

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20550122

研究課題名(和文)

精密有機合成によるフラーレンホスト空間の増築

研究課題名(英文)

Chemical Expansion of the Cavities of Fullerenes by Organic Reactions

研究代表者：

岩松 将一 (Sho-ichi Iwamatsu)

名古屋大学・環境学研究科・准教授

研究者番号：60345866

研究成果の概要(和文)：

本研究は、開口型フラーレン誘導体の開口部より共役系を筒状に延伸することでホスト空間を増築し、ゲスト化学種を拡張するといった計画のもとに実験を行った。ホスト空間増築に必要なビルディングブロック導入方法として、開口部メチレン水素のアルキル化反応を開発するとともに、アルキル置換基によりゲストの封入・排出速度を制御できることを明らかとした。また、筒状延伸の出発物質として期待できるケトオキシム開口体を新たに合成した。

研究成果の概要(英文)：

This research focuses on expansion of the limited cavities of fullerenes by building cylindrical π -electronic walls onto the top of open-cage C_{60} derivatives. Alkylation reactions of methylene hydrogen atoms on the rims of open-cage fullerenes allow to introduce alkyl substituents as potential components for the extension. It has been found that substituents effect on the rates of incorporations/releases of the guests. The reactions of an open-cage C_{60} with hydroxyl amines afford ketoxime derivatives as new starting materials for further transformations.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2010年度	1,200,000	360,000	1,560,000
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：分子認識, 超分子化学, ナノ材料, ナノチューブ・フラーレン

1. 研究開始当初の背景

フラーレン骨格の炭素-炭素結合を化学的に切断すると、表面に穴(開口部)が出来る。「開口フラーレン」と称される本化合物群は、開口部を通じてフラーレン内孔に化学種を挿入することが可能である。そのため、分子内包フラーレンの合成効率、バラエティを飛躍的に向上させる鍵化合物として期待され、活発な研究が行われている。開口部を通じた化学種の挿入が実際に可能であることは、2001年にヘリウム、水素ガスの封入によって実証された(*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1543)。さらに本研究の開始当時は、

京都大学の小松・村田らが水素を定量的に封入した後、開口部を修復して水素内包フラーレン($H_2@C_{60}$)を化学合成することに成功し、注目を集めていた(*Science* **2005**, *307*, 238)。

一方で、当時封入の成功事例はヘリウムと水素に限られていた。本問題を解決するため、我々の研究グループでは、フラーレン結合を逐次切断して巨大開口部を有する開口フラーレンを合成(*J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1228)、封入可能な化学種を水、メタンといった第二周期の多原子分子や、アルゴン、クリプトンといった高周期希ガスにまで拡張することに成功した。

2. 研究の目的

C₆₀ の内部空孔の大きさは、直径で約 3.5 Å である。従って、上述した水やメタンの封入成功は、封入限界の支配因子が、従来の狭い開口部から、フラーレンケージのサイズそのものにシフトしたことを意味する。しかしながら、ケージサイズの大きい高次フラーレンは、生成比率が小さく、少なくとも現状では大変高価である。

このような問題を背景に、本研究では、C₆₀ を原料とした開口フラーレンの開口部から共役系を筒状に延伸することで、ホスト空間を増築することを計画した。コンセプトを図 1 に示す。本増築は、短期的にはフラーレンに収容できない化学種の内包（例えばアセチレンなどの線状分子包接や、異分子同時包接）を目的とするものである。長期的には、物質変換触媒、特殊反応場、ナノ試験管としての応用を目指すものである。

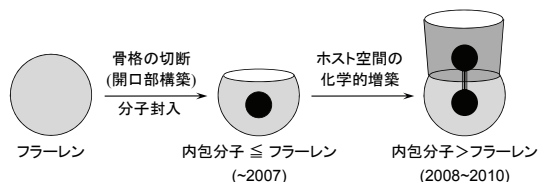


図 1. 研究のコンセプト

3. 研究の方法

ホスト空間の有機化学合成的増築を実施するにあたり、以下の方針で実験を計画した。これまで合成した開口フラーレンを出発物質とし、(1) まず、開口部に位置する官能基を化学変換することで増築に必要なユニットを複数導入する、(2) 次に、これらを連結して筒状構造とし、増築を完了する。

出発物質とした開口フラーレンの構造を図 2 に示す。開口体 **1a** および **2a** は 16 員環の開口部を有しており、ヘリウム・水素・ネオンの封入が可能である。一方、開口体 **3a** は、20 員環の開口部を有しており、水、一酸化炭素、窒素、アンモニア、メタン、アルゴン、クリプトンの封入が可能である。開口環上にはメチレン炭素、カルボニル炭素、ヒドラゾンといった化学変換可能な官能基が複数存在する。これらの選択的変換による素子導入を第一段階として検討した。

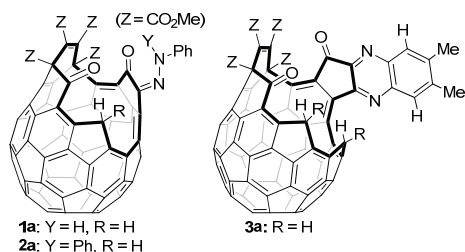


図 2. 出発物質 **1a-3a** の構造。

合成実験は、有機化学合成の実験室にある標準的設備（不活性ガス置換装置、減圧溶媒除去装置、クロマトグラフィーなど）、器具を用いて行った。生成物の解析は、NMR、IR、UV/Vis、質量分析、元素分析により行った。ゲストの封入・排出実験は、市販のステンレスオートクレーブ装置を用いて実施し、NMR、質量分析により評価を行った。設計の妥当性を事前に確認するため、計算化学実験による分子モデリングを並行して行った。

4. 研究成果

4-1. 開口部メチレン水素のアルキル化反応

増築の出発物質である開口体 **1a-3a** は、一つ、ないし二つのメチレン部位を有する。フラーレン炭素をメチレン炭素に変換するには、骨格の切断が必要であることから、他に類例がなく、従って反応性に関する知見もない。しかしながら、水素化フラーレンをはじめとするフラーレン上のメチン水素は一般に酸性度が高く、アルキル化反応による置換が可能であることが知られている。これを参考に、導入後の構造変換、連結も考慮して、メチレン水素のアリル化、ベンジル化を検討した (表 1)。

はじめに、メチレンが一つの開口体 **1a, 2a** を用いて実験を行った。ベンゾニトリル中、カリウム-*tert*-ブトキシドを作用させた後、100 °C で臭化アリルとの反応を行うことにより、アリル化体 **1b, 2b** が収率 50%, 85% でそれぞれ得られた。臭化ベンジルを用いたベンジル化も同様の反応条件で進行し、目的物 **1c, 2c** が 62%, 73% の収率でそれぞれ得られた。

次に、二つのメチレンを有する開口体 **3a** のジアリル化、ジベンジル化も同様の条件で進行したものの、副生成物が多く、目的物 **3b, 3c** の収率はそれぞれ 37%, 32% であった。増築プロセスにおける中間体合成としては収率に問題があることから、塩基 (*t*-BuOK, LDA, NaH, KH, DBU)、反応溶媒 (PhCN, THF)、物質質量論比など、条件検討を行ったが、収率の向上は認められなかった。

表 1. 開口体 **1a-3a** のアルキル化反応。

Starting material	KOBu ^t /equiv.	R'	R'Br /equiv.	Time /h	Product	Yield /%
1a-3a (R=H)			$\xrightarrow[100\text{ }^\circ\text{C, PhCN}]{t\text{-BuOK, R'Br}}$		1b-3b (R=allyl) 1c-3c (R=benzyl)	
1a	2.5	allyl	20	6	1b	50
1a	2.4	benzyl	20	6	1c	62
2a	1.25	allyl	10	6	2b	85
2a	1.2	benzyl	10	6	2c	73
Ar@ 3a	2.5	allyl	20	2	3b	37
Ar@ 3a	2.5	benzyl	20	2	3c	32

生成物の構造決定は、NMR, IR, MS, UV/Vis, 質量分析スペクトルにより行い、以下に述べる特徴 (1), (2) をはじめ、全てのデータがメチレン水素の片方がアルキル化された構造に矛盾しないことから、目的物と同定した。

(1) 質量分析において、目的とするアルキル化体の組成に合致する親イオンピーク群が観測された。(2) ^{13}C NMR /DEPT/HMQC スペクトル測定において、原料 **1a-3a** に特徴的なメチレン炭素 ($\delta = 40\text{--}44$ ppm) のシグナルが消失し、約 12 ppm 低磁場シフトした $\delta = 52\text{--}57$ ppm に新たなメチン炭素が観測された。他、 ^1H , ^{13}C NMR とともにアリル基、ベンジル基に帰属されるシグナルが妥当な化学シフトと積分比で観測された。

生成物の立体化学について、開口環上に位置するメチレン水素は化学的に非等価 (内側、外側) である。従って、**1a, 2a** のモノアルキル化では 2 種類、**3a** のジアルキル化では 4 種類の異性体の生成が考えられる。単離した生成物は、いずれも単一の異性体であり、以下に述べる間接的な実験事実より、現段階では全て外向きの水素原子がアルキル化された構造であると推定した。(1) 内側のメチレン水素がアルキル化された場合、ケージ構造の大きな変化とそれに伴う内包化学種の NMR 化学シフトの変化が予測される。しかしながら、分子封入実験の結果は、原料開口体の結果とほぼ同様であった (後述)。(2) ジベンジル化体 **3c** の ROESY NMR スペクトルにおいて、反応で生成する二つのメチン水素の間に *cis* の相対配置を示唆する交差ピークが観測された。

4-2. 置換基の連結、共役系の拡大

ホスト空間増築に向けた第二段階、置換基の連結、および共役系拡大 (接続) については、以下の実験を行ったが、いずれも期間内に達成するには至らなかった。

(1) Grubbs 触媒を用いたメタセシスによるジアリル化体 **3b** のアリル基連結: 目的とした反応は進行せず、**3b** を回収した。フラーレンを配位子とする有機金属錯体は多くの報告例があり、関連して金属触媒を用いたフラーレンの化学修飾、構造変換事例は極めて限られている。錯形成による触媒失活を主要原因として考え、NMR による反応追跡等を行ったが、有用な情報は得られなかった。

(2) 二官能基性アルキルハライドを用いたジアルキル化反応 (分子内化): 二つのブロモメチル基を有する α,α' -ジブromo-*o*-キシレンなど、二官能基性のアルキルハライドを用いたジアルキル化反応によるメチレン部位連結を検討したが、解析困難な複雑な混合物を与え、目的物は得られなかった。

(3) 脱水素による共役系の接続: アルキル化反応により生ずるメチン水素を脱水素化

できれば、フラーレン共役系とアルキル基共役系を連結できることから、出発物質を含め DDQ 酸化等検討したが、全て原料を回収した。歪みの増加とともに、開口部近傍がより混みあうため、設計に工夫が必要である。

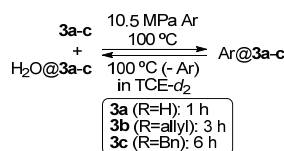
4-3. アルキル化反応生成物の分子包接特性

前項 4-2 で述べたように、第二段階のホスト空間増築は、期間内には達成できなかった。しかしながら、4-1 で述べたアルキル化反応が、分子封入・排出の速度を制御する簡便な手法となりうることが明らかとなった。

アルキル化生成物 **1b, 1c, 2b, 2c** は、各原料 **1a, 2a** に対する水素封入と同様の条件・内包率 (13.5–14.0 MPa H_2 , 100 °C, 4 h, 内包率 71–76%) で水素一分子を封入することが出来た。内包水素の ^1H NMR 化学シフトは $\delta = -7.48\text{--}-7.61$ ppm であり、対応する無置換体 **1a, 2a** のそれとほぼ同様であった ($\Delta\delta < 0.3$ ppm)。このことは、UV/Vis スペクトルの同一性ととも、アルキル化によるケージ構造の変化が微小であること、すなわち外側のメチレン水素置換を支持している。

一方、ジアルキル化体 **3b, 3c** は、原料 **3a** と同様に水を自発的に内包した (内包率 50–75%。測定溶媒の含水量等、測定条件に依存する)。内包した水の ^1H NMR 化学シフトは $\delta = -11.4$ ppm と原料と変化なく、先のモノアルキル化と同様、外側のメチレン水素が置換されたことを示唆している。

無置換体 **3a** 同様、ジアルキル化体 **3b, 3c** の 1,1,2,2-テトラクロロエタン- d_2 溶液を 10.5 MPa のアルゴン圧下、100 °C に加熱するとアルゴン内包体 **Ar@3b, Ar@3c** が定量的に得られた。100 °C の溶液加熱条件下で **Ar@3a-c** のアルゴン排出の所要時間を比較したところ、**Ar@3a** (R=H): 1 h, **Ar@3b** (R=allyl): 3 h, **Ar@3c** (R=benzyl): 6 h と置換基導入による顕著な排出速度の低下が認められた (下式)。アルキル基導入により、開口部近傍が立体的に混雑し、動的な自由度が低下することが要因として考えられる。ただし、計算化学実験においては、置換基導入による排出速度低下を支持する活性化エネルギーの違い等は認められていない。嵩高い置換基を用いた実験・理論的検証が必要である。



4-4. ケトオキシム型新規開口体の合成

開口体 **1a** は、開口部にケトヒドラゾン有する。このヒドラゾンは、フラーレン骨格の切断とフェニルヒドラジンの二つの NH 結合切断により生ずるものである (図 3)。

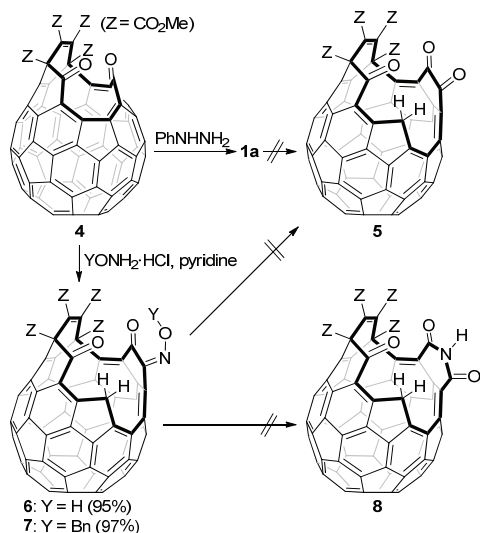


図3. ケトオキシム **6,7** の合成と変換

従って脱保護には相当しないが、ケトヒドラジン **1a** をトリケトン **5** へ変換できれば筒状構造延伸の有用な出発化合物となることが期待される。そこで反応事例のある超原子価ヨウ素化合物を用いた変換を検討したが、複雑な混合物を与え、目的とする化合物は得られなかった。

ヒドラジンの脱保護は反応例が限られることから、より脱保護法が多く、またベックマン転位による環状骨格形成も期待されるケトオキシム **6** の合成を検討した。

ケトオキシム **6** は、**1a** の前駆体でもあるジケトン型開口体 **4** に、ピリジン存在下、ヒドロキシルアミン塩酸塩を反応させることで収率 95% で得られた。*o*-ベンジル保護したケトオキシム **7** も同様の反応条件下、収率 97% で得られた (図 3)。

得られたケトオキシム **6** のトリケトン **5** への変換、およびベックマン転位反応による **8** の合成について引き続き検討を行ったが、本期間内にはいずれも化合物も得られなかった。ケトオキシム **6** は単離可能であるものの、カラム精製や光に対し不安定である。また、オキシムの脱保護法として一重項酸素の利用例があるが、フラーレンは一重項酸素生成の優れた光増感剤として知られている。分解生成物の確認とともに、実験を継続しているところである。

以上、本研究では、ホスト空間増築に向けたビルディングブロック導入方法として、開口部メチレン水素のアルキル化反応を開発した。導入置換基連結による筒状構造延伸は達成できなかったものの、アルキル化によりゲストの封入・排出特性を制御できることを明らかとした。また、ホスト空間増築の出発物質として期待できるケトオキシム開口体を新たに合成した。

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 4 件)

- (1) "Putting Ammonia into a Chemically Opened Fullerene" K. E. Whitener, M. Frunzi, S.-i. Iwamatsu, S. Murata, R. J. Cross, and M. Saunders, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 13996–13999.
- (2) "Methane in an Open-Cage [60]Fullerene" K. E. Whitener, R. J. Cross, M. Saunders, S.-i. Iwamatsu, S. Murata, N. Mizorogi and S. Nagase, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 6338–6339.
- (3) "Magnetic Interaction of Solution-State Paramagnets with Encapsulated H₂O and H₂" M. Frunzi, X. Lei, Y. Murata, K. Komatsu, S.-i. Iwamatsu, S. Murata, R. G. Lawler and N. J. Turro, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **2010**, *1*, 1420–1422.
- (4) "Kinetics and Solvent-Dependent Thermodynamics of Water Capture by a Fullerene-Based Hydrophobic Nanocavity" M. Frunzi, A. M. Baldwin, N. Shibata, S.-i. Iwamatsu, R. G. Lawler, and N. J. Turro, *The Journal of Physical Chemistry A*, **2011**, *115*, 735–740.

〔学会発表〕 (計 1 件)

- (1) "開口フラーレンの化学変換—開口部メチレン水素のアルキル化反応—" 岩松将一, 第 37 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム, 2009 年 9 月 1-3 日 (つくば・茨城).

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

研究代表 (岩松) ホームページ <http://www.info.human.nagoya-u.ac.jp/~iwmt/index.htm>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岩松将一 (Sho-ichi IWAMATSU)
名古屋大学・環境学研究科・准教授
研究者番号: 60345866

(2) 研究分担者

なし ()

(3) 連携研究者

なし ()