

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 20 日現在

機関番号：51303

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24651095

研究課題名(和文) 21世紀の新しい窒素循環基幹システムの構築

研究課題名(英文) The construction of the new elegant nitrogen cycle systems in the 21st century

研究代表者

遠藤 智明 (ENDO, Tomoaki)

仙台高等専門学校・専攻科・教授

研究者番号：60369915

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：効率的なアンモニア生成のための光エネルギーのみを用いた21世紀型の新たな触媒を開発し、その可能性を調査する研究を行った。結果として、シクロデキストリンがリチウムイオン内包フラレンを包接した包接錯体の存在を示唆することができたが、触媒を単離精製するまでに到らなかった。しかし、これまで不明だったリチウムイオン内包フラレン材料の基礎的な分光学的特性を世界に先駆けて明らかにするとともに、 $^7\text{Li}$ -固体NMRを測定することにより、そのケミカルシフトによりLiのフラレンケージへの内包を判別する方法を新規に開発した。今回の発見は、リチウムイオン内包フラレンの研究の新たな礎になるものと考えられる。

研究成果の概要(英文)：The production of ammonia is an important role to supply the crops all over the world. Although, it needs a huge energy to produce ammonia at the current Haber-Bosch process. We have challenged to synthesis the new catalyst using lithium-ion encapsulated fullerene inclusion gamma-cyclodextrin complex. As the result of this research, it is not possible to isolate the target molecule because less material was only available, and we couldn't advance still more. But, through of this research, we could find the basic chemical spectroscopic properties of lithium-ion encapsulated fullerene, those are the first observation in the world. From another view point, we found a new method to check the position of where the lithium nuclei is inside or outside toward the fullerene cage by measuring the solid state  $^7\text{Li}$ -NMR. Our discovery will become a new basis to open the new aspects of Li-ion encapsulated fullerene research.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境技術・環境材料

キーワード：リチウムイオン内包フラレン アンモニア製造 シクロデキストリン 包接錯体 テラヘルツ分光  
固体NMR

## 1. 研究開始当初の背景

先人の努力により、フラレン(C<sub>60</sub>)をβ-シクロデキストリン(β-CyD)で包接した(C<sub>60</sub>: β-CD = 1 : 2)のバイキャップ型のβ-シクロデキストリン包接フラレンの包接錯体が合成されていた。このバイキャップ型の錯体の水溶液に、亜ジチオン酸ナトリウム(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)を加え、可視光を照射しながら60℃の温度を保った状態で、窒素ガスを投入すると1時間に33%の収率でアンモニアが得られたことが報告されていた。

一方、仙台のベンチャー企業アイデア・インターナショナルが、リチウムを内包したフラレンの開発に成功し、研究試料としてリチウムを内包したフラレンの販売を開始していた。2011年に起きた東日本大震災の後もこの企業は存続し、リチウムを内包したフラレンの販売が継続されていた。リチウムを内包したフラレンは世界初の物質でありその特異な構造から様々な機能を発現するものと期待されている。研究代表者は、オルトジクロロベンゼン(ODCB)溶液中で測定されたリチウムを内包したフラレンのサイクリックボルタンメトリの結果に着目し、リチウムを内包したフラレンがC<sub>60</sub>より、さらに強い電子受容体として作用していた結果に着目し、これを利用するとその還元能力の強さから、先のアンモニア合成の触媒として、さらに有効に作用すると考えた。

以上の点から、リチウムイオン内包フラレンを用いたアンモニア合成のための新規触媒に開発に取り組むことにし、本研究への申請を行った。研究開始当初、リチウムを内包したフラレンの価格は、2万円/mgであり、研究期間中には価格が下がり、研究の可以使用できる材料が大幅に増えることを期待していたが、本日現在でも価格は下らず研究を進める上で、原料の制約が非常に大きかった。

## 2. 研究の目的

リチウムイオン内包フラレン([Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub>])をβ-シクロデキストリン(β-CyD)で包接したバイキャップ型のβ-シクロデキストリン包接リチウムイオン内包フラレン((β-CyD)<sub>2</sub>·[Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub>]) (図1)の合成を行うことと、この物質をできるだけ多量に単離することを第一の目的とした。



図1. バイキャップ型[Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub>]の包接錯体

次にこの物質を用いて窒素ガスを原料とし、(β-CyD)<sub>2</sub>·C<sub>60</sub>の水溶液に光の照射を行うことによってアンモニアの生成を確認することを目的とした。

本研究の原料となるプラズマシャワー法を用いて生成された[Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub>]は、Liイオンのプラズマ照射後に、周囲に存在している複数のC<sub>60</sub>とクラスターを形成することにより安定化されており、化学的処理を施すことによりSbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>などのアニオンと[Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub>]·PF<sub>6</sub><sup>-</sup>等の1:1の塩を形成することによって単離されている。リチウムイオンがC<sub>60</sub>の炭素骨格の内部に存在していることも、錯塩をスプリング-8の放射光を用いて観測することにより照明された。このため、プラズマシャワー法によって作成されたクラスターから[Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub>]·PF<sub>6</sub><sup>-</sup>として塩を精製するプロセスにも大幅に改良する余地があり、本研究の過程では、クラスターから直接目的とする包接体を取りだすこともひとつの方法であると考え、プラズマシャワー法によって得られた[Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub>]を含むクラスターからシクロデキストリンを用いて包接錯体を形成する方法を利用して、直接に[Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub>]を単離する方法について検討することも研究の目的とした。

## 3. 研究の方法

### (1) フラレンを包接するバイキャップ型シクロデキストリンの合成

フラレンを包接するバイキャップ型シクロデキストリンの合成方法とし、合成反応を用いる化学的手法とボールミルを用いた物理的な方法が知られている。今回は、装置の問題、リチウムイオン内包フラレンの化学的性質を理解する意味も含めて、フラレン類を有機溶媒に溶かし、β-シクロデキストリンを水に溶かした混合溶媒を加熱する方法で反応を検討した。反応は図2に示した反応スキームで行い、対比のために、同一条件でC<sub>60</sub>の実験を先に行い、結果を確認してからリチウム内包フラレンを用いての実験を行った。

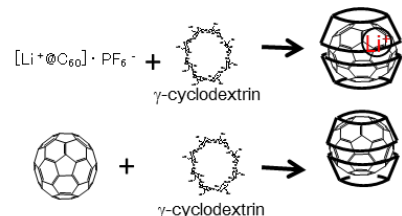


図2. 包接錯体の合成スキーム

反応は、原料の制約によりミリグラム(μmol)スケールで行なった。そのためβ-CyDは、D<sub>2</sub>Oに、[Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub>]·PF<sub>6</sub><sup>-</sup>は、クロロベンゼン等の重溶媒に溶解させて反応を行い、反応終了後に、重水素化された溶媒の有機層と

重水層それぞれをサンプリングし、そのまま<sup>1</sup>H-NMRを測定する方法で検討を行った。その後、通常の溶媒を用いて同様な反応を行った。

## (2) テラヘルツ分光法を用いた内包リチウムの挙動の解析

リチウムを内包したフラーレンの様々な化学的性質を考察する上で、C<sub>60</sub>の炭素骨格内部に閉じ込められているLiの挙動を理解する必要がある。 $[\text{Li}^+\text{@C}_{60}] \cdot \text{PF}_6^-$ のODCB溶液を用いて、テラヘルツ分光測定を行い、理論計算に基づく振動モードと比較することによって、内包されたリチウムの性質を検討した。

## (3) リチウム外接フラーレンクラスターの合成

リチウムイオン内包フラーレン自身の構造を検討するため<sup>7</sup>Li固体NMRの測定を行ったところ、Li核がC<sub>60</sub>の炭素骨格に内包されている場合、リチウム核のケミカルシフトが高磁場側にシフトしていると考えられた。この差を明確にするため、オルトジクロロベンゼンにC<sub>60</sub>とリチウム(THFにLi金属を溶解させたもの(アニオンラジカル)と、n-BuLiのシクロヘキサン溶液(リチウムイオン))を加え、不活性ガス下で攪拌することにより、等量比が、リチウムとC<sub>60</sub>の等量比が、1:1~6:1になるように配合したLi<sub>n</sub>C<sub>60</sub>(n=1~6)のリチウム外接フラーレンを合成した。これらの金属外接物質は大気中でも安定に存在することが判明したため、 $[\text{Li}^+\text{@C}_{60}] \cdot \text{PF}_6^-$ の<sup>7</sup>Li-固体NMRのリチウム核のケミカルシフトを比較した。

## (4) $[\text{Li}^+\text{@C}_{60}]$ 内包クラスター(プラズマシャワー法の粗生成物)より $(\text{-CyD})_2 \cdot [\text{Li}^+\text{@C}_{60}]$ の直接合成の検討

今回の目的は、 $(\text{-CyD})_2 \cdot [\text{Li}^+\text{@C}_{60}]$ を合成することである。そのため単離された $[\text{Li}^+\text{@C}_{60}] \cdot \text{PF}_6^-$ から出発するよりプラズマシャワー法で得られたクラスターと-CyDを直接反応させるのが効果的であると考え、クラスターをODCBに溶解させ、-CyDと直接反応させた。

## 4. 研究成果

### (1) $(\text{-CyD})_2 \cdot \text{C}_{60} \cdot [\text{Li}^+\text{@C}_{60}]$ の合成

反応溶媒として重クロロベンゼン-重水を用いて、2 μmolスケールで反応を行って得られたパイキャップ型の-シクロデキストリン包接錯体のUV-VISスペクトルを図3に示した。

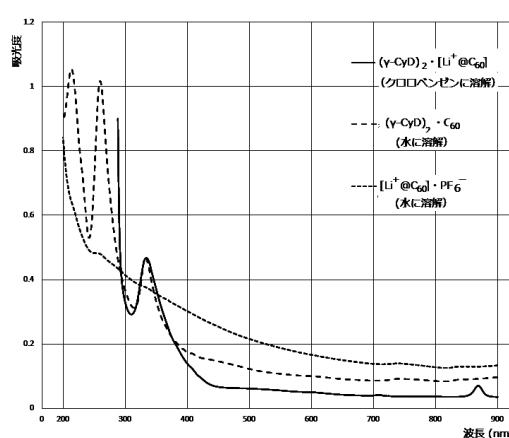


図3. 合成した包接錯体の電子スペクトル

また、包接錯体の<sup>1</sup>H-NMRを図4に示した。

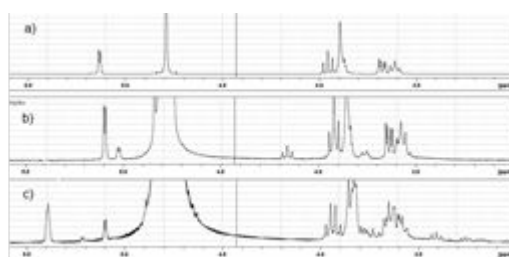


図4. -シクロデキストリン包接錯体の<sup>1</sup>H-NMRスペクトル

(a) -CyD, (b)  $(\text{-CyD})_2 \cdot \text{C}_{60}$ ,  
(c)  $(\text{-CyD})_2 \cdot \text{C}_{60} \cdot [\text{Li}^+\text{@C}_{60}]$

今回の合成の目的とした、 $(\text{-CyD})_2 \cdot [\text{Li}^+\text{@C}_{60}]$ については、図3、図4より $[\text{Li}^+\text{@C}_{60}]$ に起因すると考えられる特徴が見られ、パイキャップ型の錯体が形成されていることが示唆されたが、本研究期間内に単離精製し、NMRでの完全な帰属を行うまでに到らなかった。原因は、 $[\text{Li}^+\text{@C}_{60}]$ が少量しか入手できなかったことにも問題があり、今後原料価格が低下した段階で、単離に再挑戦するのが望ましいと考えた。現在でも、これまでの実験で得られた試料を用いての再測定等に取り組み、構造の同定、単離精製法の検討は継続している。

### (2) C<sub>60</sub>炭素骨格内部のリチウム核の運動特性

$[\text{Li}^+\text{@C}_{60}] \cdot \text{PF}_6^-$ を、テラヘルツ分光法を用いて測定することにより、図5に示した測定結果が得られた。

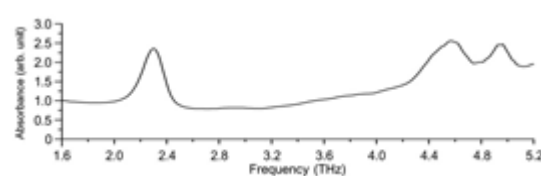


図5.  $[\text{Li}^+\text{@C}_{60}] \cdot \text{PF}_6^-$ のテラヘルツ分光結果

測定結果と振動解析の結果より、内包されたリチウムは、リチウムイオンであり、C<sub>60</sub>の炭素骨格上の電子と相互作用していないこと、また4.6 THzと4.9 THzの2つの振動モードがあることが判明した。

(3) <sup>7</sup>Li 固体 NMR を用いた[Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub>]のリチウム核の C<sub>60</sub> の炭素骨格内への内包の評価

Li イオンが C<sub>60</sub> の内部に存在していることは、Spring-8 での放射光を用いた測定により証明されたが、内包、外接について簡単に判別できる方法は見出されていなかった。プラズマシャワー法によって得られた粗生成物を、二硫化炭素で洗浄した <sup>7</sup>Li-固体 NMR の結果を図 6 に示した。

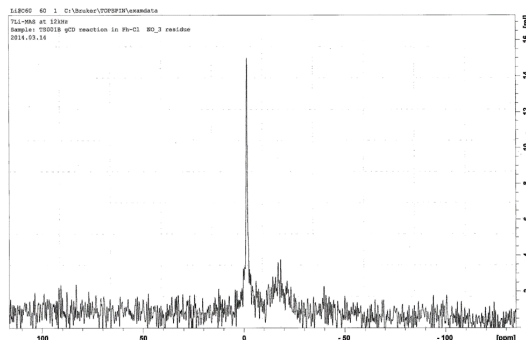


図 6. <sup>7</sup>Li-固体 NMR (粗生成物)

一方、リチウム外接フラーレンの典型的なチャートを図 7 に示した。

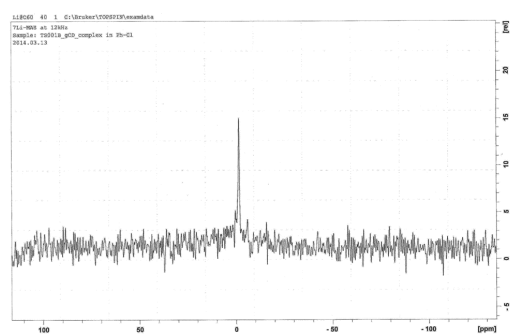


図 7 . リチウム外接 C<sub>60</sub> の <sup>7</sup>Li-固体 NMR

図 6 と図 7 を比較すると明らかなように、内包されたリチウムイオンのケミカルシフトは、-12 ppm (LiCl 標準) にピークが現れ、外接しているリチウムは、0 ppm 付近にピークが出現することが判明した。<sup>7</sup>Li-固体 NMR を用いることにより、リチウムが C<sub>60</sub> の骨格内部に存在するのか、外接しているのかを簡単に識別できる手法を開発した。

(4) プラズマシャワー法で得られた [Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub>] を含むクラスターからの包接錯体 ((-CyD)<sub>2</sub> · [Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub>]) の直接合成

プラズマシャワー法で得られた粗製生物は、二硫化炭素による洗浄により図 6 に示し

たチャートに示される物質が得られる。この物質を -CyD と直接反応させたところ紫色の C<sub>60</sub> のバイキャップ型の包接体と考えられる化合物が得られたが、この反応を進めても 0 ppm 付近のリチウム核に由来するピークが無くなる物質が得られるところまでは到達できなかった。

そこでここまで精製を進めた物質に、通常の [Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub>] · PF<sub>6</sub> を製造する過程で用いる酸化剤を用いて酸化処理したところ、外接のリチウムを取り除くことができ、最終的に [Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub>] · PF<sub>6</sub> を単離することができた。

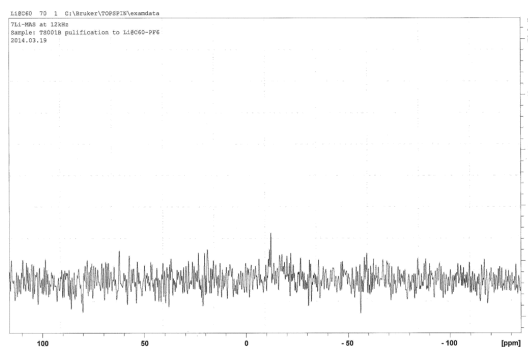


図 8. -CyD との反応後の精製物

図 8 に示したように、[Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub>] · PF<sub>6</sub> を、<sup>7</sup>Li-NMR を用いて確認することができた。

以上の研究で、目的とした物質の合成を行い、その存在を示唆するところまで研究を進められたが、原料の価格から単離・精製にいたるまでの研究を進めることはできなかった。しかし、今回の研究を通して、世界で最初の数々の発見が行え、将来必ず必要になるリチウムイオン内包フラーレンの基礎となる知見を深めることができた。

## 5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

Ensang kwon, Ken-Ichirou Komatsu, Kazuhiko Kawachi, Yasuhiko Kasama, Tomoaki Endo, "Dynamic Behavior of Lithium-cation in a C<sub>60</sub> Fullerene cage Elucidated by Terahertz Spectroscopy", Molecular Crystals and Liquid Crystals, in press, 2014. (査読有)

〔学会発表〕(計 10 件)

遠藤智明、小松健一郎、笠間泰彦、河地和彦、権塚相、" シクロデキストリン包接リチウム内包フラーレンの合成と物性評価", 第 9 4 回日本化学会春年会, (2014 年 3 月 27 日, 名古屋大学).

権垣相、吉田慎一郎、小松健一郎、河地和彦、笠間泰彦、遠藤智明、”リチウムカチオン内包フラーレンの固体核磁気共鳴特性”，第94回日本化学会春年会，(2014年3月27日，名古屋大学)。

Eunsang Kwon, Ken-ichirou Komatsu, Yoichi Yamada, Yuri Hasegawa, Sho Sato, Seiji Sakai, Kazuhiko Kawachi, Kuniyoshi Yokoo, Shoichi Ono, Yasuhiko Kasama, Shinobu Aoyagi, Tomoaki Endo, Tomoyuki Ogawa, Migaku Takahashi, ” Supercapacitor using Lithium-Ion Endohedral Metallofullerene ”, 第46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 (2014年3月4日 東京大学(伊藤国際センター))。

Tomoaki Endo, Ken-ichirou Komatsu, Yasuhiko Kasama, Kazuhiko Kawachi, Eunsang Kwon, ” Synthesis of Lithium-Ion Encapsulated Fullerene [Li@C60] and  $\beta$ -Cyclodextrin complex ”, 平成25年度化学系学協会東北大会及び日本化学会東北支部70周年記念国際会議 (2013年9月28日 東北大学)。

Eunsang Kwon, Ken-ichirou Komatsu, Kazuhiko Kawachi, Yasuhiko Kasama, Tomoaki Endo, ” Solid State NMR spectroscopies of an endohedral metallofullerenes ”, エレクトロニクスとフォトニクスのための有機材料に関するKJF国際会議 (2013年8月29日 韓国)。

Tomoaki Endo, Ken-ichirou, Yasuhiko Kasama, Kazuhiko Kawachi, Eunsang Kwon, ” Solid State NMR Studies on Complexes Composed of Lithium and C60 Fullerenes ”, 第45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8月6日 2013年8月6日 大阪大学(大阪大学会館))。

遠藤智明、小松健一郎、河地和彦、笠間泰彦、権垣相、”リチウム内包フラーレン包接  $\beta$ -シクロデキストリンの合成”，日本化学会第93回春季年会 (2013年3月23日 立命館大学(びわこ草津キャンパス))。

Tomoaki Endo, Shin-ichiro Yoshida, Hiroyuki Momma, Shin-ichi Okuda, Kazuhiko Kawachi, Yasuhiko Kasama, Eunsang Kwon, ” Synthesis of Lithium-Ion Encapsulated Fullerene (Li@C60) and  $\beta$ -Cyclodextrin ”, 第12

回国際有機化学京都会議 (IKCOC-12) (2012年11月12日 京都市)。

Eunsang Kwon, Shin-ichi Okuda, Kazuhiko Kawachi, Yasuhiko Kasama, Tomoaki Endo, ” Characterization of Endohedral Metallo Fullerene Clusters, 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日 東北大学(川内萩ホール))。

Eunsang Kwon, Yasuhiko Kasama, Tomoaki Endo, ” Terahertz and Solid-state NMR spectroscopy of an endohedral metallofullerenes ”, エレクトロニクスとフォトニクスのための有機材料に関するKJF国際会議 (KJF2012), (2012年8月30日 東北大学(片平桜ホール))。

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

遠藤 智明 (ENDO, Tomoaki)  
仙台高等専門学校・専攻科・教授  
研究者番号：60369915

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし

### (4) 研究協力者

権 垣相 (KWON, Eunsang)  
東北大学大学院理学研究科・巨大分子解析  
研究センター・助教  
研究者番号：10360538