

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 30 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22350011

研究課題名（和文） 窒素内包フラーレンによる新しい ESR・化学交換飽和移動分光法

研究課題名（英文） Electron Spin Resonance Chemical Exchange Saturation Transfer Spectroscopy using Nitrogen Encapsulated Fullerene.

研究代表者

加藤 立久（KATO TATSUHISA）

京都大学・高等教育研究開発推進機構・教授

研究者番号：80175702

研究成果の概要（和文）： 容易に電子スピン共鳴（ESR）吸収飽和現象を起こす $N@C_{60}$ を用いて化学交換飽和移動法（ESR-CEST 法）を実現すべく、 $N@C_{60}$ と γ -cyclodextrin (γ -CD) 包摂錯体を合成し、 $N@C_{60}$ の水溶化に成功した。ほぼ完全に疎水性である $N@C_{60}$ の ESR スペクトルを水溶液中で観測することに成功し、濃度変化・温度変化測定により電子スピン副準位の緩和時間と微細構造分裂幅を決定した。また、 $N@C_{60} \cdot \gamma$ -CD 包摂体の単結晶 X-線構造解析にも成功し、得られた $N@C_{60} \cdot \gamma$ -CD 包摂体の正確な分子構造をもとに電子スピン・プロトン核スピン間の磁気的相互作用の大きさを見積もることができた。その結果、 $N@C_{60} \cdot \gamma$ -CD 包摂体は ESR・化学交換飽和移動分光法を実現させる良い磁気プローブであるを確認した。

研究成果の概要（英文）： $N@C_{60}$ molecule easily exhibits a saturation phenomenon in ESR measurement, because of its extraordinarily sharp ESR line. $N@C_{60}$ molecule is a good candidate for the magnetic probe of the ESR chemical exchange saturation transfer spectroscopy. In order to get a water soluble $N@C_{60}$ magnetic probe, we synthesized the encapsulated complex of $N@C_{60}$ with γ -cyclodextrin ($N@C_{60} \cdot \gamma$ -CD). Then we succeeded to measure the ESR signal of the hydrophobic $N@C_{60}$ in water. And we determined the relaxation time and the fine structure constants of $N@C_{60}$ with γ -CD in water by measuring the concentration, and temperature dependence of ESR spectrum. We also succeeded to get the X-ray diffraction data of the single crystal $N@C_{60} \cdot \gamma$ -CD. From the precise information of the $N@C_{60} \cdot \gamma$ -CD molecular structure, we could determine the exact value of magnetic dipole interaction between electron and proton nuclear spins. We could confirm that the $N@C_{60} \cdot \gamma$ -CD complex is the best candidate for the magnetic probe of the ESR chemical exchange saturation transfer spectroscopy even in water.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	5,400,000	1,620,000	7,020,000
2011 年度	5,200,000	1,560,000	6,760,000
2012 年度	4,100,000	1,230,000	5,330,000
総計	14,700,000	4,410,000	19,110,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：スピン化学

1. 研究開始当初の背景

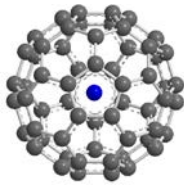


図. 1

炭素かご型分子
フラーレン C_{60} は球
状形状と豊富な表
面 π 電子が分子間
相互作用の原動力
となり、機能性を
有するホスト・ゲ
スト会合体が数多

く報告されている。一方、一連の内包フラーレンの中で、 C_{60} の内部空間に窒素原子を内包する $N@C_{60}$ (図.1)は特徴的な電子スピン状態を持っており、分子磁性の研究のみならず量子コンピューティング素子として注目されてきた。そのESRスペクトルの線幅は異常に狭く、回りの環境により敏感にESRスペクトルが変化するという特徴がある。つまり電子スピン緩和時間が異常に長く、室温条件下であっても容易にESR吸収飽和が起こる。しかし、電子スピン緩和経路を開く環境に置かれるとESR吸収信号強度は復活する。このような $N@C_{60}$ の特徴はESR化学交換飽和移動法に適した磁気プローブとなる。近年、核スピン共鳴を用いたMRI法では感度の向上を目指して挑戦的な新しい方法論が報告されている。つまり、希ガス ^3He や ^{129}Xe の核スピン($S = 1/2$)を円偏光レーザー光を用いて偏極させた超偏極核種のMRI応用が進んでおり、既に肺などの医療診断に用いられている。また ^{129}Xe をトラップするバイオセンサーと組み合わせ、トラップ ^{129}Xe と自由な ^{129}Xe との化学シフトを利用して、トラップ ^{129}Xe を選択的に飽和させて化学交換した自由 ^{129}Xe 信号の減衰から高感度MRIが試みられている。このような挑戦的な核スピンMRI法に匹敵する電子スピンMRI法は未だに現れていなかった。

2. 研究の目的

窒素内包フラーレン($N@C_{60}$)を電子スピン共鳴(ESR)分光法のプローブとして、新しいESR分光法を開発する。具体的には、包摂ホストに内包された $N@C_{60}$ と自由な $N@C_{60}$ の化学交換で生ずるマイクロ波吸収飽和移動を利用したESR化学交換飽和移動法(ESR-CEST法)を実現する。この方法の最大の重要性は、ESR分光法による空間情報取得による高感度ESR画像観測(ESR-MRI)への発展性である。つまり包摂ホストを特定地点に固定し、その周辺で化学交換した $N@C_{60}$ ・ESR信号増強の観測で空間情報を得てESR-MRIを実現する。本研究では、ESR-CEST法に最適な包摂ホストの選定・合成とESR-CEST法画像観測の模擬実験を最終目標とする。

3. 研究の方法

容易に電子スピン共鳴(ESR)吸収飽和現象を起こす $N@C_{60}$ を用いて化学交換飽和移動法(ESR-CEST法)を実現すべく、 $N@C_{60}$ と

γ -cyclodextrin(γ -CD)包摂錯体を合成し、 $N@C_{60}$ の水溶化を行った。ほぼ完全に疎水性である $N@C_{60}$ のESRスペクトルを水溶液中で観測する。ESRスペクトルの濃度変化・温度変化測定により電子スピン副準位の緩和時間と微細構造分裂幅を決定する。一方、平行して $N@C_{60}$ ・ γ -CD包摂体の単結晶X線構造解析を行い、得られた $N@C_{60}$ ・ γ -CD包摂体の正確な分子構造をもとに電子スピン・プロトン核スピン間の磁氣的相互作用の大きさを見積もる。

4. 研究成果

C_{60} の内部に窒素原子を内包する $N@C_{60}$ (図1.)のESRスペクトルの線幅は異常に狭く、回りの環境により敏感にスペクトルが変化する特徴がある。これは窒素原子が C_{60} ケージの真中心に局在し完全等方的環境にあり高い対称性を持つためである。 $N@C_{60}$ のトルエン溶媒(H8)と重水素化トルエン(D8)溶媒中のESRスペクトルを比較した。H8溶媒の凍結溶液では、ESRスペクトルがH核スピンとの磁気双極子相互作用が原因で幅広となる。一方、D8溶媒では重水素化で磁気双極子が小さくなりスペクトルが先鋭化する。また先鋭化と同時に、電子スピン四重項状態のゼロ磁場分裂相互作用に由来するスペクトル構造が見え始める。このように $N@C_{60}$ は回りのD8溶媒との分子間相互作用で生ずる電場の影響を敏感に反映している。一方、 $N@C_{60}$ と環状オリゴ糖 γ -cyclodextrin(γ -CD)との分子間錯体のESRスペクトルは $N@C_{60}$ トルエン溶液とは異なった。つまり $N@C_{60}$ ・ γ -CD錯体の凍結水溶液のESRスペクトルは、溶媒を軽水から重水に代えてもその線幅は変化しなかった。これは溶媒を重水に代えても、重水素置換しないホスト γ -CD上の炭素に結合する112個のH核の磁気双極子相互作用が、ESRスペクトルの線幅を決めたためである。このように、 $N@C_{60}$ のESRスペクトルは環境により敏感に変化した。

また $N@C_{60}$ ・ γ -CD分子間錯体の単結晶が得られ、x線回折に成功した。図2.に示すように予想通り C_{60} 両端を γ -CDがキャップする構造をしていた。一方 $N@C_{60}$ ・ γ -CD分子間錯体凍結溶液が示すESRスペクトルには、 $N@C_{60}$

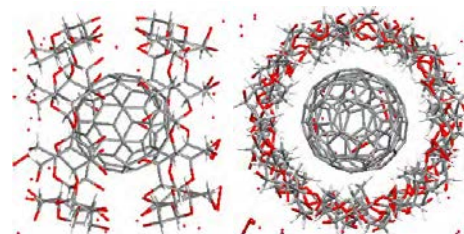


図 2.

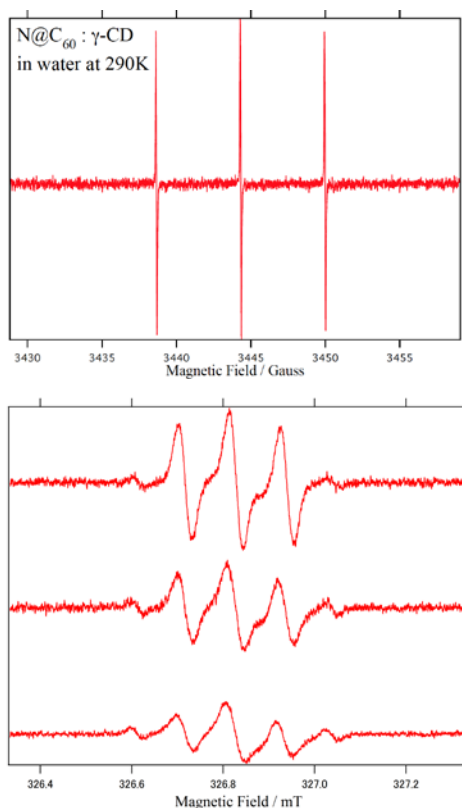


図 3.

由来の三本線（図 3. 上図の三本線や下図の中央の三本線）の両側に新たなサイドバンド構造が観測された（図 3.）。ちょうど H 核スピンのゼーマン周波数に一致する分裂幅を示すことより、H 核スピンの反転を伴う禁制 ESR 遷移と同定できた。この禁制遷移出現の原因は、ラジカル電子スピんと γ -CD 上の 112 個の炭素に結合する H 核の磁気双極子相互作用である。x-線回折から詳細な分子構造が解ったので、磁気双極子相互作用の大きさを正確に見積もることができ、この禁制遷移出現メカニズムが明らかになった。

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 8 件）

- (1) D. Sakamaki, A. Ito, K. Furukawa, T. Kato and K. Tanaka, "Meta-Para-Linked Octaaza [1s] cyclophanes and Their Polycationic States ", *J. Org. Chem.*, 78, pp. 2947 – 2956 (2013). 査読有
DOI: 10.1021/jo3026884
- (2) Y. Morinaka, S. Sato, A. Wakamiya, H. Nikawa, N. Mizorogi. F. Tanabe, M.

Murata, K. Komatsu, K. Furukawa, T. Kato, S. Nagase, T. Akasaka and Y. Murata, "X-ray observation of a helium atom and placing a nitrogen atom inside He@C₆₀ and He@C₇₀", *Nature Communications*, 4, Article Number 1554 (2013). 査読有

DOI: 10.1038/ncomms2574

- (3) T. Wakahara, T. Kato, K. Miyazawa and W. Harneit, "N@C₆₀ as a structural probe for fullerene nanomaterials", *Carbon*, 50, pp. 1699-1712(2012). 査読有

DOI: 10.1016/j.carbon.2011.11.046

- (4) D. Sakamaki, A. Ito, K. Tanaka, K. Furukawa, T. Kato and M. Shiro, "1,3,5-Benzenetriamine Double- and Triple-Decker Molecules ", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51, pp.

8281-8285(2012). 査読有

DOI: 10.1002/anie.201203451)

- (5) Y. Yamada, M. Okamoto, K. Furukawa, T. Kato and K. Tanaka, "Switchable Inetrmolecular Communication in a Four-Fold Rotaxane", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51, pp. 709-713(2012). 査読有

DOI: 10.1002/anie.201107104

- (6) Y. Wada, T. Wakabayashi and T. Kato, " Photoinduced Reaction of Hydrogen-End-Capped Polyynes with Iodine Molecules", *J. Phys. Chem. B*, 115, pp. 8439-8445(2011). 査読有
DOI: 10.1021/jp203074r

- (7) W. Fu, J. Zhang, T. Fuhrer, H. Champion, K. Furukawa, T. Kato, J. E. Mahaney, B. G. Burke, K. A. Williams, K. Walker, C. Dixon, J. Ge, C. Shu, K. Harich and H. C. Dorn, "Gd₂@C₇₉N:

Isolation, Characterization, and Monoadduct Formation of a Very Stable Heterofullerene with a Magnetic Spin State of $S = 15/2$ ", *J. Am. Chem. Soc.*, 133, pp. 9741-9750 (2011). 査読有

DOI: 10.1021/ja202011u

- (8) F. Hajjaj, K. Tashiro, H. Nikawa, N. Mizorogi, T. Akasaka, S. Nagase, K. Furukawa, T. Kato and T. Aida, "Ferromagnetic Spin Coupling between Endohedral Metallofullerene La@C_{82} and a Cyclodimeric Copper Porphyrin upon Inclusion", *J. Am. Chem. Soc.*, 133, pp. 9290-9292 (2011). 査読有
DOI: 10.1021/ja203491s

〔学会発表〕(計 6 件)

- (1) 相澤俊博, 堀口諭吉, 長崎幸夫, 篠原久典, 加藤立久, 「水溶液中の Gd@C_{82} -PEG-b-PAMA 錯体パーティクルが示す磁性」、第 44 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 2013 年 3 月 11 日, 東京大学.
- (2) 香山貴彦, 茅原栄一, 山子茂, 加藤立久, 「[n]Cycloparaphenylene カチオンラジカルの ESR 測定」, 第 44 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 2013 年 3 月 11 日, 東京大学.
- (3) 岡本光弘, 岩本貴寛, 山子茂, 加藤立久, 「溶液中で [10]Cycloparaphenylene と共存する N@C_{60} の ESR 測定」, 第 44 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 2013 年 3 月 11 日, 東京大学.
- (4) 森中裕太, 佐藤悟, 若宮淳志, 二川秀史, 溝呂木直美, 田邊史行, 村田理尚, 小松紘一, 古川貢, 加藤立久, 永瀬茂, 赤阪健, 村田靖次郎, 「ヘリウム内包フラーレンの有機合成ならびに 2 つの異種原子を内包したフラーレンの発生」, 第 44 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 2013 年 3 月 11 日, 東京大学.
- (5) 岡本光弘, 高橋弘樹, 河野正規, 金折賢二, 古川貢, 加藤立久, 「 N@C_{60} ガンマシクロデキストリン包摂体水溶液の ESR 測定」, 第 42 回フラーレン・ナノチューブ・

ブ・グラフェン総合シンポジウム, 2012 年 3 月 6 日, 東京大学.

- (6) 相澤俊博, 赤阪健, 栗原広樹, 加藤立久, 「 $\text{La}_2\text{@C}_{80}\text{-C}_3\text{N}_3\text{Ph}_2$ と $\text{La}_2\text{@C}_{80}$ アニオンの ESR スペクトル」, 第 42 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 2012 年 3 月 6 日, 東京大学.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

加藤 立久 (KATO TATSUHISA)

京都大学・高等教育研究開発推進機構・教授
研究者番号: 80175702