

平成 30 年 6 月 25 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K13641

研究課題名(和文)究極の立体保護による高活性化学種の実現

研究課題名(英文)Creation of New Reactive Chemical Species by the Ultimate Steric Protection

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) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：高い化学反応性をもつ化合物は、周りを安定な壁で取り囲むことによって安定に単離でき、その性質を詳細に検討することが可能となる。本研究では、炭素原子が球状に結合して構成されるフラーレンの内部に小分子を導入する方法を開発し、内部に小分子を包接した開口フラーレンを合成してその性質を明らかにした。特に、酸素分子を内包させた開口フラーレンでは、分子錯体の常磁性が極低温下でも失われず、三重項状態が保たれることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：Reactive chemical species can be isolated by surrounded by stable walls from outside, thus allowing us to study their intrinsic chemical properties in detail. This project aims that novel synthetic method is developed to introduce small molecules to fullerenes, which are carbon cluster having empty space inside, and that their properties of thus obtained molecular complexes are revealed. In the case of the oxygen molecule, the molecular complex retains its paramagnetism even at low temperature owing to the triplet spin state.

研究分野：構造有機化学

キーワード：活性化学種 フラーレン 内包フラーレン 開口フラーレン 小分子 ラジカル 三重項

## 1. 研究開始当初の背景

非常に高い化学反応性をもつ高活性化学種は、新反応や新現象を引き起こす鍵となる重要な物質である。しかし、その高い反応性のため、その存在を確認し、構造や性質を調べることは極めて困難であり、低温でのスペクトル観測や捕捉剤との反応により得られる生成物分析が大きな役割を果たしている。特に、有機化学的な活性化学種において、共有結合を介してかさ高い置換基を導入することが出来る場合には、その分解反応を速度論的に抑制することで、安定に取り扱うことが可能になる場合がある (例えば、ゲルマノンの単離例: Tamao, K. et al., Nat. Chem. 2012, 4, 361.)。また、活性化学種をカプセル型の空間内部で発生させることによって、他の化学種との相互作用を抑制し、活性化学種の寿命を長くできる場合がある (例えば、分子コンテナ中でのベンザインの発生: Warmuth, R. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1997, 36, 1347.)。しかしいずれの場合でも、ある程度の空間が活性中心の近傍に残されているため、活性中心に対する他の化学種の攻撃が可能であり、分解反応を完全に抑制することは達成されていない。

一方、炭素原子が球状に結合した剛直な構造をもつフラレンは、その内部に外界から隔離された中空の空間を有しており、その体積は  $H_2$ ,  $H_2O$  等の小分子が内包されるのに適切な大きさである。もし、この空間に高活性化学種を閉じ込めることができれば、フラレンは究極の立体保護基として利用できるものと期待される。事実、非常に高活性な窒素原子でさえも、 $C_{60}$  内部では安定に存在することが知られている (Murphy, T. L. et al., Phys. Rev. Lett. 1996, 77, 1075.)。しかし、窒素原子を導入するためには、プラズマ条件下  $C_{60}$  を  $500-700\text{ }^\circ\text{C}$  に加熱する必要がある。また、その反応機構は明らかではなく、類似の手法が  $C_{60}$  への  $Li^+$  の挿入 (Aoyagi, S. et al., Nat. Chem. 2010, 2, 678.) に利用されているのみであり、内包可能な化学種は極めて限定されている。

## 2. 研究の目的

望みの内包フラレンを高効率で得るためには、有機反応の手法を用いてフラレンに開口部を設け、その開口部より小分子・原子を内部に導入し、その後開口部を修復するという最も明快かつ選択的な内包フラレン合成法の開発が望まれる。申請者らはフラレンの炭素骨格の変換反応を機軸とし、これまでにヘリウム原子や水素分子、水分子を内包したフラレンの合成法を開発してきた。しかし、 $N_2$  や  $CO_2$  等のさらに大きな分子を内包させるには、開口部のサイズを効果的に拡大する手法を開発することが重要である。本研究では、フラレン  $C_{60}$  の開口部を拡大する反応を開発し、 $H_2O$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$  分子を内部に導入するこ

とを目的に以下の検討をおこなった。

## 3. 研究の方法

外界からのアクセスを完全に遮断できる究極の立体保護基としてフラレン骨格を利用し、その内部に新規な高活性化学種を閉じ込め、通常の条件下で安定に取り扱い可能な物質として単離する。

## 4. 研究成果

理論計算による検討から、最近合成した開口  $C_{60}$  は窒素分子が容易に通過できる大きさの開口部をもつことが予想されたため、この内部への窒素分子の導入を検討した。まず原料に内包されている水分子を放出させるために開口体粉末を真空下、 $100\text{ }^\circ\text{C}$  で加熱した後、高圧の窒素ガスを室温で接触させた。次に、内包された小分子の放出を抑制するために、得られた粉末をオルトジクロロベンゼンに溶解させ、 $0\text{ }^\circ\text{C}$  で  $NaBH_4$  と反応させることで、4つのカルボニル基のうち1つを選択的にアルコールへと還元した。

HPLCを用いることにより、窒素内包体を単離精製することに成功した。同様の手法により、二酸化炭素内包体も合成・単離した。得られた窒素内包体および二酸化炭素内包体の単結晶をそれぞれ作製した。X線結晶構造解析の結果、窒素分子および二酸化炭素分子は誘導体の骨格中央に位置し、長軸を開口部に向けて静止していることが明らかとなった。

次に、酸素ガスを用いることにより、酸素分子を内包させた。得られた化合物を素早く  $NaBH_4$  と反応させることにより、開口部のカルボニル基の一つをアルコールへと変換させ、内包された酸素分子の放出を抑制することに成功した。このように合成された酸素分子内包開口体は、HPLCにより単離され、その物性評価をおこなった。 $^1H$  NMR および  $^{13}C$  NMR を測定した結果、水分子内包体のスペクトルと比較して、著しくブロードなシグナルを与えることがわかった。これは内包された酸素分子の常磁性に起因していると考えられる。また、ESR 測定の結果、内包された酸素分子の三重項間の遷移に由来するシグナルが明確に観測され、酸素分子内包体が基底三重項をもつことが示された。磁化率測定においては、反強磁性転移を伴わない常磁性の振る舞いが観測され、キュリー・ワイスの法則に従うことがわかった。これは、多孔質錯体 (PCP) およびカーボンナノチューブ (SWCNT) 中に内包された酸素分子が、分子間で反強磁性相互作用を示す結果とは明瞭に異なり、内包された酸素分子がフラレン骨格により効果的に隔離されていることを示している。さらに、酸素分子内包体は前述の PCP および SWCNTs と比較して、19倍以上の最大磁化率を示し、高いスピン密度を保持してい

ることがわかった。また、内包された酸素分子は溶液および固体状態において、特徴的な近赤外発光を示し、理論計算の結果と組み合わせることで、酸素分子の束縛された運動がその発光に關与していることが示された。

#### 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18件)

1. Trapping N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> on the Sub-Nano Scale in Confined Internal Spaces of Open-Cage C<sub>60</sub> Derivatives: Isolation and Structural Characterization of Host-Guest Complexes, Futagoishi, T.; Murata, M.; Wakamiya, A.; Murata, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015, 54, 14791-14794. DOI: 10.1002/anie.201507785
2. Synthesis of a Distinct Water Dimer inside Fullerene C<sub>70</sub>, Zhang, R.; Murata, M.; Aharen, T.; Wakamiya, A.; Shimoaka, T.; Hasegawa, T.; Murata, Y. *Nat. Chem.* 2016, 8, 435-441. DOI: 10.1038/NCHEM.2464
3. Synthesis and Properties of Endohedral Aza[60]fullerenes: H<sub>2</sub>@C<sub>59</sub>N and H<sub>2</sub>@C<sub>59</sub>N as Their Dimers and Monomers, Hashikawa, Y.; Murata, M.; Wakamiya, A.; Murata, Y. *J. Am. Chem. Soc.* 2016, 138, 4096-4104 DOI: 10.1021/jacs.5b12795
4. Regio-, Stereo-, and Atropselective Synthesis of C<sub>60</sub> Fullerene Bis(adduct)s by Supramolecular-Directed Functionalization, Bottari, G.; Trukhina, O.; Kahnt, A.; Frunzi, M.; Murata, Y.; Rodriguez-Fortea, A.; Poblet, J. M.; Guldi, D. M.; Torres, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016, 55, 11020-11025. DOI: 10.1002/anie.201602713
5. H<sub>2</sub>O Entrapped inside Fullerene Cages: Potential Probe for Evaluation of Bond Polarization, Hashikawa, Y.; Murata, M.; Wakamiya, A.; Murata, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016, 55, 13109-13113. DOI: 10.1002/anie.201607040
6. Co(I)-Mediated Removal of Addends on the C<sub>60</sub> Cage and Formation of Monovalent Cobalt Complex CpCo(CO)(2-C<sub>60</sub>), Hashikawa, Y.; Murata, M.; Wakamiya, A.; Murata, Y. *Org. Lett.* 2016, 18, 6348-6351. DOI: 10.1021/acs.orglett.6b03238
7. Unprecedented Photochemical Rearrangement of an Open-cage C<sub>60</sub> Derivative, Futagoishi, T.; Murata, M.; Wakamiya, A.; Murata, Y. *Chem. Commun.* 2017, 53, 1712-1714. DOI: 10.1039/c6cc10103h
8. Encapsulation and Dynamic Behavior of Methanol and Formaldehyde inside Open-cage C<sub>60</sub> Derivatives, Futagoishi, T.; Murata, M.; Wakamiya, A.; Murata, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017, 56, 2758-2762. DOI: 10.1002/anie.201611903
9. Structural Modification of Open-Cage Fullerene C<sub>60</sub> Derivatives Having a Small Molecule inside Their Cavities, Hashikawa, Y.; Murata, M.; Wakamiya, A.; Murata, Y. *Can. J. Chem.* 2017, 95, 320-328. DOI: 10.1139/cjc-2016-0465
10. Synthesis and Structure of an Open-cage Fullerene Derivative with a C<sub>690</sub> Framework, Zhang, R.; Murata, M.; Wakamiya, A.; Murata, Y. *Chem. Lett.* 2017, 46, 543-546. DOI: 10.1246/cl.161178
11. A Stable, Soluble, and Crystalline Supramolecular System with a Triplet Ground State, Futagoishi, T.; Aharen, T.; Kato, T.; Kato, A.; Ihara, T.; Tada, T.; Murata, M.; Wakamiya, A.; Kageyama, H.; Kanemitsu, Y.; Murata, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017, 56, 4261-4265. DOI: 10.1002/anie.201701212
12. Orientation of a Water Molecule: Effects on Electronic Nature of the C<sub>59</sub>N Cage, Hashikawa, Y.; Murata, M.; Wakamiya, A.; Murata, Y. *J. Org. Chem.* 2017, 82, 4465-4469. DOI: 10.1021/acs.joc.7b00453
13. Isolation of the Simplest Hydrated Acid, Zhang, R.; Murata, M.; Wakamiya, A.; Shimoaka, T.; Hasegawa, T.; Murata, Y. *Sci. Adv.* 2017, 3, e1602833 (6 pages). DOI: 10.1126/sciadv.1602833
14. Fullerene C<sub>70</sub> as a "Nano-flask" to Reveal Chemical Reactivity of a Nitrogen Atom, Morinaka, Y.; Zhang, R.; Sato, S.; Nikawa, H.; Kato, T.; Furukawa, K.; Yamada, M.; Maeda, Y.; Murata, M.; Wakamiya, A.; Nagase, S.; Akasaka, T.; Murata, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017, 56, 6488-6491. DOI: 10.1002/anie.201701158R1
15. Single Molecular Junction Study on H<sub>2</sub>O@C<sub>60</sub>: H<sub>2</sub>O is "Electrostatically Isolated" Kaneko, S.; Hashikawa, Y.; Fujii, S.; Murata, Y.; Kuguchi, M. *ChemPhysChem* 2017, 18, 1229-1233. DOI: 10.1002/cphc.201700173
16. Palladium-Catalyzed Cyclization: Regioselectivity and Structure of

- Arene-Fused C60 Derivatives, Hashikawa, Y.; Murata, M.; Wakamiya, A.; Murata, Y. J. Am. Chem. Soc. 2017, 139, 16350-16358. DOI: 10.1021/jacs.7b09459
17. High-Resolution Photoelectron Imaging of Cryogenically-Cooled C59N- and (C59N)22- Azafullerene Anions, Zhu, G.-Z.; Hashikawa, Y.; Liu, Y.; Zhang, Q.-F.; Cheung, L. F.; Murata, Y.; Wang, L. S. J. Phys. Chem. Lett. 2017, 8, 6220-6225. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.7b03091
  18. Facile Access to Azafullerenyl Cation C59N+ and Specific Interaction with Entrapped Molecules, Hashikawa, Y.; Murata, Y. J. Am. Chem. Soc. 2017, 139, 18468-18471. DOI: 10.1021/jacs.7b11322
- 〔学会発表〕(計 15 件)
1. 内包フラレーンの有機合成、村田靖次郎、第 256 回分子工学コロキウム、2015 年 6 月 19 日、京都大学桂キャンパス
  2. Open-Cage Fullerenes: Fascinating Host Molecules for Small Molecules and Rational Precursors for Endofullerenes and Heterofullerene, Yasujiro Murata, Tsukasa Futagoishi, Rui Zhang, Yoshifumi Hashikawa, Michihisa Murata, and Atsushi Wakamiya, 16th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, 5-10 July 2015, Madrid, Spain
  3. Open-cage Fullerenes toward Endofullerenes and Heterofullerenes, Yasujiro Murata, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2015), 15-20 Dec 2015, Honolulu, USA
  4. Organic Synthesis of Endohedral Fullerenes, Yasujiro Murata, The 70th Fujihara Seminar, 17-21 April, 2016, THE LUIGANS Spa & Resort, Fukuoka, Japan
  5. Organic Synthesis of Endohedral Fullerenes by Molecular Surgery, Yasujiro Murata, International Workshop on Fundamental and Applied Research of Novel Nanocarbon Derivatives; Toward Bottom-Up Approach to Nanotechnology Era, 17 May, 2016, Tohoku University, Sendai, Japan
  6. 分子手術による内包フラレーンの有機合成、村田靖次郎、第 65 回高分子討論会、2016 年 9 月 14 - 16 日、神奈川大学横浜キャンパス、横浜
  7. フラレーン：炭素だけで構成される最も美しい分子、村田靖次郎、第 23 回化学研究所公開講演会、2016 年 10 月 23 日、京都大学宇治キャンパス、宇治
  8. 小分子を内包したフラレーンの有機合、村田靖次郎、有機合成化学研究所第 31 回講演会、2016 年 11 月 22 日、京都大学桂キャンパス
  9. 分子手術による内包フラレーンの合成とそれらの性質、村田靖次郎、JEOL2016NMR ユーザーズミーティング、2016 年 11 月 30 日、千里ライフサイエンスセンター、豊中市、2016 年 12 月 8、9 日、東京大学武田先端知ビル 5 階、東京
  10. Organic Synthesis of Endohedral Fullerenes, Yasujiro Murata, Invited Lecture at Central South University, 2nd June 2017, Changsha, China
  11. Organic Synthesis of Endohedral Fullerenes by Molecular Surgery, Yasujiro Murata, International Symposium on Pure & Applied Chemistry 2017 (ISPAC 2017), 8-10th June 2017, Hotel Continental Saigon, Ho Chi Minh City, Vietnam
  12. Synthesis of Endofullerenes by Molecular Surgery, Yasujiro Murata, 2nd International Symposium on NanoCarbons - Fullerenes, Endofullerenes, Carbon Nanotubes, Graphene and Carbon Nanostructures, 24-26 June 2017, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, Hubei, China
  13. Synthesis and Properties of Endohedral C70 Co-Encapsulating HF and H2O Molecules, Yasujiro Murata, Rui Zhang, Michihisa Murata, Atsushi Wakamiya, 17th International Symposium on Novel Aromatics (ISNA 2017), 23-28 July 2017, Stony Brook University, Stony Brook, New York, USA
  14. Synthesis of Doubly-Encapsulating Endohedral C70, Yasujiro Murata, 第 53 回フラレーン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム、2017 年 9 月 13 - 15 日、京都大学宇治おうばくプラザ、京都
  15. ナノサイズのフラスコを創ってみよう!、村田靖次郎、第 91 回京都大学丸の内セミナー、2018 年 2 月 2 日、京都大学丸の内オフィス、東京
- 〔図書〕(計 1 件)
1. Open-Cage Fullerene Derivatives: Synthesis, Reactions, and Encapsulation of a Small Molecule, Murata, Y. Chemical Science of

pi-Electron Systems; Akasaka, T.,  
Osuka, A., Fukuzumi, S., Kandori, K.,  
Aso, Y. Eds. Springer, Japan, 2015; pp  
117-131. DOI:  
10.1007/978-4-431-55357-1\_8

〔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：4 0 3 1 4 2 7 3

(2)研究分担者

該当無し

(3)連携研究者

該当無し

(4)研究協力者

二子石師 (Tsukasa Futagoishi)、張銳  
(Rui Zhang)、橋川祥史 (Yoshifumi  
Hashikawa) (全て大学院生)