

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 6月 7日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23651111

研究課題名（和文） リチウム内包水酸化フラーレンの開発によるイオン内包イオン挙動の解明

研究課題名（英文） Synthesis of lithium-encapsulated polyhydroxylated fullerene and its study on the behavior as “ion-encapsulated ion”

研究代表者

小久保 研 (KOKUBO KEN)

大阪大学・大学院工学研究科・講師

研究者番号：20304008

研究成果の概要（和文）：リチウム内包フラーレン $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ のクラスターならびに PF_6 塩から、対応するリチウム内包水酸化フラーレンを得ることに成功した。 ^7Li NMR により、反応後も Li^+ が内包されていることを確認した。内包 Li^+ の効果により、この反応は高い位置選択性で進行し、主に3つの異性体のみを与えた。また、 $[\text{Li}^+\text{@C}_{60}]\text{PF}_6^-$ が $\text{TBA}^+\text{PF}_6^-$ よりも高いイオン伝導性を有することを見だし、電気化学的還元によりラジカルアニオン種 $\text{Li}^+\text{@C}_{60}^{\cdot-}$ を得た。これらの研究を通じ、“カチオン内包アニオン”種の興味深い物性を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Lithium-encapsulated fullerenols were synthesized by the hydroxylation of $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ cluster and PF_6 salt, respectively. The ^7Li NMR spectroscopy confirmed that Li^+ was encapsulated in the fullerenyl cage even after the hydroxylation. The hydroxylation proceeded regioselectively to give mainly three isomers by the effect of encapsulated Li^+ . The ionic conductivity of $[\text{Li}^+\text{@C}_{60}]\text{PF}_6^-$ salt was higher than that of LiPF_6 and thus, radical anion species $\text{Li}^+\text{@C}_{60}^{\cdot-}$ was prepared by the electrochemical reduction. In this study, the properties and the behavior of “cation-encapsulated anion” were elucidated.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,600,000	780,000	3,380,000

研究分野：複合新領域

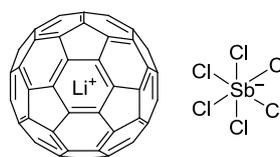
科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学 ・ ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ナノ粒子・フラーレン

1. 研究開始当初の背景

金属を内包したフラーレンは、その独特の構造から、学術的・応用面共に多くの興味もたれてきた。その多くは C_{60} よりも大きな C_{80} や C_{82} などの高次フラーレン骨格を有しており、実用的な合成の観点からは、最も安価な C_{60} を利用することが望まれる。その代表例のリチウム内包フラーレン $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ は、電子アクセプターである C_{60} よりもさらに高い電子受容能を有することから、有機太陽電池やリチウム電池、医薬品等への応用が期待されている（図1）。最近、この $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ は安定な SbCl_6 塩として単離され、その構造が

X線結晶構造解析により確認された (*Nature Chem.* **2010**, *2*, 678)。しかしながら、塩でない状態では C_{60} 部位が負電荷を帯びるため、周囲に空の C_{60} を引き寄せてクラスターを形成し、単離できない、各種溶媒に難溶性で扱いにくい等、応用への妨げとなっていた。

図1. $\text{Li}^+\text{@C}_{60} \cdot \text{SbCl}_6^-$

一方、我々のグループでは、安価な過酸化水素水を用い、世界で初めて水酸基を 30 個以上（総炭素数 60 の半分以上）有する高水溶性の水酸化フラーレン $C_{60}(OH)_{36} \cdot 8H_2O$ の簡便合成法を開発し（図 2、*ACS Nano*, **2008**, *2*, 327）、置換基を多数付加させた多付加体を利用することで大幅に溶解性を向上させ、その物性を半導体研磨剤や抗酸化剤に応用できることを見出していた（*CIRP Annals*, **2011**, *60*, 567; *Free Radic. Res.* **2010**, *44*, 1072）。

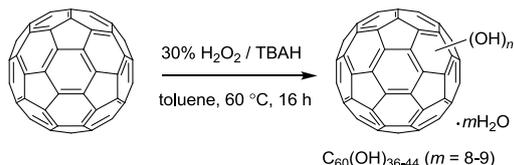


図 2. 水酸化フラーレン $C_{60}(OH)_{36-44}$ の簡便合成法

2. 研究の目的

リチウムカチオン Li^+ による静電分極・電子受容能は、比誘電率の高い極性溶媒、特に水中 ($\epsilon_r = 80.4$) で顕著となることが予想される。しかし、裸のカチオンでは水中で水分子により水和されるため、その特性を十分発揮しきれない。このようなカチオンをフラーレンという球状ナノ炭素カプセルで覆い、さらに水溶性を付与することにより、電荷を有するサイズ均一なナノ粒子が創成できると共に、水溶液中でも溶媒和やカウンターアニオンの影響を受けない、新たな電気化学的挙動の発現が期待される。

本研究では、我々のグループで確立したフラーレンの高度水酸化基化技術を活かし、極性溶媒中に安定に分散可能なリチウムカチオン内包水酸化フラーレン $Li^+@C_{60}(OH)_n^-$ の開発を目的とする（図 3）。この分子は外側のフラーレン骨格に負電荷が非局在化し、内側のリチウムカチオンを内包した「カチオン内包アニオン」という非常にユニークな特徴を有すると考えられ、分光学的ならびに電気化学的な観点から、その物性・挙動について解明する。

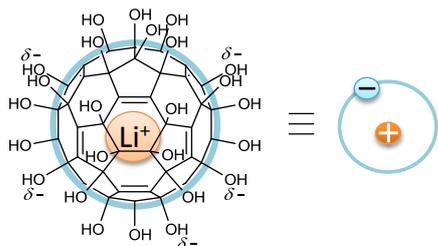


図 3. $Li^+@C_{60}(OH)_n^-$

3. 研究の方法

(1) リチウム内包フラーレンクラスターの水酸化反応

$Li^+@C_{60}$ クラスター 50 mg に 60% 発煙硫酸 2.5 mL を加え、アルゴン雰囲気下、60°C で 24 時間攪拌した。室温まで冷やした後、氷冷したジエチルエーテル 100 mL 中に反応混合物を滴下し、遠心分離操作により残渣をエーテルでよく洗浄した後、真空下で乾燥させた。得られた赤褐色固体を水 5 mL 中、85°C で 60 時間加水分解を行った。貧溶媒沈殿により褐色固体を析出させ、エーテルでよく洗浄した後に真空乾燥させ、 $Li^+@C_{60}(OH)_{18} \cdot 6H_2O$ を約 70% の収率で得た。

(2) リチウム内包フラーレン塩の水酸化反応

$[Li^+@C_{60}](PF_6^-)$ 10 mg に 30% 発煙硫酸 0.5 mL を加え、アルゴン雰囲気下、60°C で 48 時間攪拌した。室温まで冷やした後、氷冷したジエチルエーテル 100 mL 中に反応混合物を滴下し、遠心分離操作により残渣をエーテルでよく洗浄した後、真空下で乾燥させた。得られた褐色固体を水 3 mL 中、70°C で 48 時間加水分解を行った。貧溶媒沈殿により褐色固体を析出させ、エーテルでよく洗浄した後に真空乾燥させ、 $Li^+@C_{60}O-(OH)_7 \cdot 4H_2O$ を 83% の収率で得た。

(3) リチウム内包フラーレン塩のその他の誘導体化反応

文献記載の方法により合成した 1, 2-(4'-oxocyclohexano) fullerene 100 mg を、脱水 1, 3-プロパンジオール 2 mL を加えた 1, 2-ジクロロベンゼン 10 mL と脱水 THF 10 mL の混合溶媒に溶解させた。1 M に調整した $TiCl_4$ 300 μ L を加え、室温で 20 時間攪拌した。トリエチルアミン 500 μ L でクエンチした後、水を用いて分液操作を行い、エバポレーションにより溶媒除去を行った。得られた固体を CS_2 :エーテル = 94:6 を用いてシリカゲルカラムに通し、初めに得られるフラクションを分画して溶媒除去後に乾燥させ、1, 2-(1', 5'-dioxaspiro[5.5]-8', 9'-undecano) [60] fullerene を 65% の収率で黒色固体として得た。

(4) リチウム内包フラーレン塩の電界還元反応

$[Li^+@C_{60}](PF_6^-)$ の *o*-ジクロロベンゼン溶液 (0.25 mg/mL、紫色) を H 型セルに入れ、窒素雰囲気下、278 K まで冷却し、白金電極を用いて定電流 (0.3 μ A) にて通電を行った。3-4 日後にカソード側に紫色が偏り、アノード側が無色の溶液となり、カソード側に $Li^+@C_{60}^{\cdot-}$ が生成したことが観察された。

4. 研究成果

(1) リチウム内包フラーレンクラスターの水酸化反応

これまでに報告されている C_{60} の水酸化の方法に従い、市販のリチウム内包フラーレンクラスター（リチウム内包率約 5%）に発煙硫酸を作用させ、得られるシクロ硫酸化エステルを加水分解することにより、リチウム内包水酸化フラーレンの合成を試みた（図 4）。

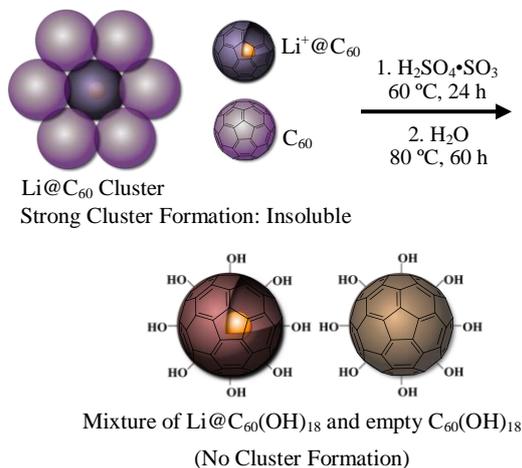


図 4. Li@C₆₀(OH)₁₈ の合成

得られた生成物の同定を、IR、NMR、MALDI-TOF-MS、元素分析により行い、平均構造が Li@C₆₀(OH)₁₈ の混合物であると決定した。その ⁷Li NMR スペクトルを図 5 に示す。-15 から -19 ppm という非常に高磁場の領域にブロードなシグナルが見られたことから、 π -共役の広がったフラーレン炭素ケージ内に Li⁺種が存在することが証明された。

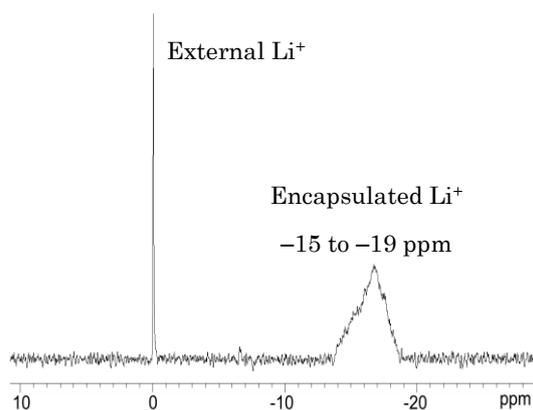


図 5. Li@C₆₀(OH)₁₈ の ⁷Li NMR スペクトル

また、原料のクラスターに見られた Li⁺@C₆₀⁻由来の ESR スペクトルのシグナルが生成物では消失したことから、反応が進行してスピン中心を持たない構造へと変換され

たことが示唆された。図 6 に、その予想される部分構造を示すが、最も単純に (A) のような酸素原子上に負電荷が局在化した構造をとっていると考えられる。すなわち、内包 Li⁺ のカウンターアニオンが水酸化フラーレンケージそのものであり、アニオンの中にカチオンが内包された、ユニークな構造をとっていることが実験的に示唆された。

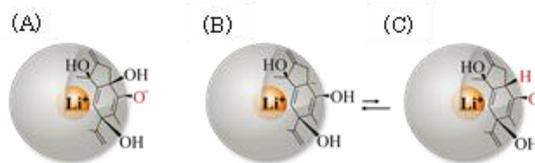


図 6. Li@C₆₀(OH)₁₈ の予想される構造

(2) リチウム内包フラーレン塩の水酸化反応

リチウム内包率が約 5% のクラスター原料を用いた予備的な検討においてリチウム内包水酸化フラーレンの生成が確認されたため、続いて、リチウム内包率がほぼ 100% であるリチウム内包フラーレン PF₆ 塩を用いて同様の検討を行った。

上述した合成と同様、市販のリチウム内包フラーレン PF₆ 塩に発煙硫酸を作用させ、加水分解を経て、リチウム内包水酸化フラーレンの合成を試みた（図 7）。

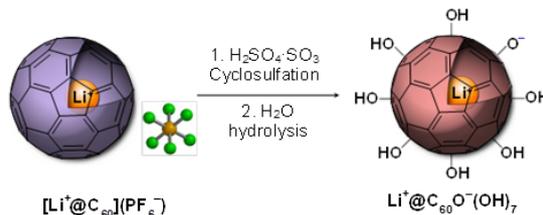


図 7. Li⁺@C₆₀O-(OH)₇ の合成

得られた生成物の同定を、IR、NMR、MALDI-TOF-MS、元素分析により行い、平均構造が Li⁺@C₆₀O-(OH)₇ であると決定した。⁷Li NMR のスペクトルを図 8 (a) に示す。クラスター由来の生成物のスペクトル（図 5）と同様に、-15 から -19 ppm という高磁場領域にシグナルが観察されたことから、Li⁺ がフラーレン炭素ケージに内包されていることが確認された。しかし、非常にシャープなシグナルが主に 3 本しか見られないという点が、図 5 と大きく異なっていた。

この結果は、塩を原料とした場合、水酸化フラーレンの異性体の数が主に 3 種類しか生成していないと考えることで説明ができる。そこで、この生成物の ¹H NMR スペクトルを測定したところ、予想どおり、多数の異性体混合物では見られない、シャープなシグナルが数本観測された（図 8 (b)）。比較的大き

な a-g の本数を数えると、元素分析から求めた水酸基の数7つと一致した。すなわち、主に一つの異性体 $\text{Li}^+\text{C}_{60}\text{O}(\text{OH})_7$ が生成しており、その対称性は C_1 であると考えられる。さらに、 ^{13}C NMR スペクトルからもこの予想を支持する結果が得られた。

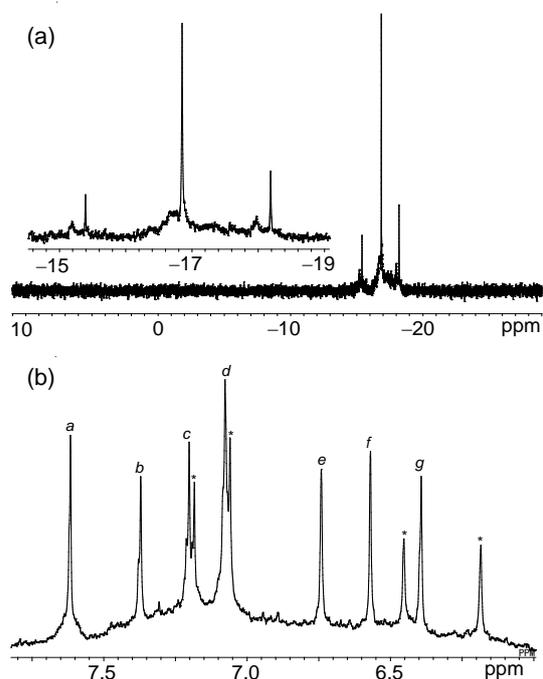


図 8. $\text{Li}^+\text{C}_{60}\text{O}(\text{OH})_7$ の (a) ^7Li ならびに (b) ^1H NMR スペクトル

続いてこの生成物の HPLC 分析を行ったところ、図 9 (a) のように、主に 3 本のピークが観察され、NMR から予想された上述の仮説

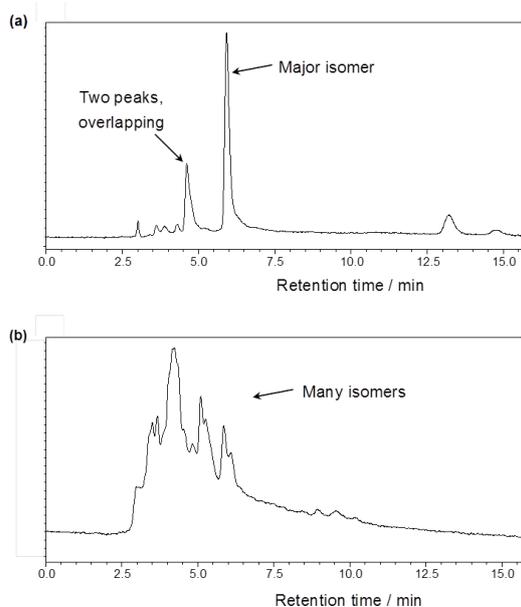


図 9. (a) $\text{Li}^+\text{C}_{60}\text{O}(\text{OH})_7$ ならびに (b) $\text{C}_{60}(\text{OH})_{10}$ の HPLC チャート

を裏付けることができた。なお、同様な HPLC 条件で、Li が内包されていない空の C_{60} より合成した $\text{C}_{60}(\text{OH})_{10}$ の HPLC チャートでは、異性体と思われる多数のピークが重なり合っていることが観察された (図 9 (b))。

このような内包リチウムの有無の違いによる反応選択性の違いを検討するため、発煙硫酸中での反応における反応中間体を UV ならびに ESR を用いて追跡した。その結果、空の C_{60} では発煙硫酸による酸化により二価のフラレンカチオンが生じたのに対し、リチウム内包フラレンでは一価のラジカルカチオンが生じているという結果を得た。すなわち、リチウムカチオンによる電子アクセプター性の増大によって、より酸化されにくくなったことが水酸化の反応メカニズム・位置選択性を大きく変化させ、異性体の選択性の向上に影響したものと考えられる。

また、内包リチウムを有する水酸化フラレンのほうが極性溶媒への溶解・分散性が向上していることを IG 法や SPM を用いた粒径測定によって確認した。さらに、 β カロテン退色法を用いたラジカル捕捉能についてもリチウムを内包することで向上することを明らかにした。

(3) リチウム内包フラレン塩のその他の誘導体化反応

水酸化以外でもリチウム内包フラレンの誘導体が得られるかを検証すべく、 $[\text{Li}^+\text{C}_{60}](\text{PF}_6)$ 塩を用いてアントラセンとの Diels-Alder 反応や、イミノ二酢酸との Prato 反応を試みた。反応は進行したようであったが、単離精製過程において、生成物の分解が徐々に起こる様子が見受けられたため、サンプル量の不足を懸念し、追試を中止した。

そこで、簡便で収率良く単離できる反応を開発すべく、まずは空の C_{60} とシリルエーテルジエンの反応により安定なシクロヘキサノン縮環フラレンを合成し、ルイス酸触媒存在下、種々アルコールと反応させたところ、新規スピロアセタール誘導体を得ることに成功した (図 10)。サンプル量の問題から、現時点で合成は検討できていないが、内包リチウムカチオンによる反応性の変化や物性の変化は大変興味深いと考えられる。

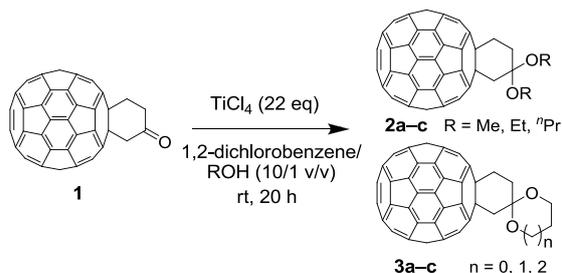


図 10. スピロアセタール化 C_{60} の合成

(4) リチウム内包フラーレン塩の電界還元反応

リチウム内包フラーレン塩のようなイオン内包イオン型分子の最も興味深い物性は、そのイオン性（イオン化傾向・電離度・イオン伝導性等）である。炭素ケージ内に取り込まれた Li^+ は、 PF_6^- と離れている。そこで、*o*-ジクロロベンゼンならびにベンズニトリル中、このリチウム内包フラーレン塩のイオン伝導性を測定した（図 1 1）。

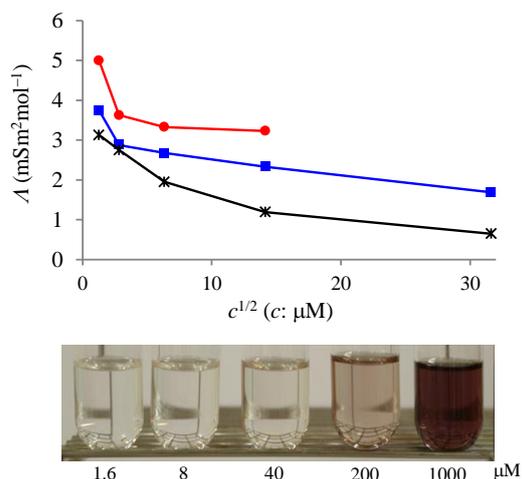


図 1 1. $[\text{Li}^+@C_{60}](\text{PF}_6^-)$ （赤：PhCN 中、青：*o*-DCB 中）および $\text{TBA}^+\text{PF}_6^-$ （*o*-DCB 中）のモルイオン伝導率ならびに $[\text{Li}^+@C_{60}](\text{PF}_6^-)$ の *o*-DCB 溶液の写真

その結果、 $[\text{Li}^+@C_{60}](\text{PF}_6^-)$ は一般に有機溶媒の電解質として用いられる $\text{TBA}^+\text{PF}_6^-$ よりも高いイオン伝導性であることを見いだした。この結果に基づき、 $[\text{Li}^+@C_{60}](\text{PF}_6^-)$ を電解質として使い、*o*-ジクロロベンゼン中、白金電極を備えた H 型セル中で定電流を流したところ、3 日後に電気化学的に還元された $[\text{Li}^+@C_{60}]^{\cdot-}$ を得ることに成功した。このラジカルアニオンは NIR ならびに ESR スペクトルによって同定され、リチウム内包水酸化フラーレン同様にカウンターアニオンがフラーレンそのものの“カチオン内包アニオン”ナノ粒子であることが確認された。

(5) 総括・展望

本研究により、リチウム内包フラーレンを誘導体化して“カチオン内包アニオン”種の合成に成功し、その物性を明らかにした。これらは溶液中で安定に存在でき、分子サイズでの分散が可能である。また、リチウムカチオンがフラーレンケージで覆われることにより有機溶媒に可溶となり、電解質として利用できることを見いだした。今後、さらに様々な誘導体への展開が期待される。

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 5 件）

- ① Kokubo K., Yamakura S., Nakamura Y., Ueno H., Oshima T.: Radical-Scavenging Ability of Hydrophilic Carbon Nanoparticles: From Fullerene to its Soot, Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 2013, in press (査読あり) .
- ② Nakamura Y., Ueno H., Kokubo K., Ikuma N., Oshima T.: Magic Number Effect on Cluster Formation of Polyhydroxylated Fullerenes in water-Alcohol Binary Solution, J. Nanoparticle Res., 2013, in press (査読あり) .
- ③ Kokubo K., Masuda H., Ikuma N., Mikie T., Oshima T.: Synthesis and Characterization of New Acetalized [60]Fullerenes, Tetrahedron Lett., 54, 3510-13, 2013 (査読あり) .
- ④ Ueno H., Kokubo K., Kwon E., Nakamura Y., Ikuma N., Oshima T.: Synthesis of a New Class of Fullerene Derivative $\text{Li}^+@C_{60}\text{O}^-(\text{OH})_7$ as a “Cation-Encapsulated Anion Nanoparticle”, Nanoscale, 5, 2317-21, 2013 (査読あり) .
- ⑤ Ueno H., Nakamura Y., Ikuma N., Kokubo K., Oshima T.: Synthesis of a Lithium-Encapsulated Fullerenol and the Effect of the Internal Lithium Cation on Its Aggregation Behavior, Nano Res., 5, 558-64, 2012 (査読あり) .

〔学会発表〕（計 9 件、うち Proceedings 2 件）

- ① 上野 裕、中村友治、伊熊直彦、小久保 研、大島 巧、リチウム内包水酸化フラーレンの合成と同定：反応および生成物に見られる内包リチウムの効果、第 93 回日本化学会春季年会、2013 年 3 月 22-25 日、立命館大学
- ② K. Kokubo, H. Ueno, Y. Nakamura, S. Yamakura, T. Oshima: Synthesis, Properties, and Applications of Hydrophilic Hollow Carbon Nanoparticles from C_{60} and Its Soot, 2012 MRS Fall meeting & Exhibit, November 25-30, 2012, Boston, USA; (Proceedings) Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2013, 1505, DOI: 10.1557/opl.2013.476.

- ③ H. Ueno, Y. Nakamura, N. Ikuma, K. Kokubo, T. Oshima: Synthesis of a New Class of Molecule $\text{Li}^+\text{C}_{60}\text{O}^-(\text{OH})_7$ as a “Cation-Encapsulated Anion Nanoparticle” by Multihydroxylation of Li-Encapsulated Fullerene, 2012 MRS Fall meeting & Exhibit, November 25-30, 2012, Boston, USA; (Proceedings) Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2013, 1505, DOI: 10.1557/opl.2013.267.
- ④ H. Ueno, Y. Nakamura, N. Ikuma, K. Kokubo, T. Oshima: Effect of Encapsulated Lithium Cation on Multi-Hydroxylation of Fullerene Cage, The Twelfth International Kyoto Conference on New Aspect of Organic Chemistry (IKCOC-12), November 12-13, 2013, Kyoto.
- ⑤ H. Masuda, K. Kokubo, N. Ikuma, T. Oshima: TiCl_4 -Catalyzed Facile Acetalization of 1,2-(4'-Oxocyclohexano)fullerene Directed to n-Type Materials, The Twelfth International Kyoto Conference on New Aspect of Organic Chemistry (IKCOC-12), November 12-16, 2013, Kyoto.
- ⑥ 上野 裕、中村友治、伊熊直彦、小久保 研、大島 巧、カチオン内包アニオンナノ粒子：リチウム内包水酸化フラーレンの合成、第43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9月5-7日、東北大学
- ⑦ 中村友治、上野 裕、伊熊直彦、小久保 研、大島 巧、アルコール-水混合溶媒中における水酸化フラーレンの凝集挙動に対するマジックナンバー効果、第43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9月5-7日、東北大学
- ⑧ 中村友治、上野 裕、小久保 研、大島 巧、IG法を用いた種々水酸化フラーレンの精密粒径測定ならびに分子間力制御による凝集挙動の変化、第92回日本化学会春季年会、2012年3月25-28日、慶応義塾大学
- ⑨ 上野 裕、中村友治、小久保 研、大島 巧、 $\text{LiC}_{60}(\text{OH})_n$ の合成と同定：外部水酸基導入による特異的挙動、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6-8日、東京大学

[図書] (計1件)

- ① Kokubo K.: Water-Soluble Single-Nano Carbon Particle: Fullerenols and its Derivatives, In “The Delivery of Nanoparticles”, Ed., Hashim A. A., Intech; chap. 15, pp. 317-332, ISBN 978-953-51-0615-9, 2012.

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等
なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小久保 研 (KOKUBO KEN)

大阪大学・大学院工学研究科・講師

研究者番号：20304008

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし