

## 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 17 日現在

機関番号：22604  
 研究種目：基盤研究(C)  
 研究期間：2010～2012  
 課題番号：22550020  
 研究課題名（和文）高強度フェムト秒レーザーを用いた溶液内反応による新奇炭素クラスターの生成  
 研究課題名（英文）Synthesis of novel carbon clusters in liquid phase by irradiation of intense femtosecond laser pulses  
 研究代表者  
 兒玉 健 (KODAMA TAKESHI)  
 首都大学東京・理工学研究科・助教  
 研究者番号：20285092

研究成果の概要（和文）： $C_{60}$ 、 $C_{70}$ 、 $C_{78}$  の有機溶媒溶液に高強度フェムト秒レーザーを照射し、生成する新奇炭素クラスターの同定を行った。同定的手段として、質量分析・可視紫外吸収・高速液体クロマトグラフィー分析を用いた。 $C_2$  脱離によって生成した炭素クラスターは不安定であり、凝集体を形成することが分かった。また、付加体の生成も示唆された。

研究成果の概要（英文）：We tried to synthesize a new type of carbon clusters from  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{78}$  in organic liquid phase using the intense femtosecond laser pulses. The products were analyzed by mass spectrometry, UV-vis absorption spectroscopy, and high performance liquid chromatography. The obtained carbon clusters were unstable and aggregated to form precipitation. In addition, it was suggested that the some derivatives are generated.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
2012年度	900,000	270,000	1,170,000
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

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：クラスター

## 1. 研究開始当初の背景

(1) フェムト秒レーザーを用いた溶液内化学反応研究の状況

フェムト秒レーザーの高強度（高尖頭出力）という特徴を生かした研究としては、気相中の反応や、固体の加工など多数存在していたが、溶液内化学反応の研究は、ほとんどなかった。溶液にフェムト秒レーザーを照射して化学反応を観測した例は、大阪市立大学の中島らの溶液内でのユーロピウムイオンの還元反応に関する研究結果があるのみであった。(Nishida et al. *Chem. Phys. Lett.* **465**(2008)238.) そのような状況下、フェムト秒レーザーを用いたポリイン合成が報告

された。

ポリイン ( $C_{2n}H_2$ ) の合成手法としては、有機化学的手法を用いたものの他に、有機溶媒中に炭素源（炭素粉末等）を分散させたものにナノ秒レーザーを照射するという手法が知られていた。例えば、分担者の一人である近畿大の若林は、ヘキサン溶液中に分散させた炭素粉末にナノ秒レーザーを照射することにより、サイズの異なる種々のポリインを合成することに成功していた。

これに対して、研究協力者であるカナダ Waterloo 大学の Sanderson らは、炭素粉末を使用せず、純アセトンにフェムト秒レーザーを照射することにより、ポリインが生成する

ことをラマンスペクトルの結果から推定し、報告した。(Hu et al. *Carbon* **46**(2008)1823.) この反応は、フェムト秒レーザーの自己収束によって生成する光束(フィラメント)により誘起されたものと考えられた。その後、Sanderson は首都大に滞在して、有機溶媒へのフェムト秒レーザー照射実験を藤野らと共にやり、その照射試料を若林らが分析し、種々のポリイン(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>H<sub>2</sub>)の生成を確認することに成功した。(Sato et al. *Carbon* **48**(2010)1673.)

(2)気相中でのC<sub>2</sub>脱離によって生成する炭素クラスターの構造に関する研究の状況

気相中でC<sub>70</sub>薄膜をナノ秒レーザーで照射し、熱的蒸発によって生成したC<sub>70</sub>の高励起状態からC<sub>2</sub>脱離によって生成するC<sub>60</sub>イオンが、凝縮相で安定に単離されているサッカーボール型の構造を持つのかどうかについて興味を持ち、代表者の兒玉と分担者の城丸は研究を行っていた。その結果、気相中においてC<sub>70</sub>からC<sub>2</sub>脱離によって生成するC<sub>60</sub>イオンには、サッカーボール型のもも存在するが、それ以外の構造異性体も存在している可能性が推定された。これには、高励起状態からの緩和過程が関わっているものと考えられていた。

(3)本研究の動機

上で述べたような状況下、フェムト秒レーザーを溶液に照射することによるフィラメント誘起化学反応の側面に着目した兒玉は、C<sub>70</sub>有機溶媒溶液へのフェムト秒レーザーの照射を発案した。溶液中で生成するC<sub>70</sub>の高励起状態から、果たしてC<sub>2</sub>脱離を経由してC<sub>60</sub>が生成するかどうか、また、もしC<sub>60</sub>が生成するのであれば、気相中とは全く異なる緩和過程を経る溶液中における反応では、どのような構造をC<sub>60</sub>が持つかに興味があったからである。さらに、通常のフラーレン合成法であるアーク放電法やレーザー蒸発法では生成し得ない新規炭素クラスター種が生成するのではないかという期待もあった。

2. 研究の目的

フェムト秒レーザーとナノ秒レーザーを反応に用いる場合では、前者が電子的励起を主たる過程としているのに対し、後者は熱的励起を主たる過程としている点が大きく異なる。この違いによって、後続の物理化学過程は大きく異なると考えられる。本研究においては、フェムト秒レーザーを用いた溶液中における炭素クラスターの反応を調べ、新奇炭素クラスター種の生成についての知見を得ることを目的とした。

3. 研究の方法

ターゲットとなるフラーレン類は、HPLC(高速液体クロマトグラフィー)によって単離した。フラーレンの有機溶媒溶液に高強度フェムト秒レーザーを照射した。照射に用いたフェムト秒レーザーには、スペクトラフィジクス社Tsunami(中心波長800nm、パルス幅100fs、繰り返し1kHz)を用いた。光路長5cm、幅1cmの石英セルに溶液を入れ、焦点距離5cmのレンズで集光した(図1)。その結果、長さ2-3cmのフィラメントが発生した(図2)。生成した化学種の同定の手段としては、質量分析(LD-TOF-MS、ESI-TOF-MS)、可視紫外吸収分光、HPLC分析を用いた。同時に生成する可能性がある低分子量のポリイン類についてはHPLC分析を行った。

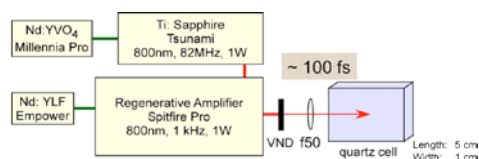


図1 フェムト秒レーザー照射配置図



図2 発生したフィラメントの様子

4. 研究成果

(1)C<sub>70</sub>について

①C<sub>70</sub>のトルエン溶液にフェムト秒レーザーを照射すると黒色沈殿が得られた(図3左)。ろ液の方の質量スペクトルでは、質量数840のC<sub>70</sub>に対応するピークが主であるのに対し、沈殿の方の質量スペクトルでは、C<sub>68</sub>、C<sub>66</sub>、C<sub>64</sub>のピークがC<sub>70</sub>のピークよりも少し弱いだけではっきりと見えている(図3右)。C<sub>70</sub>からのC<sub>2</sub>脱離によって生成したと思われるC<sub>68</sub>、C<sub>66</sub>、C<sub>64</sub>については、安定なフラーレンにおいて一般に成り立っているIPRを満たす構造が幾何学的に存在し得ない。よって、五員環が隣接した構造を持つために、反応性が高い部位が存在することになり、凝集(あるいは重合)し、沈殿になったのではないかと推測された。また、C<sub>66</sub>やC<sub>64</sub>のピークも観測されたことから、C<sub>2</sub>脱離は1段で止まらず、2段3段と生じていることが分かった。

②上記のような不安定な炭素クラスターを安定に取り出すために、反応活性部位に対してハロゲンが付加させることを目的として、溶媒をトルエンから四塩化炭素に変更した。その結果、黒色沈殿は生成せず透明な溶液が

得られた(図4左)。これはC<sub>68</sub>等が塩素付加により安定化されたためではないかと推定した。紫外可視吸収スペクトルの測定では、レーザーの照射時間が長くなるに従い、可視部の吸収が無くなり、330 nm 近傍の特徴的な吸収ピークの強度が増大することが分かった(図4右)。可視部の吸収が無くなったのは、 $\pi$ 共役系が破壊されたためではないかと考えた。質量分析(ESI-TOF-MS)の結果、質量数約830を持つピークが得られたが、組成の確定はできていない。

### (2) C<sub>78</sub>について

C<sub>78</sub>には IPR を満たす安定な構造異性体が(主として)3種類存在する(C<sub>78</sub>(D<sub>3</sub>-1)、C<sub>78</sub>(C<sub>2v</sub>-2)、C<sub>78</sub>(C<sub>2v</sub>-3))。これらをHPLCによ

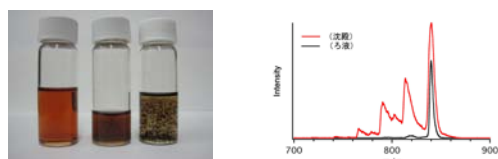


図3 (左)照射試料(トルエン溶液)の写真: 左から順に照射前、30分照射、2時間照射 (右)ろ液と沈殿の質量スペクトル

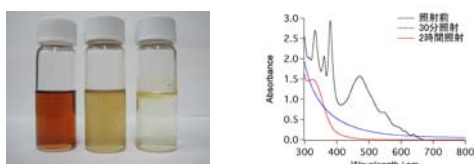


図4 (左)照射試料(四塩化炭素溶液)の写真: 左から順に照射前、30分照射、2時間照射 (右)照射試料の紫外可視吸収スペクトル

て分離し、フェムト秒レーザーを照射した。ただし、異性体1と2の分離は難しく、この二つについては混合物のまま照射を行った。C<sub>76</sub>にはIPRを満たす安定な構造異性体が1種類存在する。C<sub>78</sub>からC<sub>2</sub>脱離によって生成するC<sub>76</sub>が安定なIPR異性体かどうかをHPLC分析によって調べた(図5)。図5左にC<sub>60</sub>、C<sub>70</sub>、C<sub>76</sub>、C<sub>78</sub>(1,2)、C<sub>78</sub>(3)のHPLCクロマトグラムを示す。それぞれ溶出時間が異なることからレーザー照射によって出発物質と異なるフラレンが生成した場合、見分けることが可能である。図5右にC<sub>78</sub>(1,2)とC<sub>78</sub>(3)の照射前と10分間照射後のHPLCクロマトグラムを示す。比較のためにC<sub>70</sub>の場合もあわせて示した。比較の結果、次のようなことが分かった。

① C<sub>76</sub>が生成した場合、18分少し前にピークが見られるはずであるが(図5左参照)、そのようなピークは見られなかった。このことから、今回照射対象としたC<sub>78</sub>からのC<sub>2</sub>脱離によって、IPR構造を有するC<sub>76</sub>は生成しないと考えられる。また、C<sub>78</sub>の構造異性体間での

相互変換が起こっていることを示すピークも見られなかった。

② C<sub>78</sub>(1,2)とC<sub>78</sub>(3)の10分照射後のクロマトグラムは8-9分頃にブロードなピークが見られるが、形状が出発異性体によって少し異なる。ピークの位置としてはC<sub>60</sub>の可能性もあるが、出発異性体によって形状が異なること、及び、一般に付加体が生成すると未付加体よりも早く溶出するということが経験的に知られているので、付加体が生成したものと考えている。付加体の構造等については未同定である。

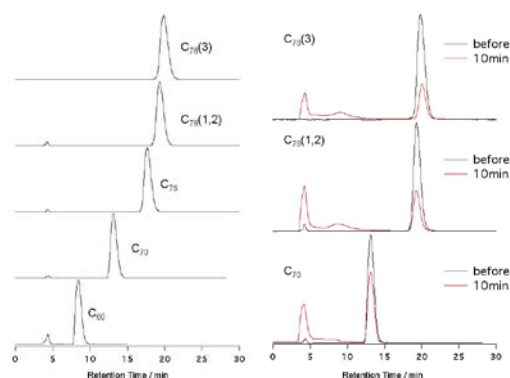


図5 (左)各種フラレンのHPLCクロマトグラム、(右)C<sub>70</sub>、C<sub>78</sub>(1,2)、C<sub>78</sub>(3)の照射前、および、10分間照射後のHPLCクロマトグラム

### (3) C<sub>60</sub>について

C<sub>78</sub>からのC<sub>2</sub>脱離においては、C<sub>78</sub>の対称性が高くないために、どのC<sub>2</sub>ユニットが脱離するかに関して多くの選択肢が存在する。その結果、生成する穴の開いたC<sub>76</sub>には、多くの異性体が考えられ、また、その異性体からネットワークの再編成を経てIPR構造を有するC<sub>76</sub>に構造変化するためには、多段階の構造転移を経由しなくてはならない。それに対してC<sub>60</sub>は非常に高いI<sub>h</sub>対称性をもち、脱離するC<sub>2</sub>ユニットの選択肢は二つしかない。そのうちの一方のC<sub>2</sub>脱離後、1段階の構造転移によってC<sub>3v</sub>対称性を持ったC<sub>58</sub>が生成する。このnon-IPR構造異性体(C<sub>58</sub>にはIPRを満たす構造異性体は存在しない)は、エネルギー的に安定であることが予想されており、これが生成するかどうかを調べた。また同時に、ポリインなどのサイズの小さな炭素クラスターが生成しているかどうかについても調べた。

① 照射時間を長くしていくと可視紫外吸収スペクトルのC<sub>60</sub>の吸収が無くなっていき、そのかわりにブロードな吸収が現れてくる(図6左)。これに呼応して、照射時間が長くなるとHPLCクロマトグラムの早い溶出時間のピーク(付加体由来だと考えられるピーク)が増大している(図6右)。C<sub>78</sub>の場合と

同様の結果となり、溶液中に安定に溶けた  $C_{58}$  の証拠は得られなかった。

② ポリインの生成については、溶媒をトルエンからヘキサンに変更して調べ、 $C_6H_2$  -  $C_{12}H_2$  の生成が確認された (図 7)。ポリインの生成メカニズムについては、生成した黒色沈殿から生じた可能性を含めて検討中である。

#### (4) 研究成果のまとめ

これまでに得られた結果をまとめる。

① フェムト秒レーザー照射により、フラーレンに対して  $C_2$  脱離が起こる。しかも、多段階の  $C_2$  脱離が起こる。

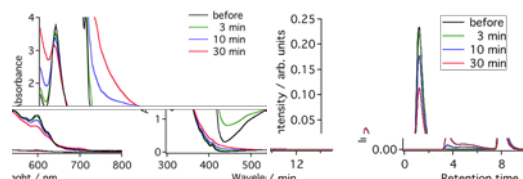


図 6 (左) 照射試料 ( $C_{60}$  トルエン溶液) の可視紫外吸収スペクトル、(右)照射時間の違いによる HPLC クロマトグラムの変化

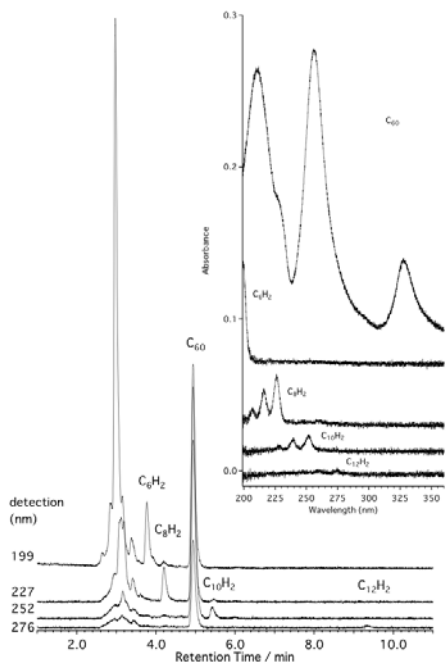


図 7 照射試料 ( $C_{60}$  ヘキサン溶液) の HPLC クロマトグラム

②  $C_2$  脱離によって生成したクラスターは安定ではなく、凝集、または、付加体を生成する。付加体は、溶媒と反応して生成した可能性がある。

③ 上記の反応と同時にポリインも生成する。ポリインの生成過程については、検討中である。

$C_2$  脱離で生成した反応性の高いクラスターを安定に取り出すためには、次の段階の反応 (凝集、付加反応) に進む前に安定化する手立てを考える必要があり、それが今後の検討課題である。

## 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)

[学会発表] (計 6 件)

① 兒玉健、佐藤祐旭、城丸春夫、Joseph Sanderson、藤野竜也、和田資子、若林知成、阿知波洋次、高強度フェムト秒レーザーを用いた溶液内反応による新奇炭素クラスターの生成、第 4 回分子科学討論会、2010 年、大阪大学 (豊中)

② 兒玉健、佐藤祐旭、城丸春夫、Joseph H. Sanderson、藤野竜也、和田資子、若林知成、阿知波洋次、高強度フェムト秒レーザーを用いた溶液内反応による  $C_{70}$  からの non-IPR フラーレンの合成、第 40 回記念フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム、2011 年、名城大学 (名古屋)

③ 佐藤祐旭、兒玉健、城丸春夫、阿知波洋次、液体アルゴン中におけるグラファイトのレーザーアブレーション、第 41 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、2011 年、首都大学東京 (東京)

④ 佐藤祐旭、兒玉健、城丸春夫、阿知波洋次、低水素原子含有溶液中におけるグラファイトのレーザーアブレーション、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、東京大学 (東京)

⑤ 兒玉健、藤野竜也、城丸春夫、阿知波洋次、高強度フェムト秒レーザーを用いた溶液内反応による新奇炭素クラスターの生成 (2)、第 6 回分子科学討論会、2012 年、東京大学 (東京)

⑥ 兒玉健、藤野竜也、城丸春夫、阿知波洋次、高強度フェムト秒レーザーを用いた溶液内反応による  $C_{60}$  からの non-IPR フラーレンの合成、2013 年、東京大学 (東京)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

兒玉 健 (KODAMA TAKESHI)

首都大学東京・理工学研究科・助教

研究者番号：20285092

### (2) 研究分担者

藤野 竜也 (FUJINO Tatsuya)

首都大学東京・理工学研究科・准教授

研究者番号：20360638

城丸 春夫 (SHIROMARU HARUO)  
首都大学東京・理工学研究科・教授  
研究者番号：70196632

阿知波 洋次 (ACHIBA YOHJI)  
首都大学東京・理工学研究科・名誉教授  
研究者番号：20002173

若林 知成 (WAKABAYASHI TOMONARI)  
近畿大学・理工学部・准教授  
研究者番号：30273428