

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 26 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550178

研究課題名(和文)カーボンナノキャビティを反応場とする物質変換プロセスの開拓

研究課題名(英文)Chemical transformations promoted by carbon-based nanocavity materials

研究代表者

岩松 将一 (Iwamatsu, Sho-ichi)

名古屋大学・環境学研究科・准教授

研究者番号：60345866

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：球状ナノカーボン・フラーレンに精密有機合成を施すことで得られるキャビティ分子をリアクター、もしくは触媒とする物質変換プロセスの開発を目指して研究を実施した。キャビティ分子内部の小分子活性化と物質変換を第一の研究目的とした。キャビティ分子の特異的反応性を利用した物質変換開拓を第二の研究目的とした。後者について、ベンジルアミン類の酸化的二量化によるイミン形成反応が進行することを見出した。

研究成果の概要(英文)：This research aims to develop novel chemical transformations promoted by carbon-based nano cavity materials which are prepared by multiple cage scission -reactions of [60]fullerene. We have focused on (1) activations and chemical transformations of the trapped molecules inside nano cavities and (2) chemical transformations based on the unusual reactivity characteristic of nano cavity materials, especially around the opening moieties (orifices). In respect to the latter, oxidative dimerization reactions of benzylamines proceed in the presence of catalytic amount of a cavity material and the corresponding imines are obtained in good yields.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・環境関連化学

キーワード：物質変換触媒 ナノカーボン ホスト材料

## 1. 研究開始当初の背景

フラーレン(球状ナノカーボン)の炭素-炭素結合を切断することにより得られる開口型のフラーレン化学修飾体は、開口部を通じて内部に化学種を封入することが可能である。このため、望みの分子内包フラーレンを効率的に合成するための鍵中間体として注目されている物質群である。実際に、空のフラーレン  $C_{60}$  を出発原料とした水素内包フラーレン ( $H_2@C_{60}$ )、ならびに水内包フラーレン ( $H_2O@C_{60}$ ) の化学合成が京都大学の研究グループにより達成されており(村田・小松ら、*Science* **2005**, *307*, 238、同 **2011**, *333*, 613)、物性研究をはじめとする各方面で大きな研究の進展をもたらすとともに、内包化学種の拡張など、今後の展開にも高い期待が寄せられている。

分子内包フラーレンの化学合成、量産実現に対する期待の表れか、一方で、鍵中間体としての位置づけにある開口型のフラーレン化学修飾体そのものに焦点をあてた研究は、有機太陽電池材料への応用など限られた例にとどまっている。可逆的な分子吸蔵・排出特性、可視光域の光吸収特性、開口部近傍の特異的反応性は、フラーレンにはない開口型誘導体特有の性質であるが、これらの活用といった面では未検討の部分が多い。あわせて国内で量産プロセスが稼働するフラーレンは現在その用途開拓が急務である。このような背景から、以下の研究を計画・実施した。

## 2. 研究の目的

本研究では、フラーレンに精密有機合成を施すことで得られる開口型化学修飾体、ナノカーボンを構造基盤とするキャビティ分子をリアクター、あるいは触媒とする物質変換プロセスの開発を計画した。

フラーレン  $C_{60}$  を原材料とするキャビティ分子の内部空孔のサイズは直径 0.35 nm である。このような極小ナノ空間に孤立する小分子、例えば水素結合を失った単一水分子などは、バルクの会合状態とは異なる反応性を示すことが期待される。そこで、キャビティ分子をリアクターとした小分子活性化と物質変換反応への応用を第一の研究目的とした。次に、キャビティ分子の開口部近傍では、一般的な有機化学や既知のフラーレン化学では予見困難な反応・構造変換が進行することが、一連の研究で明らかとなっている。この開口部近傍の特異的反応性を利用した物質変換反応を開発することを第二の研究目的とした。さらに、キャビティ分子に特徴的な可視光域の強い吸収特性を利用した光エネルギーの活用、ナノカーボン類の乏しい溶解性能を逆手にとった反応後の分離除去を組み入れることにより、物質合成時の負荷軽減を志向した物質変換プロセスとして確立することを目指した。

## 3. 研究の方法

研究グループでは、フラーレンの高度官能基化、開口型化学修飾体のライブラリー構築に関する継続的な研究により、既に 12、16、20 員環の開口部を有するキャビティ分子を開発している。このうち、16 員環をもつ化合物は水素、20 員環をもつ化合物は水、一酸化炭素、アンモニアなどの小分子、アルゴンなどの希ガスを包接することが可能である。これらのキャビティ分子の分子吸蔵・排出特性、ならびに開口部近傍の特異的反応性に着目して、以下の実験検討を行った。

第一の研究目的であるキャビティ分子をリアクターとした小分子活性化については、特に水を包接したキャビティ分子に焦点をあて、酸・塩基・添加剤の添加、光照射など、水の分解を指向した実験検討を行った。

第二の研究目的であるキャビティ分子の開口部近傍の特異的反応性を利用した物質変換反応については、キャビティ分子開発時の経緯から、窒素系反応試剤を基質とする物質変換反応を中心に実験検討を行った。

## 4. 研究成果

## (1) キャビティ分子をリアクターとする小分子活性化

第一の研究目的であるキャビティ分子をリアクターとした小分子活性化については、水を包接したキャビティ分子を用いて酸、塩基、過酸化水素の添加、水素・一酸化炭素の混合ガス加圧、光照射を初期実験として実施した。しかしながら、いずれも期待した内部化学種の変化・反応は確認できなかった。実験結果の概略を以下にまとめる。

内部化学種のイオン化は、包接状態での安定性(キャビティ分子との相互作用)、ひいては反応性に大きな変化をもたらすものと推察される。この仮説のもと、まず水を包接したキャビティ分子に対して酸、塩基を添加し、オキソニウムイオン、水酸化物イオンへの変化が観測できるか、実験を行った。トリフルオロ酢酸など、酸を添加した実験では、キャビティ分子のエステル部位が無水物へ構造変化したと推測される化合物が生成するとともに、内部包接水に特徴的なシグナルは消失した。関連の研究で、水の包接率は溶媒等の外部環境因子に強く依存することが明らかとなっている。このことから、上記シグナルの消失は、新たな化学種の生成を示すものではなく、水分子の排出が起こったものと推測するのが妥当であると結論した。一方、水酸化テトラブチルアンモニウムなど塩基の添加実験においては、開口部のメチレン水素引き抜きが進行したものと推測される溶液色の変化が直ちに観測されたが、解析困難な混合物であり、内部化学種に関する有益な情報は得られなかった。本研究で使用したキャビティ分子は、トルエン等の芳香族溶媒、クロロホルム等のハロゲン系溶媒に

可溶、水・アルコールをはじめとする極性溶媒には不溶であるが、内部にイオン種を包接した場合、安定性ととも溶解性も大きく変化することが想定される。溶媒等の精緻な条件探索が必要であり、今後も検討を継続する予定である。

この他、内包水分子との交換・分解を期待した過酸化水素水の添加実験では、光照射をあわせた検討を行ったが、キャビティ分子、包接水ともに変化が認められなかった。相関移動触媒が必要であるが、過酸化水素はポリ水酸化フラーレン合成の反応剤である。キャビティ分子にも変化が認められなかったことから、分子種のサイズ・包接安定化以外に二層系溶媒の混和など、実験条件面での問題を解決できていない可能性もある。二分子包接と反応を期待した水素・一酸化炭素混合ガスの加圧実験においても、新たな内部包接化学種の生成は認められなかった。

以上、いずれも細部の条件検討が十分とは言えず、今後確認が必要な点も多々あるが、大規模な改良が必要であり、実施期間を考慮の上、第二の研究目的に移行した。

## (2) キャビティ分子の特異的反応性を利用した物質変換反応

第二の研究目的である、キャビティ分子開口部近傍の特異的反応性を利用した物質変換反応については、方法の項で述べた通り開発時の経緯からアミン類の物質変換を中心に実験を行った。その結果、キャビティ分子がベンジルアミン類の酸化的二量化反応の触媒として機能することを発見した。

例として、重ベンゼン中、触媒量 (2 mol%) の 12 員環を有するキャビティ分子存在下、4-メトキシベンジルアミンを 60 °C で 48 h 加熱した結果、酸化的二量化反応の生成物であるイミンが NMR 収率 73% で得られた。本反応は室温でも進行するが、非常に遅い。また、上記空気下で実施した実験と比較して、アルゴン雰囲気下では顕著な反応速度、収率の低下が観測された。関連の実験において、キャビティ分子に付加したアミンの光照射による脱離が確認されていること、加えて既報触媒系と比較して活性が十分でないことから (例えば、小林ら *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13970, Sadow ら *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8607, Narender ら *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 3821)、光照射ならびに暗所での比較実験を実施したが、反応速度・収率に差異は認められなかった。

ベンジルアミン上の置換基効果について、4-メトキシベンジルアミンの他に、ベンジルアミン、4-フルオロベンジルアミンを用いて同条件下比較実験を行ったが、反応速度・収率に有意な差は認められなかった。反応は一級のベンジルアミンに特徴的であり、脂肪族アミンであるブチルアミンは、解析困難な複雑な生成物を与えた。また、上記既報触媒系では進行する、二級アミンのジベンジル

アミンのイミンへの変換反応は進行しなかった。

キャビティ分子の構造と触媒活性の相関については、活性の高い順にキャビティ開口部: 12 員環 ~ 16 員環 > 20 員環 >> C<sub>60</sub> となった。また、12 員環を有するキャビティ分子を触媒として用いた反応において、反応開始直後にキャビティ分子開口部の構造変化が <sup>1</sup>H NMR スペクトルで観測された。このことから、主たる活性点は開口部、もしくはその近傍と推察される。しかしながら、C<sub>60</sub> でも低収率ながら反応が進行すること、反応基質がベンジルアミンに限られることは説明困難であり、反応機構について引き続き検討中である。

反応後の分離精製について、キャビティ分子はアルコール・エーテル類の溶媒に対して不溶である。触媒活性に現状問題があることから、除去率の定量的な評価は未実施であるが、反応溶媒である (重) ベンゼンもしくはトルエンを留去し、アルコールもしくはエーテルの懸濁液とした後、ろか、もしくは遠心分離を行うことにより生成物とキャビティ分子由来の化合物が分離可能であることを確認した。

この他、キャビティ分子合成においてフェニレンジアミンによる特徴的な炭素-炭素結合切断反応が見いだされていること、ならびに同反応の中間生成物が不安定で光照射により原料へ戻ることから、アミノフェノールを用いたアルキンのヒドロアミノ化反応に類する化学変換が可能ではないかと考え、窒素系反応剤としてフェニレンジアミン、トルイジン、アルキンとしてフェニルアセチレン、プロパルギル酸エチルを基質とした反応を検討したが、付加の進行を示す結果は得られなかった。また、不安定中間生成物の捕捉による初期構造 (触媒) 再生を作業仮説としたベンズアルデヒド、ホルムアルデヒド等価体などカルボニル化合物との反応、Hantzsch エステルに着想を得たプテリジン誘導体の部分水素化について実験を行ったが、いずれも目的の反応は進行しなかった。

## (3) その他

本研究でリアクター・触媒としての応用を目指したキャビティ分子は、複数のエステル置換基を有している。このため、他のフラーレン誘導体、ナノカーボン類と比較して溶解性に優れる利点を有している。しかしながら、反面、同置換基の存在がしばしば反応基質・試剤選定時の制約要因となっている。また、化学量論量のパラジウムを用いて同部位を導入していることもスケールアップの問題となっている。これらの問題の解決を目的としてシクロペンタジエノン類の脱一酸化炭素を伴う Diels-Alder 反応による同骨格合成を並行して検討した。目的とする反応の進行はこれまでのところ認められていないものの、基質として用いたフェニシクロンと

酸素の付加反応、続く脱一酸化炭素反応により 9,10-ジベンゾイルフェナントレンが速やかに生成することを確認した。加熱条件による同反応は既報であり、三重項酸素の関与が示唆されているが (Marchand ら, *ARKIVOC* **2003** (iii) 8)、フラーレンは一重項酸素酸化反応の優れた光増感剤として知られている。反応機構の解明とともに一般性の確認、さらに有用化合物合成への応用を目指した検討を継続中である。

(3) 連携研究者 ( )  
研究者番号 :

#### 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 0 件)

[学会発表] (計 0 件)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類 :

番号 :

出願年月日 :

国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類 :

番号 :

取得年月日 :

国内外の別 :

[その他]

研究代表者ホームページ:

<http://www.info.human.nagoya-u.ac.jp/~iwmt/index.htm>

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

岩松将一

(名古屋大学・環境学研究科・准教授)

研究者番号 : 60345866

(2) 研究分担者

( )

研究者番号 :