

## 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 27 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  $\pi$  空間の創製と物性制御研究課題名（英文） Creation and Function of Spherical  $\pi$ -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

研究成果の概要（和文）：フラーレン  $C_{60}$  ならびに  $C_{70}$  の内部空間にヘリウム原子、水素分子、水分子を内包させる有機合成手法を開発し、外界から孤立した内包分子の性質を明らかにし、さらに、外側のフラーレン骨格への影響を検討した。また、この過程で得られる開口フラーレン誘導体を有機薄膜太陽電池デバイスへと利用し、開放電圧の高いデバイスを作製することに成功した。

研究成果の概要（英文）：Synthetic methodologies were developed for endohedral fullerenes  $C_{60}$  and  $C_{70}$  encapsulating a helium atom, hydrogen molecules, or a water molecule, under mild conditions. The properties of a single molecule completely isolated from the outside world and outer fullerene cages were studied. Furthermore, open-cage fullerene derivatives were used for organic photovoltaic devices showing a high  $V_{oc}$  values.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	3,800,000	1,140,000	4,940,000
2009年度	5,100,000	1,530,000	6,630,000
2010年度	5,100,000	1,530,000	6,630,000
2011年度	5,100,000	1,530,000	6,630,000
2012年度	5,100,000	1,530,000	6,630,000
総計	24,200,000	7,260,000	31,460,000

研究分野：構造有機化学、フラーレン化学、機能性材料化学

科研費の分科・細目：化学・基礎化学・有機化学

キーワード：フラーレン、内包フラーレン、開口フラーレン、水素、水、ヘリウム、窒素

## 1. 研究開始当初の背景

フラーレン  $C_{60}$  の内部は球状の  $\pi$  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、 $H_2$ 、 $H_2O$  等の小分子が内包される最適な大きさの  $\pi$  空間である。これまでは、フラー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  $\pi$  空間に関する研究はほとんど例が無かった。一方  $\pi$  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  $\pi$  電子系が広がった化合物では、歪んだ  $\pi$  電子系に由来

する新規物性の発現が期待される。

## 2. 研究の目的

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  $\pi$  空間内部に閉じ込めることにより、特異な  $\pi$  空間としてのフラー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  $\pi$  電子系の物性制御をも目指す。加えて、フラーレン上の開口部を大きく拡大し平面  $\pi$

電子系を連結することによって、新しい三次元 $\pi$ 電子系を構築し、得られた化合物がもつ拡大された $\pi$ 空間に活性小分子が取り込まれた複合系を構築する。

### 3. 研究の方法

我々は、フラーレン  $C_{60}$  から3段階の有機化学反応によって得られる開口  $C_{60}$  に、800気圧 200 °C の条件下で水素分子を内部に挿入し、その後開口部を4段階の化学反応により修復することによって、水素分子を内包した  $C_{60}$  を数百 mg のスケールでの合成を達成している。本申請課題では、これまでの成果を基盤として、新しい内包フラーレンを合成し、その物性を評価し、さらに薄膜作成と固体物性評価を行う。

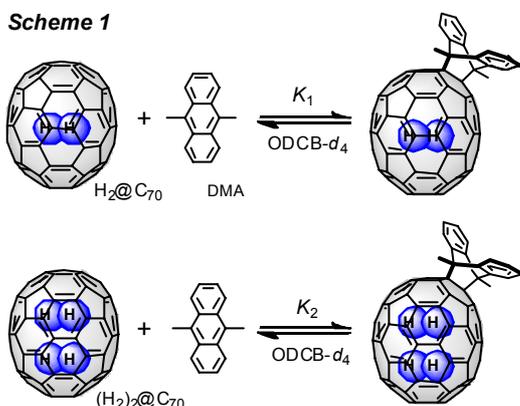
### 4. 研究成果

#### (1) 水素分子内包 $C_{70}$ の合成

フラーレン  $C_{60}$  よりも内部空間の大きなフラーレン  $C_{70}$  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員環開口体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ー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ーレン骨格の $\pi$ 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(Scheme 1)。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

Scheme 1



が明らかとなった。これは、内包された水素分子がフラーレン骨格の $\pi$ 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。

#### (2) 内包水素分子の核スピン変換

水素分子は水素原子核2個より構成されるが、それぞれの核スピンの向きが平行なのがオルト水素であり、反平行なのがパラ水素である。これらのスピン変換は禁制であるために、通常はスピン触媒等が存在しなければ、極めて遅い。また、オルト水素とパラ水素は、ガスクロマトグラフィーで分離でき、またオルト水素はNMR活性であるのに対して、パラ水素はNMR不活性である等の、物理的な違いを有する。本研究で合成した  $H_2@C_{60}$  や  $H_2@C_{70}$  は、内包された水素分子がフラーレン骨格によって外界から完全に隔離された状態であるため、水素分子のオルト-パラ変換を検証するのに最適な物質である。そこで、内包水素分子の核スピン変換に関して、以下の検討を行った。

まず、 $C_{60}$  に内包された水素分子に関して、オルト体リッチな平衡混合物をゼオライトに吸着させ、そこに液体酸素を接触させることによって、低温にてパラ体を発生させた。このサンプルから液体酸素を取り除き、さらにゼオライトに吸着されたサンプルを溶媒にて回収することによって、パラ体リッチな溶液サンプルを調整した。このサンプルを用いて、室温における内包水素分子のパラ体からオルト体への変換をNMRにより決定した。その結果、その半減期は180時間程度と見積もられた。この値は、重水素化溶媒に溶解させた  $H_2$  分子の半減期の10倍以上長い値であり、 $C_{60}$  に内包された  $H_2$  分子は外界から隔離された状態であることを示す結果である。

次に、光化学的な核スピン変換についての検討を行った。フラーレンは紫外外部から可視部にわたる広い波長領域に吸収をもち、最初に発生する一重項励起状態が素早い系間交差によりほぼ定量的に三重項の励起状態へと変化することが知られている。そこで、この三重項励起状態の電子スピンの変換に利用できるかどうかを検証した。 $C_{60}$  と  $C_{70}$  は構造、反応性、還元電位等で類似の性質を有することが知られているものの、三重項励起状態の寿命は大きく異なる ( $C_{60}$  0.21 ms,  $C_{70}$  46 ms, いずれもデカリン-シクロヘキサン混合物中、77 Kにおける測定値)。今回、 $H_2@C_{60}$  ならびに  $H_2@C_{70}$  を用いて光照射による核スピン変換を検討したところ、 $C_{70}$  の場合にのみそのような核スピン変換が観測されることが明らかとなった。

#### (3) 水分子内包 $C_{60}$ の合成

バルクとしての水は、人類・生命・環境にとって最も身近かつ重要な物質である。しかし、水は分子間の水素結合が非常に強いいため、水単分子としての性質を明らかにすることは容易ではない。今回、フラーレン上の開口部が加熱条件により自発的に拡大する新しい開口フラーレンを設計し、水単分子を内包した C<sub>60</sub> の合成を行った。

C<sub>60</sub> とピリダジン誘導体との熱反応と引き続く一重酸素との反応により 12 員環開口体を合成し、水の存在下での酸化剤との反応により新しい 13 員環開口体を合成した。次に、9000 気圧の高圧条件下トルエン中 120 °C にて加熱することにより、この開口部を「動的制御」により *in situ* で拡大し、水分子をほぼ定量的に内部に挿入した。その後、開口部を修復することにより、水分子内包 C<sub>60</sub> の合成を達成した。

得られた H<sub>2</sub>O@C<sub>60</sub> の構造は、単結晶 X 線結晶構造解析によりニッケルポルフィリンとの分子錯体として決定された。内包された水分子のプロトンの位置は実験的に決定され、OH 結合はニッケルの方を向いていた (Fig.1)。また <sup>13</sup>C NMR 測定からは、内包された水分子とフラーレン骨格との間に弱い磁氣的相互作用が存在することがわかった。一方、UV-Vis, IR ならびに電気化学測定の結果、水分子と C<sub>60</sub> の電子的な相互作用は非常に小さく、この水分子は疎水性のサブナノサイズの空間に閉じ込められた水素結合をもたない構造であることがわかった。

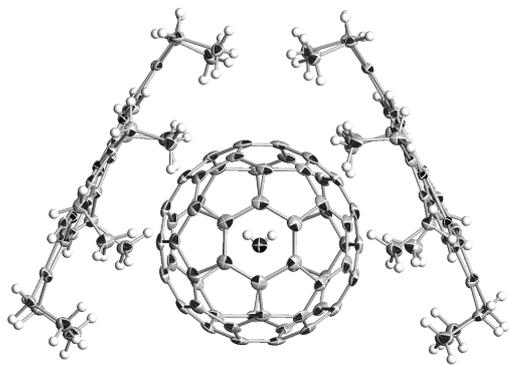


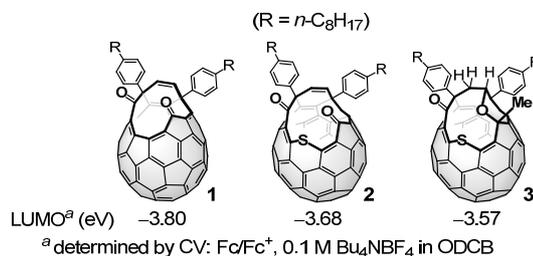
Fig. 1. X-ray structure of H<sub>2</sub>O@C<sub>60</sub>(NiOEP)<sub>2</sub>.

#### (4) 開口フラーレンを用いた有機薄膜太陽電池デバイスの開発

有機薄膜太陽電池は次世代の光エネルギー変換システムとして注目されており、これまでも多くの研究が報告されているが、その実用化に向けてはさらなる光電変換効率の向上が必要である。太陽電池デバイスの活性層を構成するアクセプター分子に関しては、標準的材料である PCBM より高い LUMO レベルをもつフラーレン誘導体を合成することが、太陽電池デバイスにおける開放電圧 (V<sub>oc</sub>) と光電変換効率 (PCE) を向上

させる上で重要である。一方、開口フラーレンでは官能基をフラーレン π 共役系に直結させることにより、π 系のエネルギー準位を大きく変化させることが可能であるため、有用な n 型半導体材料として期待できる。

本研究では、開口部に種々の官能基をもつ C<sub>60</sub> 誘導体を合成し、poly(3-hexylthiophene) との混合物を活性層とする有機薄膜太陽電池のデバイスを作製し、特性評価を行った。いずれのデバイスも太陽電池特性を示し、**3**:P3HT の PCE (3.1%) は、PCBM:P3HT のもの (3.1%) に匹敵する値となった。特に、**3**:P3HT の V<sub>oc</sub> (0.74 V) は PCBM:P3HT のもの (0.60 V) より 20%ほど高い値を示した。これは、アクセプターとして用いた **3** の高い LUMO 準位を反映している。また、一連の誘導体の LUMO 準位とデバイスの V<sub>oc</sub> には相関があり、フラーレンの σ 骨格の構造変換がデバイスの性能制御に有効であることを見出した。



#### (5) 二種類の異種原子を内包したフラーレンの発生

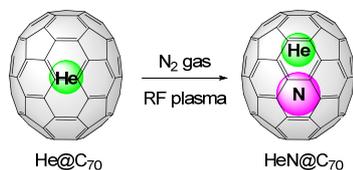
内包フラーレンの創製は、フラーレンの物性を内側から開拓する上で興味深いが、段階的に異種の原子や分子をフラーレン内部に導入することは困難である。我々は分子手術法と窒素プラズマ法の 2 つの内包フラーレンの生成法を組み合わせることで、フラーレンにヘリウム原子と窒素原子を段階的に内包させることに成功した。

開口 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% に向上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%) も達成した。

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<sub>70</sub> (HeN@C<sub>70</sub>) の発生を ESR スペクトルと MS スペクトルから確認した (Scheme 2)。同様の実験を He@C<sub>60</sub> に適用することにより、HeN@C<sub>60</sub> の発生も確認した。

**Scheme 2**



## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 全て査読有

- 1) Synthesis and Photovoltaic Properties of Bulky Acceptor Materials Based on the Dimerization of Fullerene C<sub>60</sub> 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
- 2) X-Ray Observation of a Helium Atom and Placing a Nitrogen Atom inside He@C<sub>60</sub> and He@C<sub>70</sub>, 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
- 3) 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
- 4) ENDOR Evidence of Electron-H<sub>2</sub> Interaction in a Fulleride Embedding H<sub>2</sub>, 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/ja305704n
- 5) A Single Molecule of Water Encapsulated in Fullerene C<sub>60</sub>, Kurotobi, K.; Murata, Y. *Science* **2011**, *333*, 613-616.  
DOI: 10.1126/science.1206376
- 6) Modification of  $\sigma$ -Framework of [60]Fullerene for Bulk-heterojunction Solar Cells, Murata, M.; Morinaka, Y.; Murata, Y.; Yoshikawa, O.; Sagawa, T.; Yoshikawa, S. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 7335-7337.  
DOI: 10.1039/C1CC12406D
- 7) A Photochemical On-Off Switch for Tuning the Equilibrium Mixture of H<sub>2</sub> Nuclear Spin Isomers as a Function of Temperature, Frunzi, M.; Jockusch, S.; Chen, J. Y.-C.; Calderon, R. K.; Lei, X.; Murata, Y.; Komatsu, K.; Guldi, D. M.; Lawler, R. G.; Turro, N. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14232-14235.  
DOI: 10.1021/ja206383n
- 8) 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. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4042-4043.  
DOI: 10.1021/ja910282p
- 9) The Spin Chemistry and Magnetic Resonance of H<sub>2</sub>@C<sub>60</sub>. From the Pauli Principle to Trapping a Long Lived Nuclear Excited Spin State Inside a Buckyball, Turro, N.; Chen, J. Y.-C.; Satori, E.; Ruzzi, M.; Marti, A.; Lawler, R.; Jockusch, S.; Lopez-Gejo, J.; Komatsu, K.; Murata, Y. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 335-345.  
DOI: 10.1021/ar900223d
- 10) Rotational Sublevels of an Ortho-Hydrogen Molecule Encapsulated in an Isotropic C<sub>60</sub> Cage, Kohama, Y.; Rachi, T.; Jing, J.; Li, Z.; Tang, J.; Kumashiro, R.; Izumisawa, S.; Kawaji, H.; Atake, T.; Sawa, H.; Murata, Y.; Komatsu, K.; Tanigaki, K. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *103*, 073001 (4 pages).  
DOI: 10.1103/PhysRevLett.103.073001
- 11) 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).  
DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.013001

12) Synthesis and Reaction of Fullerene C<sub>70</sub> Encapsulating Two Molecules of H<sub>2</sub>, Murata, M.; Maeda, S.; Morinaka, Y.; Murata, Y.; Komatsu, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15800-15801.

DOI: 10.1021/ja8076846

13) Encapsulation and Dynamic Behavior of Two H<sub>2</sub> Molecules in an Open-Cage C<sub>70</sub>, Murata, Y.; Maeda, S.; Murata, M.; Komatsu, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6702 - 6703.

DOI: 10.1021/ja801753m

(計 40 件)

[学会発表]

1) 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

2) フラーレンを用いた基礎科学、材料化学、村田靖次郎、岡山大学大学院自然科学研究科講演会、2012年9月25日、工学部1号館第2講義室、岡山大学

3) 水分子内包フラーレンの合成、村田靖次郎、熊本大学拠点形成 B「ソフト溶液プロセスをベースとした階層的ナノ組織集積材料の創成」特別講演会「ナノ構造制御された高次構造体の新展開」、熊本大学工学部、2012年1月27日

4) フラーレンの構造変換に関する研究、村田靖次郎、第22回基礎有機化学討論会、2011年9月21日-23日、つくば国際会議場

5) Organic Synthesis of Endohedral Fullerenes, Yasujiro Murata, Pacificchem 2010, Dec 15-20, 2010, Honolulu, Hawaii

6)  $\sigma$ -Framework Transformation of Fullerenes, Yasujiro Murata, Fullerene Silver Anniversary Symposium, Oct 4-10, 2010, Crete, Greece

(計 141 件)

[図書]

1) 分子内包フラーレンの $\pi$ 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 $\pi$ 電子系の科学」、化学同人、2013年3月30日発行、p70-76.

2) 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.

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

(計 3 件)

[産業財産権]

該当無し

[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

(2)研究分担者

該当無し

(3)連携研究者

村田理尚 (MURATA MICHIHISA)

京都大学・化学研究所・助教

研究者番号：30447932