

自己評価報告書

平成23年 5月2日現在

機関番号：14301

研究種目：新学術領域研究

研究期間：2008～2012

課題番号：20108003

研究課題名（和文）活性小分子の内包された球状 π 空間の創製と物性制御研究課題名（英文）Creation and Function of Spherical π -Space Encapsulating an Active Small Molecule

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

研究分野：構造有機化学、フラレン科学、有機合成化学

科研費の分科・細目：化学-基礎化学-有機化学

キーワード： π 空間、内包フラレン、開口フラレン、活性小分子

1. 研究計画の概要

フラレン C_{60} の内部は球状の π 電子系に取り囲まれた内径約 3.7 Å の特異な空間であり、 H_2 , H_2O , CO 等の小分子が内包される最適な大きさの π 空間である。これまでは、フラレン内部に小分子を挿入する一般的な手法が存在しなかったため、この π 空間に関する研究はほとんど例が無かった。一方 π 電子系化合物は機能の宝庫である。従来の平面性の高い二次元系ではなく、三次元的に π 電子系が広がった化合物では、歪んだ π 電子系に由来する新規物性の発現が期待される。

本研究では、小分子の可逆的な出入りが可能な開口 C_{60} ならびに開口 C_{70} について、不對電子や双極子をもつ活性小分子を π 空間内部に閉じ込めることにより、特異な π 空間としてのフラレン内部の性質を解明する。さらに、内包された活性小分子による外側の π 電子系の物性制御をも目指す。加えて、フラレン上の開口部を大きく拡大し平面 π 電子系を連結することによって、新しい三次元 π 電子系を構築し、得られた化合物がもつ拡大された π 空間に活性小分子が取り込まれた複合系を構築する。当領域ではサブナノスケールの三次元 π 空間を独自の手法により創製する役割をもち、また、得られた新規 π 電子系化合物を材料として提供することにより、バルクとしての物性研究に貢献し、そこから更に π 空間設計の指針を抽出していく。

2. 研究の進捗状況

フラレン C_{60} よりも内部空間の大きなフラレン C_{70} に開口部を設け、水素分子を内包させることを行った。すなわち、 C_{70} とピリダジン誘導体との熱反応により、8員環の開口部を有する C_{70} 誘導体を合成し、酸素雰

囲気下可視光を照射することによって、開口部を12員環に拡大し、開口部の炭素-炭素結合へ硫黄を挿入することによって、開口部を13員環にまで拡大した。この13員環開口部へ高圧の水素ガスを高温下で接触させることによって、1個の水素分子内包体ならびに2個の水素分子内包体を合成した。2個の水素分子内包体では、内包された水素分子がフラレン内部においてその位置を交換していることが、低温での NMR 測定により明らかとなった。さらに、水素分子を内包したままで開口部の修復を行うことによって、 $H_2@C_{70}$ ならびに $(H_2)_2@C_{70}$ を合成した。続いて、内包された水素分子がフラレン骨格の π 共役系の反応性に影響を与えるかどうかを調べるために、ジメチルアントラセンとの付加反応における平衡定数の算出を試みた。その結果、水素分子が2個内包されたものの方が、1個だけ内包されたものよりも、反応の平衡定数が小さいことが明らかとなった。これは、内包された水素分子がフラレン骨格の π 電子を僅かに外側へ押し出している効果によるものと考えられる。

一方、フラレンに内包された水素分子は、骨格内の磁場環境を鋭敏に認識する有用な NMR プローブとなる。本研究では、フラレン C_{60} の二価アニオン種の芳香族性を解明することを目的として、水素分子を内包した C_{60} の二電子還元を行った。真空下 CD_3CN 中において、水素分子を内包した C_{60} の黒色懸濁液に、過剰量の CH_3SNa を加え、二価アニオン種を発生させた。この溶液の 1H NMR を測定したところ、 $H_2@C_{60}$ ジアニオンの内包水素が +26.36 ppm に観測された。これは、中性の $H_2@C_{60}$ の内包水素が -1.45 ppm に観測されたことを考慮すると、約 28 ppm の大きな低

磁場シフトに対応している。すなわち、 C_{60} の二電子還元はフラーレンの芳香族性を顕著に低下させることが明らかとなった。

3. 現在までの達成度

②おおむね順調に進展している。

(理由)

当初の計画に従って研究を行い、内包分子による外側のフラーレン骨格の反応性制御、内包された水素分子によるフラーレン骨格の芳香族性の検討等の業績を上げている。

4. 今後の研究の推進方策

フラーレン骨格の内部に内包可能な化学種を増やし、スピンあるいはダイポールをもつ小分子を内包させる方法論を確立させる。さらに、得られた物質の固体物性を領域内の共同研究により明らかにする。

5. 代表的な研究成果

(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 22 件)

① Rational Synthesis, Enrichment, and ^{13}C NMR Spectra of Endohedral C_{60} and C_{70} Encapsulating a Helium Atom, Morinaka, Y.; Tanabe, F.; Murata, M.; Murata, Y.; Komatsu, K. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4532-4534.

② A Magnetic Switch for Spin Catalyzed Interconversion of Nuclear Spin Isomers, Li, Y.; Lei, X.; Jockusch, S.; Chen, J. Y.-C.; Frunzi, M.; Johnson, J. A.; Lawler, R. G.; Murata, Y.; Murata, M.; Komatsu, K.; Turro, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4042-4043.

③ Quantum Translator-Rotator: Inelastic Neutron Scattering of Dihydrogen Molecules Trapped inside Anisotropic Fullerene Cages, Horsewill, A. J.; Panesar, K. S.; Rols, S.; Johnson, M. R.; Murata, Y.; Komatsu, K.; Mamone, S.; Danquigny, A.; Cuda, F.; Maltsev, S.; Grossel, M. C.; Carravetta, M.; Levitt, M. H. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 013001 (4 pages).

④ Encapsulation and Dynamic Behavior of Two H_2 Molecules in an Open-Cage C_{70} , Murata, Y.; Maeda, S.; Murata, M.; Komatsu, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6702 - 6703.

⑤ Synthesis and Reaction of Fullerene C_{70} Encapsulating Two Molecules of H_2 , Murata, M.; Maeda, S.; Morinaka, Y.; Murata, Y.; Komatsu, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15800-15801.

[学会発表] (計 63 件)

① Organic Synthesis of Endohedral Fullerenes, Yasujiro Murata, *Pacificchem 2010*, Dec 15, 2010, Honolulu, USA (invited)

② σ -Framework Transformation of Fullerenes, Yasujiro Murata, *Fullerene Silver Anniversary Symposium*, Oct 9, 2010, Crete, Greece (invited)

③ Synthesis of Endohedral Fullerenes Encapsulating a Small Molecule, Yasujiro Murata, *The 1st China-Japan Young Scientist Forum*, June 20, 2010, Xiamen, China (invited)

④ Organic Synthesis of an Endohedral C_{60} Encapsulating a Small Molecule, Kei Kurotobi and Yasujiro Murata, *217th ECS Meeting*, April 28, 2010, Vancouver, Canada (invited)

⑤ 小分子内包フラーレンの有機合成、村田靖次郎、第38回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム、2010年3月3日、名城大学(依頼講演)

[図書] (計 1 件)

① Molecular Surgery toward Organic Synthesis of Endohedral Fullerenes, Michihisa Murata, Yasujiro Murata, Koichi Komatsu, *Chemistry of Nanocarbons*, F. Wudl, S. Nagase, T. Akasaka, Eds., Wiley-Blackwell, Oxford, 2010, pp 215-237.

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)
○取得状況 (計 0 件)

[その他]