenzene- $d_4$  (ODCB- $d_4$ ) に溶解させ、30、40、50 °C における平衡混合物の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルを測定した。その結果、DMA の付加により生成した  $(\text{H}_2)_2@\mathbf{1}$  および  $\text{H}_2@\mathbf{1}$  の内包水素が 21.80 および 22.22 に観測され、いずれも未反応の  $(\text{H}_2)_2@\text{C}_{70}$  (23.80) および  $\text{H}_2@\text{C}_{70}$  (23.97) のものより低磁場にシグナルを与えることがわかった。これらの内包水素のシグナル比ならびに  $^1\text{H}$  NMR より見積もった未反応 DMA の濃度から、各温度の平衡定数  $K_1$  および  $K_2$  を算出し、ファントホッフの式より  $G_1$  および  $G_2$  をそれぞれ計算した。その結果、 $K_2$  は  $K_1$  より約 15 ~ 19% 小さいことがわかった。すなわち、内包水素分子の個数により反応の原系と生成系のエネルギー差が影響を受けることが明らかとなった<sup>4</sup>。

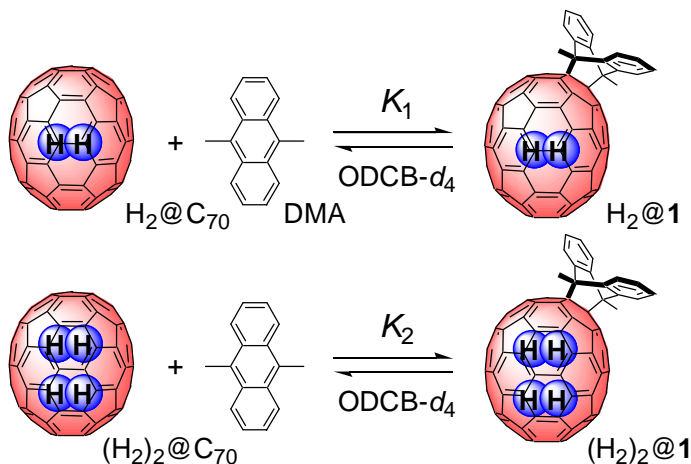


図4. 水素分子内包  $\text{C}_{70}$  の付加反応

#### 参考論文

1. Komatsu, K.; Murata, M.; Komatsu, K. *Science* **2005**, 307, 238.
2. Murata, M.; Murata, Y.; Komatsu, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 8024.
3. Murata, Y.; Maeda, S.; Murata, M.; Komatsu, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 6702.
4. Murata, M.; Maeda, S.; Morinaka, Y.; Murata, Y.; Komatsu, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 15800.
5. Chuang, S.-C.; Murata, Y.; Murata, M.; Mori, S.; Maeda, S.; Tanabe, F.; Komatsu, K. *Chem. Commun.* **2007**, 1278-1280.
6. Chuang, S.-C.; Murata, Y.; Murata, M.; Komatsu, K. *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 6447.
7. Murata, M.; Ochi, Y.; Tanabe, F.; Komatsu, K.; Murata, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 2039-2041.
8. Turro, N. J.; Marti, A. A.; Chen, J. Y.-C.; Jockusch, S.; Lawler, R. G.; Ruzzi, M.; Satori, E.; Chuang, S.-C.; Komatsu, K.; Murata, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 10506.
9. Lopez-Gejo, J.; Marti, A. A.; Ruzzi, M.; Jockusch, S.; Komatsu, K.; Tanabe, F.; Murata, Y.; Turro, N. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 14554.

## 5. 自己評価

当初の研究計画では、フラーレンへの開口部形成・小分子の内部への挿入・開口部の修復による内包フラーレン合成・得られた内包フラーレンの物性探索、という研究目標を設定した。さきがけ研究の結果、水素分子を内包したフラーレン C<sub>60</sub> ならびに C<sub>70</sub> の合成に成功し、内包フラーレンの有機合成法を確立することに成功した。加えて、内包された水素分子の性質や、水素内包フラーレンの反応性を検討することができ、小分子の内包に関しては、計画どおりに研究を進めることができた。さらに、水素の同位体効果が現れることやフラーレン内部でのオルト水素・パラ水素の変換が観測される等、予想していなかった結果も得られ、研究を発展させることができた。

## 6. 研究総括の見解

新しい内包フラーレンを合成するため、開口部をもつフラーレン内部に小分子を挿入するという「分子手術」とも考えられる合成手法を開拓することを目的とする研究を行い、開口部をもつ C<sub>60</sub> 内部へは1個の水素分子を、C<sub>70</sub> 内部へは2個の水素分子を挿入し、それぞれの開口部を修復することに成功した。化学的手法による新規な内包フラーレンを合成し、その物性の測定を可能にしたことの意義は大きい。内包フラーレンの物性には特に興味を持たれるが、これまでとは異なる新しい切り口の研究への展開も希望する。

## 7. 研究成果リスト

## A. さきがけの個人研究者が主導で得られた成果

## (1) 論文(原著論文)発表

- 1) Murata, M.; Murata, Y.; Komatsu, K.  
Synthesis and Properties of Endohedral C<sub>60</sub> Encapsulating Molecular Hydrogen  
*J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 8024-8033 (2006).
- 2) Murata, M.; Ochi, Y.; Tanabe, F.; Komatsu, K.; Murata, Y.  
Internal Magnetic Fields of Dianions of Fullerene C<sub>60</sub> and Its Cage-Opened Derivatives Studied by Encapsulated H<sub>2</sub> as an NMR Probe  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 2039-2041 (2008).
- 3) Murata, Y.; Maeda, S.; Murata, M.; Komatsu, K.  
Encapsulation and Dynamic Behavior of Two H<sub>2</sub> Molecules in an Open-Cage C<sub>70</sub>  
*J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 6702-6703 (2008).
- 4) Murata, M.; Maeda, S.; Morinaka, Y.; Murata, Y.; Komatsu, K.  
Synthesis and Reaction of Fullerene C<sub>70</sub> Encapsulating Two Molecules of H<sub>2</sub>  
*J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 15800-15801 (2008).
- 5) Turro, N. J.; Marti, A. A.; Chen, J. Y.-C.; Jockusch, S.; Lawler, R. G.; Ruzzi, M.; Satori, E.; Chuang, S.-C.; Komatsu, K.; Murata, Y.  
Demonstration of a Chemical Transformation Inside a Fullerene. The Reversible Conversion of the Allotropes of H<sub>2</sub>@C<sub>60</sub>  
*J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 10506-10507 (2008).

## (2) 受賞

賞の名称	文部科学大臣表彰若手科学者賞
団体機関	文部科学省
タイトル	ナノカーボン分野におけるフラーレンの構造変換に関する研究
受賞日	2006/4/11

## (3) 招待講演

- 1) Yasujiro Murata  
Synthesis and Properties of Endohedral Open-Cage Fullerenes



The 2nd International Conference on Joint Project of Chemical Synthesis Core Research Institutions -Development of New Synthetic Methods and Creation of Functions-, August 7, 2007, Kyoto, Japan

- 2) Yasujiro Murata, Shih-Ching Chuang, Michihisa Murata, Koichi Komatsu  
Synthesis of Endohedral Open-Cage Fullerenes and Studies on Non-Covalent Interaction between Encapsulated Species and Fullerene Cage  
213th ECS Meeting, May 19, 2008, Phoenix, Arizona USA

- 3) Yasujiro Murata  
Organic Synthesis of Endohedral Fullerenes  
Symposium on H<sub>2</sub>@C<sub>60</sub>, Department of Chemistry, Columbia University, Aug 15 2008

- 4) Yasujiro Murata  
Synthesis and Properties of Endohedral Fullerenes Encapsulating Molecular Hydrogen  
Japan-China Joint Symposium, Dec 21, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Science, Beijing, China

B. その他の主な成果  
なし