

平成 21 年 5 月 11 日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2007～2008

課題番号：19750027

研究課題名 (和文) 金属内包フラーレンの可逆付加反応系の構築と応用

研究課題名 (英文) Development and application of reversible addition reaction of endohedral metallofullerenes

研究代表者

前田 優 (MAEDA YUTAKA)

東京学芸大学・教育学部・准教授

研究者番号：10345324

研究成果の概要：

金属内包フラーレンおよびフラーレンに対し、ジエン、カルベン、ラジカル種等を用いた化学反応を検討したところ、種々の対応する付加体の合成に成功した。付加体のキャラクタリゼーションを行い、新規誘導体の構造と特性の評価を試みた。

ジエンを鍵とする、金属内包フラーレンの可逆付加反応系の構築を目的とし、研究を推進したところ、1) 高い位置選択性で付加反応が進行すること、2) 化学反応性を用いるジエンの置換基にて制御し得ること、3) 結晶構造解析にて構造を決定し、フラーレンケージの歪みおよび電荷密度が高選択的付加反応の因子であること、4) 結晶中において、付加体のスピン密度によってはダイマー構造をとること、を明らかにした。さらに、世界に先駆けて異なる2つの官能基を高い位置選択性で金属内包フラーレンに導入することに成功し、金属内包フラーレンを核とする三分子系機能性分子の構築に向けたモデルを提案することができた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,400,000	0	2,400,000
2008年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	300,000	3,700,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：フラーレン、金属内包フラーレン、可逆付加反応、付加反応

1. 研究開始当初の背景

今日、ナノスケールの空間は、反応活性種を発現させる場や新奇な化学反応を発現させる場として注目を集めている。球状炭素分子であるフラーレン類の特殊な内部空間を利用した様々な新奇クラスター類の合成が

行われており、これまでに例のない特異な分子構造や新奇な物性の解明が世界的に進められている。特異な電子的特性から、金属内包フラーレンは新しい材料として注目を集めているが、その生成量の少なさ故に、いまだ一部の研究しか行われていないのが現状

である。内外において、金属内包フラーレンの研究は主として物理化学や物理からのアプローチによるものであり、 C_{60} の化学において非常に精力的に行われてきた化学修飾による機能化に関する研究は、未だ金属内包フラーレンではほとんど行われていない新しい研究である。

2. 研究の目的

$La@C_{82}$ (@は内包を示す)は、炭素のみからなるフラーレン炭素ケージの内部空間に La 原子を内包した極めて特異な分子構造を有し、La 原子から炭素ケージへの電子移動により形式電荷 $La^{3+}C_{82}^{3-}$ の常磁性分子である。La 原子は中心から少しずれた部分に位置しており、その影響で炭素ケージ上に電荷の偏りを生じる。La 原子近傍の炭素は負電荷を、離れた炭素は正電荷を帯びている。このように、金属内包フラーレンはこれまでにない特異な構造と性質を持つ興味深いナノ炭素分子である。これまでに、金属内包フラーレンの分子変換法について研究を行い、種々の興味ある誘導体の合成と構造・物性の評価を行ってきた。本研究では、この新奇なかご状ナノ炭素分子を可逆付加反応を鍵反応として、化学修飾による分子変換法を開発することで新しいナノ炭素物質群の創成を目指すと共に、基礎物性の解明と新規機能の発現を試みる。金属内包フラーレンの可逆反応は、フラーレンの化学反応を利用した分離法や位置選択的化学反应におけるテンプレート法として利用されており、興味深い有用な反応系である。

3. 研究の方法

本研究では、金属内包フラーレンの化学修飾を行い、誘導体の合成を行った。HPLC にて単離生成し、得られた誘導体は質量分析、スピン共鳴法、電気化学測定、吸収スペクトル、結晶構造解析により分析し、構造と物性の解明を行った。理論計算により、金属内包フラーレンおよび誘導体の最適化構造とその電荷や歪みを明らかにし、付加位置および選択

的付加反応の要因を明らかにした。具体的には、 $La@C_{82}$ とシクロペンタジエンの反応をモデルとして、電子供与基や電子吸引基を導入することにより、化学反応性・位置選択性の制御を行った。これに不可逆な付加反応系であるカルベンとの付加反応を組み合わせ、段階的な化学修飾の知見を得た。

4. 研究成果

$La@C_{82}$ と種々のジエン類の付加反応を検討したところ、ジエン類のフロンティア軌道に基づいて付加反応性と付加体の安定性が向上することが分かった。ペンタメチルシクロペンタジエン(Cp*)との反応では、(1)反応が高収率、位置特異的に進行していること、(2) Cp*付加体が高い安定性を有していることから、反応速度の解明を行った。付加体の分子構造は、単結晶 X 線解析を行なうことにより達成した。興味深いことに単結晶中ではダイマー構造を有していることが明らかとなった。これは結晶中でのみ観測される現象であり、スピンを有する Cp*付加体に特有の現象であると推測される。また Cp*の付加位置は $La@C_{82}$ 中で最も正電荷を帯びた曲率の高い炭素であることが理論計算の結果から判明した。これらのことから、本反応はジエンの求核付加反応と予想され、位置特異的な付加反応性については金属内包フラーレンの電子密度と曲率がその因子であることが明らかとなった。

フラーレンの化学修飾において二分子以上の置換基が付加する多付加体の合成は、溶解性の向上、多機能性の付与といったフラーレンの機能面での応用が期待される。しかし、官能基の付加による対称性の低下から2つ目以降の反応においては付加反応の制御が困難であり、異性体が多く生成してしまうという問題点がある。また反応制御が困難であることから異なる置換基を有する金属内包フラーレン誘導体の報告例は未だにない。異なる化学反応性を示す反応種を組み合わせることにより、位置選択的に金属内包フラーレン多付加体を合成し得ると予想し、Cp*と

アダマンチルカルベンを用いて金属内包フラーレンの段階的化学修飾を検討した。Cp*付加体、アダマンチル(Ad)付加体をそれぞれ単離し、それぞれに Ad、Cp*置換基の導入を行なった。付加体を単離し、詳細な解析を行なった結果、出発物質の異なる2つのルートから同一の2付加体が得られることを確認した。本研究は金属内包フラーレンの新しい化学修飾法を開拓し、異なる置換基を導入することで金属内包フラーレンの物性、反応性を制御し得る新規で極めて興味深い研究成果である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 15 件)

- Radical Coupling Reaction of Paramagnetic Endohedral Metallofullerene La@C₈₂, Y. Takano, A. Yomogida, H. Nikawa, M. Yamada, T. Wakahara, T. Tsuchiya, M. O. Ishitsuka, Y. Maeda, T. Akasaka, T. Kato, Z. Slanina, N. Mizorogi, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* 130, 16224-16230 (2008).
- Does Gd@C₈₂ Have an Anomalous Endohedral Structure? Synthesis and Single Crystal X-ray Structure of the Carbene Adduct, T. Akasaka, T. Kono, Y. Takematsu, H. Nikawa, T. Nakahodo, T. Wakahara, M. O. Ishitsuka, T. Tsuchiya, Y. Maeda, M. T. H. Liu, K. Yoza, T. Kato, K. Yamamoto, N. Mizorogi, Z. Slanina, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* 130, 12840-12841 (2008).
- Chemical Understanding of a Non-IPR Metallofullerene: Stabilization of Encaged Metals on Fused-pentagon Bonds in La₂@C₇₂, X. Lu, H. Nikawa, T. Nakahodo, T. Tsuchiya, M. O. Ishitsuka, Y. Maeda, T. Akasaka, M. Toki, H. Sawa, Z. Slanina, N. Mizorogi, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* 130, 9129-9136 (2008).
- Metal Atoms Collinear with the Spiro Carbon of 6,6-Open Adducts, M₂@C₈₀ (Ad) (M = La and Ce, Ad = Adamantylidene), M. Yamada, C. Someya, T. Wakahara, T. Tsuchiya, Y. Maeda, T. Akasaka, K. Yoza, E. Horn, M. T. H. Liu, N. Mizorogi, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* 130, 1171-1176 (2008).
- Addition of Adamantylidene to La₂@C₇₈: Isolation and Single-Crystal X-ray Structural Determination of the Monoadducts, B. Cao, H. Nikawa, T. Nakahodo, T. Tsuchiya, Y. Maeda, T. Akasaka, H. Sawa, Z. Slanina, N. Mizorogi, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* 130, 983-989 (2008).
- Nanorods of Endohedral Metallofullerene Derivative, T. Tsuchiya, R. Kumashiro, K. Tanigaki, Y. Matsunaga, M. O. Ishitsuka, T. Wakahara, Y. Maeda, Y. Takano, M. Aoyagi, T. Akasaka, M. T. H. Liu, T. Kato, K. Suenaga, J. S. Jeong, S. Iijima, F. Kimura, T. Kimura, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* 130, 450-451 (2008).
- Bis-carbene Adducts of Non-IPR La₂@C₇₂: Localization of High Reactivity around Fused-pentagons and Toward Controllable Tuning of Electrochemical Properties of Metallofullerenes, X. Lu, H. Nikawa, T. Tsuchiya, Y. Maeda, M. O. Ishitsuka, T. Akasaka, M. Toki, H. Sawa, Z. Slanina, N. Mizorogi, S. Nagase, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47, 8642-8645 (2008).
- Observation of ¹³C NMR Chemical Shifts of Metal Carbides Encapsulated in Fullerenes: Sc₂C₂@C₈₂, Sc₂C₂@C₈₄, and Sc₃C₂@C₈₀, Y. Yamazaki, K. Nakajima, T. Wakahara, T. Tsuchiya, M. O. Ishitsuka, Y. Maeda, T. Akasaka, M. Waelchli, N. Mizorogi, S. Nagase, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47, 7905-7908 (2008).
- [2+1]-Cycloaddition of Nitrene onto C₆₀ Revisited: Interconversion between Aziridinofullerene and Azafulleroid, T. Nakahodo, M. Okada, H. Morita, T. Yoshimura, M. O. Ishitsuka, T. Tsuchiya, Y. Maeda, H. Fujihara, T. Akasaka, X. Gao, S. Nagase, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47, 1298-1300 (2008).
- Location of the Metal Atoms in Ce₂@C₇₈ and its Bis-silylated Derivative, M. Yamada, T. Wakahara, T. Tsuchiya, Y. Maeda, M. Kako, T. Akasaka, K. Yoza, E. Horn, N. Mizorogi, S. Nagase, *Chem. Commun.*, 558-560 (2008).
- Spectroscopic and Theoretical Study of Endohedral Dimetallofullerene Having a Non-IPR Fullerene Cage: Ce₂@C₇₂, M. Yamada, T. Wakahara, T. Tsuchiya, Y. Maeda, T. Akasaka, N. Mizorogi, S. Nagase, *J. Phys. Chem. A*, 112, 7627-7631 (2008).
- Isolation and Characterization of Carbene Derivatives of La@C₈₂(Cs), T. Akasaka, T. Kono, Y. Matsunaga, T. Wakahara, T. Nakahodo, M. O. Ishitsuka, Y. Maeda, T. Tsuchiya, T. Kato, M. T. H. Liu, N. Mizorogi, Z. Slanina, S. Nagase, *J. Phys. Chem. A*, 112, 1294-1297 (2008).
- Synthesis of Selenylfullerene with Selenium-containing Dibenzo[b, g]cyclooctane Moiety, T. Nakahodo, K. Takahashi, M. O. Ishitsuka, T. Tsuchiya, Y. Maeda, H. Fujihara, S. Nagase, T. Akasaka, *Tetrahedron Lett.* 49, 2302-2305 (2008).

- 14) Experimental and Theoretical Studies of the Scandium Carbide Endohedral Metallofullerene $\text{Sc}_2\text{C}_2@C_{82}$ and Its Carbene Derivative, Y. Iiduka, T. Wakahara, K. Nakajima, T. Nakahodo, T. Tsuchiya, Y. Maeda, T. Akasaka, K. Yoza, M. T. H. Liu, N. Mizorogi, S. Nagase *Angew. Chem. Int. Ed.* 46, 5562-5564 (2007)
- 15) Two-dimensional Hopping Motion of Encapsulated La Atoms in Silylated $\text{La}_2@C_{80}$, T. Wakahara, M. Yamada, S. Takahashi, T. Nakahodo, T. Tsuchiya, Y. Maeda, T. Akasaka, M. Kako, K. Yoza, E. Horn, N. Mizorogi, S. Nagase, *Chem. Commun.* 2680-2682 (2007)
- [学会発表] (計 23 件)
- 1) 2つの異なる置換基による $\text{La}@C_{82}$ の化学修飾における位置選択性、佐藤 悟・前田 優・稲田 浩二・山田 道夫・土屋 敬広・石塚 みどり・長谷川 正・赤坂 健・加藤 立久・溝呂木 直美・Zdenek, Slanina・永瀬 茂、日本化学会第 89 回春季年会、船橋、平成 21 年 3 月 27-30 日
- 2) 常磁性金属内包フラーレン $\text{La}@C_{82}$ におけるラジカルカップリング反応、高野 勇太・蓬田 知行・二川 秀史・若原 孝次・土屋 敬広・石塚 みどり・前田 優・赤坂 健・加藤 立久・スラニナ ステネク・溝呂木 直美・永瀬 茂、日本化学会第 89 回春季年会、船橋、平成 21 年 3 月 27-30 日
- 3) Synthesis and Characterization of $\text{Sc}@C_{82}$ Derivatives, M. Hachiya, Y. Yamazaki, M. O. Ishitsuka, T. Tsuchiya, Y. Maeda, T. Akasaka, N. Mizorogi, S. Nagase, プレ戦略イニシアティブ「機能分子創成研究拠点」シンポジウム、つくば、2009 年 3 月 16, 17 日
- 4) Unconventional Bingel adducts of the open-shell metallofullerene $\text{La}@C_{82}$, L. Feng, T. Tsuchiya, T. Wakahara, T. Nakahodo, Q. Piao, Y. Maeda, T. Akasaka, T. Kato, K. Yoza, E. Horn, N. Mizorogi, S. Nagase, プレ戦略イニシアティブ「機能分子創成研究拠点」シンポジウム、つくば、2009 年 3 月 16, 17 日
- 5) Reversible Addition Reaction of Endohedral Metallofullerene $\text{La}@C_{82}$, S. Sato, Y. Maeda, K. Inada, H. Nikawa, M. Yamada, N. Mizorogi, T. Hasegawa, T. Tsuchiya, T. Akasaka, T. Kato, Z. Slanina, S. Nagase, プレ戦略イニシアティブ「機能分子創成研究拠点」シンポジウム、つくば、2009 年 3 月 16, 17 日
- 6) Radical Coupling Reaction of Paramagnetic Endohedral Metallofullerene $\text{La}@C_{82}$, Y. Takano, A. Yomogida, H. Nikawa, T. Wakahara, T. Tsuchiya, M. O. Ishitsuka, Y. Maeda, T. Akasaka, T. Kato, Z. Slanina, N. Mizorogi, S. Nagase, The 2nd International Symposium on Interdisciplinary Material Science (ISIMS-2009), March 9-10, 2009, Tsukuba, Japan
- 7) Reversible Addition Reaction of Endohedral Metallofullerene $\text{La}@C_{82}$, S. Sato, Y. Maeda, K. Inada, H. Nikawa, M. Yamada, N. Mizorogi, T. Hasegawa, T. Tsuchiya, T. Akasaka, T. Kato, Z. Slanina, S. Nagase, The 2nd International Symposium on Interdisciplinary Material Science (ISIMS-2009), March 9-10, 2009, Tsukuba, Japan
- 8) Reversible Addition Reaction of Endohedral Metallofullerene $\text{La}@C_{82}$, S. Sato, Y. Maeda, K. Inada, M. Yamada, T. Tsuchiya, M. O. Ishitsuka, T. Hasegawa, T. Akasaka, T. Kato, N. Mizorogi, S. Nagase, PRiME 2008 (Pacific Rim Meeting, 214th ECS Meeting), Oct 12-17, 2008, Honolulu, USA.
- 9) 常磁性金属内包フラーレン $\text{La}@C_{82}$ におけるラジカルカップリング反応、高野 勇太・蓬田 知行・二川 秀史・若原 孝次・土屋 敬広・生沼 みどり・前田 優・赤坂 健・加藤 立久・Zdenek Slanina・溝呂木 直美・永瀬 茂、第 19 回基礎有機化学討論会、吹田市、平成 20 年 10 月 3-5 日
- 10) 金属内包フラーレン $\text{La}@C_{82}$ の可逆反応、佐藤 悟・前田 優・稲田 浩司・山田 道夫・土屋 敬広・生沼 みどり・長谷川 正・赤坂 健・加藤 立久・溝呂木 直美・Zdenek Slanina・永瀬 茂、第 19 回基礎有機化学討論会、吹田市、平成 20 年 10 月 3-5 日
- 11) 金属内包フラーレン $\text{La}@C_{82}$ の可逆付加反応、佐藤 悟・前田 優・稲田 浩司・山田 道夫・土屋 敬広・生沼 みどり・長谷川 正・赤坂 健・加藤 立久・溝呂木 直美・永瀬 茂、第 2 回日本化学会関東支部大会、桐生市、平成 20 年 9 月 18, 19 日
- 12) $\text{Sc}@C_{82}$ とその誘導体の合成と物性解明、蜂屋 誠・山崎 裕子・土屋 敬広・前田 優・赤坂 健・溝呂木 直美・永瀬 茂、第 2 回日本化学会関東支部大会、桐生市、平成 20 年 9 月 18, 19 日
- 13) Radical Coupling Reaction of Paramagnetic Endohedral Metallofullerene $\text{La}@C_{82}$, Y. Takano, A. Yomogida, H. Nikawa, T. Wakahara, T. Tsuchiya, M. O. Ishitsuka, Y. Maeda, T. Akasaka, T. Kato, Z. Slanina, N. Mizorogi, S. Nagase, 第 35 回記念フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム、東京、平成 20 年 8 月 27-29 日
- 14) Bis-carbene Derivatives of a Non-IPR Metallofullerene: $\text{La}_2@C_{72}$, X. Lu, H. Nikawa, M. O. Ishitsuka, T. Tsuchiya, Y. Maeda, T. Akasaka, Z. Slanina, N. Mizorogi, S. Nagase, 第 35 回記念フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム、東京、平成 20 年 8 月 27-29 日
- 15) Reversible and Regioselective Reaction of $\text{La}@C_{82}$ with 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadiene, S. Sato, Y. Maeda, K. Inada, M. Yamada, T. Tsuchiya, M. O. Ishitsuka, T. Hasegawa, T. Akasaka, T. Kato, N. Mizorogi, Z. Slanina, S. Nagase, 第 35 回記念フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム、東京、平成 20 年 8 月 27-29 日

- 16) Positional Control of Encapsulated Atoms Inside a Fullerene Cage by Exohedral Chemical Functionalization, M. Yamada, C. Someya, T. Wakahara, T. Tsuchiya, T. Akasaka, Y. Maeda, K. Yoza, N. Mizorogi, S. Nagase, 213th ECS Meeting, May 18-22, 2008, Phoenix, USA.
- 17) La@C₈₂ とシクロペンタジエン誘導体の反応、佐藤悟・前田優・稲田浩司・長谷川正・山田道夫・土屋敬広・赤阪健・加藤立久・溝呂木直美・永瀬茂、第 34 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム、名古屋、2008 年 3 月
- 18) Diels-Alder Reaction of Endohedral Metallofullerene La@C₈₂, 佐藤悟・前田優・稲田浩司・山田道夫・土屋敬広・長谷川正・赤阪健・加藤立久・溝呂木直美・永瀬茂、日本化学会第 88 春季年会、池袋、2008 年 3 月
- 19) La@C₈₂ とシクロペンタジエン誘導体の可逆反応、佐藤悟・前田優・稲田浩司・長谷川正・山田道夫・土屋敬広・赤阪健・加藤立久・溝呂木直美・永瀬茂、第 18 回日本化学会関東支部茨城地区研究交流会、水戸、2007 年 11 月
- 20) La@C₈₂ とシクロペンタジエン誘導体の可逆反応、佐藤悟・前田優・稲田浩司・長谷川正・山田道夫・土屋敬広・赤阪健・加藤立久・溝呂木直美・永瀬茂、日本化学会第 1 回関東支部大会、八王子、2007 年 9 月
- 21) La@C₈₂ とシクロペンタジエン誘導体の可逆付加反応、佐藤悟・前田優・稲田浩司・長谷川正・山田道夫・土屋敬広・赤阪健・加藤立久・溝呂木直美・永瀬茂、第 57 回有機反応化学討論会、東広島、2007 年 9 月
- 22) La@C₈₂ とシクロペンタジエン誘導体の可逆反応、佐藤悟・前田優・稲田浩司・長谷川正・山田道夫・土屋敬広・赤阪健・加藤立久・溝呂木直美・永瀬茂、第 33 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム、福岡、2007 年 7 月
- 23) Regioselective reaction of La@C₈₂, Yutaka Maeda, Tadashi Hasegawa, Takahiro Tsuchiya, Takatsugu Wakahara, Takashi Akasaka, Tatsuhisa Kato, Shigeru Nagase, ISNA12th, 淡路、2007 年 7 月

6. 研究組織

(1) 研究代表者

前田 優 (MAEDA YUTAKA)

東京学芸大学・教育学部・准教授

研究者番号：1 0 3 4 5 3 2 4

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者

赤阪 健 (AKASAKA TAKESHI)

筑波大学・先端学際領域研究センター・教授

研究者番号：6 0 0 8 9 8 1 0