

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 21 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655027

研究課題名(和文)有機合成による常磁性内包フラーレンの創成

研究課題名(英文)Creation of Paramagnetic Endofullerenes by Organic Synthesis

研究代表者

村田 靖次郎(Murata, Yasujiro)

京都大学・化学研究所・教授

研究者番号：40314273

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円、(間接経費) 960,000円

研究成果の概要(和文)：開口フラーレン誘導体を合成し、その開口部サイズを拡大させる反応を見出すことにより、常磁性分子を内部に挿入出来るほどの大きさをもつ開口部を実現させた。その開口部は窒素分子ならびに酸素分子が通過できるほど大きなものであり、実際にこれらの分子を導入することに成功した。一方、ヘリウム原子内包フラーレンに窒素原子を後から挿入することにより、ヘリウム原子と窒素原子が同時に内包されたフラーレンを発生させた。

研究成果の概要(英文)：The reaction of a tetraketo-open-cage C60 derivative with elemental sulfur in the presence of tetrakis(dimethylamino)ethylene afforded novel open C60 derivatives containing sulfur atom(s) in the rim of the orifice and the first example of an open C59S derivative. The single crystal X-ray analyses clearly determined these structures and demonstrated that a water molecule was encapsulated inside the cages. The orifice sizes were found to be large enough to insert N2 and O2 molecule inside the molecule. On the other hand, we conducted the X-ray diffraction study of He@C60 and the clear observation of a single helium atom inside C60. In addition, the close packing of a helium atom and a nitrogen atom inside fullerenes is realized using two stepwise insertion techniques, that is, molecular surgery to synthesize the fullerenes encapsulating a helium atom, followed by nitrogen radio-frequency plasma methods to generate the fullerenes encapsulating both helium and nitrogen atoms.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学ー有機化学

キーワード：有機合成 常磁性 内包フラーレン

### 1. 研究開始当初の背景

フラーレン C<sub>60</sub>の内部は球状の π 電子系に取り囲まれた内径約 3.7 の特異な空間であり、H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO 等の小分子が内包されるのに最適な大きさである。これまで、He, Ne 等の希ガス、あるいは N, P 単原子が極めて低収率(0.1-0.01%)で、極めて過酷な条件下(3000 気圧・650 、あるいはイオンビーム照射)でのみ C<sub>60</sub> 内部に挿入可能なことが知られている。しかし、これらの内包フラーレン類の単離精製は非常に困難であり、物性研究はほとんどなされていない。また、金属イオンを内包したフラーレンは、多大な労力を伴う分離精製の後にほんの微量が得られるのみである。このように、フラーレンの内部空間に合理的にアクセスし、小分子を内部に導入する手法自体が欠如していたため、フラーレンの π 電子系と小分子との相互作用に関する研究は全く未開拓である。フラーレンの σ 骨格を切断して開口部を設け、そこから任意の小分子や金属を内部に導入する手法が開発されれば、内包フラーレンならびに炭素クラスターの物性科学にブレークスルーをもたらすことができる。

これまで申請者らはフラーレンの σ 骨格の切断ならびに修復反応について検討してきた。すなわち、開口部をもつフラーレン誘導体を効率的に合成する経路を独自に開発し、この開口部からフラーレン内部に水素分子を 100%収率で導入することに成功している。さらに、水素分子を内包したままで、開口フラーレンの σ 骨格ならびに π 電子系を元通りに復元することにより、水素分子を内包した C<sub>60</sub> の合成に世界に先駆けて成功している。加えて、開口部サイズの動的制御を利用して、水素分子を内包した C<sub>60</sub> の合成を達成してきた。

### 2. 研究の目的

本研究では、中空のフラーレン骨格上に、小分子の挿入が可能な程の大きさを有し、かつ容易に元のフラーレン骨格への修復が可能な開口部を構築することによって、小分子を内包した C<sub>60</sub> の合成法を確立し、さらに、内包フラーレンに対して、外部より窒素原子をイオンビーム法により内部に挿入させ、新しい磁性材料としての可能性を検討することを目的に研究を行った。

### 3. 研究の方法

新しい常磁性内包フラーレンを合成するために、以下の2つの項目について検討を行った：(1) 開口部をもつフラーレン誘導体を効率良く合成し、その開口部を拡大する。その開口部からフラーレン内部へ小分子を導入し、その後開口部を修復する反応を開発する。(2) 内包フラーレンに対して、外部から窒素原子を挿入することにより、異種原子が内包されたフラーレンを発生させる。

### 4. 研究成果

(1) 我々の研究グループでは、フラーレンの炭素骨格の変換反応を機軸とし、He や H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O を内包したフラーレンの合成法を開発してきた。しかし、N<sub>2</sub> や O<sub>2</sub> 等のさらに大きな分子をフラーレンに内包させるには、これまでよりも巨大な開口部を構築する必要がある。本研究では、フラーレンの開口部を効果的に拡大する反応を開発し、N<sub>2</sub> ならびに O<sub>2</sub> を内部に導入することを目的に検討をおこなった。電子供与性アミンの存在下、開口 C<sub>60</sub> のテトラケトン体と単体硫黄との熱反応により、開口部に硫黄が 1 つ挿入された 17 員環開口部が得られた。理論計算による検討の結果、この化合物は N<sub>2</sub> が容易に通過する開口部をもつことが示されたので、まず N<sub>2</sub> の分子内部への導入を検討した。水分子を内包した開口体の粉末を真空下で加熱した後、高圧の窒素ガスと室温で接触させ、N<sub>2</sub> の放出を抑制するために、開口体の 4 つあるカルボニル基の 1 つを還元してアルコールへと変換した。<sup>1</sup>H NMR および質量分析の結果から、得られた生成物は、H<sub>2</sub>O あるいは N<sub>2</sub> を内包した開口体の混合物であったが、HPLC (Buckyprep カラム) で精製することにより N<sub>2</sub> 内包体を単離することができた。同様に O<sub>2</sub> の骨格内部への導入にも取り組み、HPLC による精製を試みたところ、純度約 90%の O<sub>2</sub> 内包体を得られた。N<sub>2</sub> および O<sub>2</sub> の内包体の単結晶を作製し、X 線構造解析をおこなった結果、窒素分子および酸素分子は開口体の中央に位置し、長軸を開口部に向けていることが明らかとなった。

(2) 内包フラーレンの創製は、フラーレンの物性を内側から開拓する上で興味深いのが、段階的に異種の原子や分子をフラーレン内部に導入することは困難である。今回、我々は分子手術法と窒素プラズマ法の 2 つの内包フラーレンの生成法を組み合わせることで、フラーレンにヘリウム原子と窒素原子を段階的に内包させることに成功した。13 員環開口部得をもつ C<sub>60</sub> 誘導体を高圧のヘリウムガスと高温で接触させた後、光反応によって開口部を縮小させることで、ヘリウム原子を 30% 内包した誘導体へと変換した。この誘導体の開口部を 2 段階の反応で完全に修復することで、He@C<sub>60</sub> を内包率 30% で合成した。さらに、リサイクル HPLC によって He@C<sub>60</sub> を濃縮し、最終的に He@C<sub>60</sub> の内包率を 95% に向きさせることに成功した。この He@C<sub>60</sub> とニッケルオクタエチルポルフィリンの共結晶を作製し、単結晶 X 線構造解析を行ったところ、C<sub>60</sub> 内部の中心に存在するヘリウム原子の観測に初めて成功した。同様の合成法を C<sub>70</sub> 誘導体に適用することで、He@C<sub>70</sub> の合成(内包率 30%) も行った。一方、ヘリウム原子内包フラーレンの内部は、追加で原子や分子を導入するのに十分なスペースがあるものと思われる。そこで、30%の内包率の He@C<sub>70</sub> に対して、窒素プラズマを用いた窒素原子内

包を試みた結果、ヘリウム原子と窒素原子の両方を内包した  $C_{70}$  の発生を ESR スペクトルと MS スペクトルから確認した。同様の実験を  $He@C_{60}$  に適用することにより、 $HeN@C_{60}$  の発生も確認した。

#### 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 13 件) 全て査読有

1. Catalytic Stereodivergent Functionalization of  $H_2@C_{60}$ , Maroto, E. E.; Izquierdo, M.; Filippone, S.; Murata, M.; Murata, Y.; Komatsu, K.; Martin, N. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 740-742. DOI:10.1039/c3cc46999a
2. Cubic Dipole Lattice of Water Molecules Trapped inside Carbon Cages, Aoyagi, S.; Hoshino, N.; Akutagawa, T.; Sado, Y.; Kitaura, R.; Shinohara, H.; Sugimoto, K.; Zhang, R.; Murata, Y. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 524-526. DOI:10.1039/C3CC46683C
3. Paramagnet Enhanced Nuclear Spin Relaxation in  $H_2O@Open-C_{60}$  and  $H_2@Open-C_{60}$ , Li, Y.; Lei, X.; Chen, J. Y.-C.; Murata, Y.; Turro, N. J.; Lawler, R. G. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 4746-4749. DOI:10.1021/ol402111x
4. Nuclear Magnetic Resonance of Hydrogen Molecules Trapped inside  $C_{70}$  Fullerene Cages, Mamone, S.; Concistre, M.; Heinmaa, I.; Carravetta, M.; Kuprov, I.; Wall, G.; Denning, M.; Lei, X.; Chen, J. Y.-C.; Li, Y.; Murata, Y.; Turro, N. J.; Levitt, M. H. *ChemPhysChem* **2013**, *14*, 3121-3130. DOI:10.1002/cphc.201300269
5. Nuclear Spin Isomers of Guest Molecules in  $H_2@C_{60}$ ,  $H_2O@C_{60}$  and Other Endofullerenes, Chen, J. Y.-C.; Li, Y.; Frunzi, M.; Lei, X.; Murata, Y.; Lawler, R.G.; Turro, N. J. *Phil. Trans. R. Soc. A* **2013**, *371*, 20120429 (16 pages). DOI:10.1098/rsta.2012.0429
6. Assessment of Fullerene Derivatives as Rolling Journals in a Finite Carbon Nanotube Bearing, Hitosugi, S.; Iizuka, R.; Yamasaki, T.; Zhang, R.; Murata, Y.; Isobe, H. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 3199-3201. DOI:10.1021/ol400982r
7. Synthesis and X-Ray Structure of Endohedral Fullerene  $C_{60}$  Dimer Encapsulating a Water Molecule in Each  $C_{60}$  Cage, Zhang, R.; Murata, M.; Wakamiya, A.; Murata, Y. *Chem. Lett.* **2013**, *42*, 879-881. DOI:10.1246/cl.130358
8. Expansion of Orifices of Open  $C_{60}$  Derivatives and Formation of an Open  $C_{59}S$  Derivative by Reaction with Sulfur, Futagoishi, T.; Murata, M.; Wakamiya, A.; Sasamori, T.; Murata, Y. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 2750-2753. DOI:10.1021/ol401083c
9. Synthesis and Photovoltaic Properties of Bulky Acceptor Materials Based on the Dimerization of Fullerene  $C_{60}$  for Efficient Polymer Solar Cells, Morinaka, Y.; Nobori, M.; Murata, M.; Wakamiya, A.; Sagawa, T.; Yoshikawa, S.; Murata, Y. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 3670-3672. DOI:10.1039/C3CC41084F
10. X-Ray Observation of a Helium Atom and Placing a Nitrogen Atom inside  $He@C_{60}$  and  $He@C_{70}$ , Morinaka, Y.; Sato, S.; Wakamiya, A.; Nikawa, H.; Mizorogi, N.; Tanabe, F.; Murata, M.; Komatsu, K.; Furukawa, K.; Kato, T.; Nagase, S.; Akasaka, T.; Murata, Y. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1554 (5 pages). DOI: 10.1038/ncomms2574
11. Synthesis, Isomer Count, and Nuclear Spin Relaxation of  $H_2O@Open-C_{60}$  Nitroxide Derivatives, Li, Y.; Lei, X.; Lawler, R. G.; Murata, Y.; Komatsu, K.; Turro, N. J. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 3822-3825. DOI: 10.1021/ol3013155
12. Quantum Rotation of Ortho and Para-water Encapsulated in a Fullerene Cage, Beduz, C.; Carravetta, M.; Chen, J. Y.-C.; Concistre, M.; Denning, M.; Frunzi, M.; Horsewill, A. J.; Johannessen, O. G.; Lawler, R.; Lei, X.; Levitt, M. H.; Li, Y.; Mamone, S.; Murata, Y.; Nagel, U.; Nishida, T.; Ollivier, J.; Rols, S.; Room, T.; Sarker, R.; Turro, N. J.; Yang, Y. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2012**, *109*, 12894-12898. doi: 10.1073/pnas.1210790109
13. ENDOR Evidence of Electron- $H_2$  Interaction in a Fulleride Embedding  $H_2$ , Zoleo, A.; Lawler, R.; Lei, X.; Li, Y.; Murata, Y.; Komatsu, K.; Valentin, M. D.; Ruzzi, M.; Turro, N. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 12881-12884. DOI:10.1021/ja211944q

[学会発表](計 21 件)

1. フラーレン  $C_{60}$  のケトラクタム誘導体における開口部拡大反応、橋川祥史 他、日本化学会第 94 春季年会、名古屋大学、2014 年 3 月 27 - 30 日
2. X-ray Structure and Reaction of a Precursor for Endohedral  $C_{59}N$ , Yoshifumi Hashikawa 他, Institute for Chemical Research International Symposium 2014, 10-12 March 2014, Obaku Plaza, Kyoto University, Uji, Japan
3. ケトラクタム構造をもつ新しい開口  $C_{60}$  誘導体の合成、橋川祥史 他、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、東京大学伊藤謝恩ホール、2014 年 3 月 3 - 5 日
4. 水内包フラーレン  $C_{60}$  の二量化と X 線構造、張銳 他、第 9 回有機元素化学セミナー

- 一、京都大学宇治キャンパスきはだホール、2013年11月29-30日
- Organic Synthesis of Endohedral Fullerenes and Their Reactions, Yasujiro Murata, 5th International Symposium on Emergence of Highly Elaborated  $\pi$ -Space and Its Function, 24-25 October, 2013, Okazaki Conference Center, Higashiokazaki, Japan
  - Novel Endohedral Fullerenes: Synthesis and Reactions, Yasujiro Murata, The Third Symposium on "Carbon Nanoforms", 26-27 September, 2013, Madrid Institute for Advanced Studies in Nanoscience, Madrid, Spain
  - 水分子内包フラーレンの結晶構造と誘電的性質、青柳忍 他、日本物理学会 2013 年秋期大会、徳島大学、2013 年 9 月 25 - 28 日
  - 硫黄挿入反応を利用した新規開口  $C_{60}$  誘導体の合成と小分子内包体の X 線構造、二子石師 他、第 24 回基礎有機化学討論会、学習院大学目白キャンパス、2013 年 9 月 5 - 7 日
  - $H_2O@C_{60}$  の固体反応ならびに[2+2]型二量体の X 線構造、張鋭 他、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、大阪大学、2013 年 8 月 5 - 7 日
  - Synthesis and Reactions of Novel Endohedral Fullerenes, Yasujiro Murata 他, 15th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, 28 July- 2 August 2013, Taipei, Taiwan
  - Recent Progress on the Synthesis and Reaction of Novel Endofullerenes, Yasujiro Murata, A Life in Science: A Meeting on Endofullerene Molecular Systems in Memory of Nicholas J. Turro, 12 May 2013, Department of Chemistry, Columbia University, New York, USA
  - ヘリウム原子と窒素原子を内包したフラーレンの発生、村田靖次郎 他、新学術領域研究「高次 空間の創発と機能開発」第 9 回公開シンポジウム、2013 年 3 月 13 - 14 日、シーサイドホテル舞子ピラ神戸、神戸
  - 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、森中裕太 他、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、東京大学伊藤国際学術研究センター謝恩ホール、2013 年 3 月 1 日-13 日
  - 小分子内包フラーレンの有機合成、村田靖次郎、奈良先端未来開拓コロキウム 2012~分子、超分子から分子技術の時代へ、2012 年 12 月 7 - 8 日、学際融合領域研究棟 1 号館 1 階「交流・カンファレンスルーム」、奈良先端科学技術大学院大学、奈良
  - Synthesis and Photophysical Properties of Azafullerenes Directly Connected to an Organic Dye, Yasujiro Murata 他, 4th International Symposium on Emergence of Highly Elaborated  $\pi$ -Space and Its Function, 13-14 Nov, 2012, Hamanako Royal Hotel, Hamamatsu, Japan
  - Synthesis and Photovoltaic Properties of Dumbbell-Shaped Fullerene Derivatives, Michihisa Murata 他, The Twelfth International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry, 12-16 Nov, 2012, Rihga Royal Hotel Kyoto, Kyoto, Japan
  - ダンベル型フラーレン誘導体：有機薄膜太陽電池のモルフォロジー制御、村田理尚 他、第 23 回基礎有機化学討論会、2012 年 9 月 19 - 21 日、京都テルサ、京都
  - Synthesis of Endohedral Fullerene  $C_{60}$  Encapsulating a Single Molecule of Water, Kei Kurotobi 他, 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、東北大学百周年記念会館 川内萩ホール
  - 17 員環開口部をもつ新規フラーレン誘導体の合成と性質、村田靖次郎 他、新学術領域研究「高次 空間の創発と機能開発」第 8 回公開シンポジウム、2012 年 7 月 19 - 20 日、ホテルアローレ、加賀
  - ダンベル型フラーレン誘導体の合成と光電変換特性、村田理尚 他、日本学術振興会産学協力研究委員会 第 9 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム、2012 年 5 月 31 日-6 月 1 日、京都テルサ
  - Synthesis of Endohedral  $C_{60}$  Encapsulating a Water Molecule, Yasujiro Murata 他, The 10th International Conference on Heteroatom Chemistry (ICHAC-10), May 20-25, 2012, Obaku Plaza, Kyoto University, Kyoto, Japan
- 〔図書〕(計 3 件)
- Organic Synthesis of Endohedral Fullerenes Encapsulating Helium, Dihydrogen, and Water, Murata, M.; Murata, Y.; Komatsu, K. *Organic Nanomaterials*, Torres, T., Bottari, G. Eds., Wiley-Blackwell, Oxford, 2013; pp 225-240.
  - 分子内包フラーレンの 電子科学、村田靖次郎、*CSJ カレントレビュー「未来材料を創出する 電子系の科学」*、化学同人、2013 年 3 月 30 日発行、p70-76.
  - 活性小分子の内包された球状  $\pi$  空間の創製と物性制御、村田靖次郎、*高次  $\pi$  空間の創発と機能開発*、シーエムシー出版、2013 年 3 月 1 日発行、p64-67.
- 〔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

<http://www.scl.kyoto-u.ac.jp/~kouzou/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

村田 靖次郎 (MURATA, Yasujiro)

京都大学・化学研究所・教授

研究者番号：40314273