

令和元年6月21日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05655

研究課題名(和文) ナノサイズ反応容器・内包フラーレン内での化学反応追跡

研究課題名(英文) Investigation of chemical reaction within the nano-scale flask of endo-fullerene

研究代表者

加藤 立久 (Kato, Tatsuhisa)

京都大学・国際高等教育院・教授

研究者番号：80175702

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)： 外科手術的有機化学合成法で酸素分子O<sub>2</sub>とNOラジカルがフラーレンケージC<sub>60</sub>に内包された分子(O<sub>2</sub>@openC<sub>60</sub>, NO@openC<sub>60</sub>)を得て、フラーレンC<sub>60</sub>をナノサイズ反応容器と見なし、酸素分子O<sub>2</sub>と一酸化窒素ラジカルNOが容器内にあるときに受ける反応容器からの影響を明らかにした。電子スピン共鳴測定法を主に用い、常磁性分子であるO<sub>2</sub>とNOが反応容器フラーレンケージに包摂される効果を明らかにした。それらの基底電子波動関数はフラーレンケージの摂動を受け、等核二原子分子としての軸対称性を失った。また、フラーレンケージには、O<sub>2</sub>同士またはNO同士の磁気的分子間相互作用を遮断する効果がある。

研究成果の学術的意義や社会的意義

外科手術的有機化学合成法で酸素分子O<sub>2</sub>とNOラジカルがフラーレンケージC<sub>60</sub>に内包された分子(O<sub>2</sub>@openC<sub>60</sub>, NO@openC<sub>60</sub>)は、フラーレンC<sub>60</sub>をナノサイズ反応容器と見なすことが可能であり、凝集状態であっても孤立した分子の特性を保存することが確かめられた。このことで、フラーレンケージは反応容器として、ナノサイズ化学反応追跡のための反応場となり得ることを示せた。

研究成果の概要(英文)： O<sub>2</sub>@openC<sub>60</sub> and NO@openC<sub>60</sub>, which were synthesized by an organic surgery chemistry, could be used for the investigation of chemical reaction within the nano-scale flask of endo-fullerene. The interaction between O<sub>2</sub> (NO) and fullerene cage was clarified by electron spin resonance measurements. The fullerene cage gave certain disturbance toward the ground electronic wave function of endo-O<sub>2</sub>, or NO, resulting in the vanishing of the axial symmetry of homo-diatom molecule. In addition to the disturbance, the fullerene cage gave some shielding effect which prevents neighboring molecules from the inter-molecular interaction, then the isolated-molecule properties were kept even in the condensed phase.

研究分野：物理化学

キーワード： 内包フラーレン 電子スピン共鳴測定 SQUID測定 酸素基底三重項状態 一酸化窒素ラジカル 電子スピンエコー磁場掃引スペクトル 電子スピンエコー信号減衰変調スペクトル 二次元HYSCOREスペクトル

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

## 1. 研究開始当初の背景

一酸化窒素 NO ラジカルは $\pi$ 軌道上に不対電子を有するため、基底電子状態はスピン軌道相互作用のため分裂し、基底状態が $^2\pi_{1/2}$ 、励起状態が $^2\pi_{3/2}$ (温度にして 174K だけ高いエネルギー位置にある)となる。この電子軌道角運動量が原因で、気体状態では電子スピン共鳴測定法 (ESR 測定法) が困難だった。一方、 $O_2$  分子は常磁性気体分子として、気体における ESR 測定の典型例であるが、その凝集系における SQUID 測定例はなかった。

## 2. 研究の目的

今回の研究では、フラーレン  $C_{60}$  をナノサイズ反応容器と見なし、酸素分子  $O_2$  と一酸化窒素ラジカル NO が容器内にあるときに受ける反応容器からの影響を明らかにした。 $O_2$  と NO は共に基底電子状態で不対電子を持ち常磁性分子であるので、分子磁性の測定手段である ESR 測定法を用い、 $O_2$  に対しては SQUID 測定も行った。

## 3. 研究の方法

分散した固体状態にある NO や  $O_2$  について観測された報告例は少ないが、共同研究者(京大化研・村田研)らによる分子手術的有機合成法を用いて、ケージを開口させた open $C_{60}$  に高圧下で NO と  $O_2$  を open $C_{60}$  に押し込み、開口部の還元反応による OH 基の鍵で内包気体を閉じ込めることに成功した。電子スピン共鳴(ESR)測定により open $C_{60}$  に内包された NO や  $O_2$  の分子常磁性を明らかにした。低温マトリックス単離法や固体表面吸着法でのみ ESR 信号が報告されてきたが、今回外科手術的有機化学合成手法による、極低温(80K 以下)で CW-ESR スペクトルが確認され、室温付近で明瞭な  $^1H$ -NMR 信号を得ることに成功した。 $^1H$ -NMR 信号は低温側で線幅が広がり、相補的に高温側で CW-ESR スペクトル信号が消失した。

## 4. 研究成果

$O_2@openC_{60}$  と  $NO@openC_{60}$  の電子スピン共鳴(ESR)測定成果をそれぞれ記述する。

### (1) $O_2@openC_{60}$ の電子スピン共鳴(ESR)測定

分散した固体状態にある  $O_2$  について観測された報告例は少ないが、共同研究者(京大化研・村田研)らによる分子手術的有機合成法を用いて、ケージを開口させた open $C_{60}$  に高圧下で  $O_2$  を open $C_{60}$  に押し込み、開口部の還元反応による OH 基の鍵で  $O_2$  を閉じ込めることに成功した。電子スピン共鳴(ESR)測定により open $C_{60}$  に内包された  $O_2$  が、基底スピン三重項状態を保存してことを確認した。また単結晶 X 線回折測定により、 $O_2$  は open $C_{60}$  ケージの中央に内包され、最近接  $O_2$  分子間距離が 9.7 Å 以上あることが分かった。(図 1.1, 1.2 参照) つまり、 $O_2$  同士は十分に離れており、磁氣的分子間相互作用は小さいと考えられる。

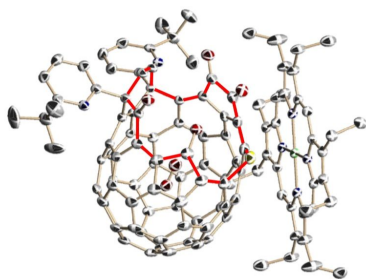


図 1.1  $NiOEP$  と  $O_2@openC_{60}$  の共結晶  $O_2@openC_{60} \cdot (NiOEP)_{0.5} \cdot (C_6H_6)_2$  の構造

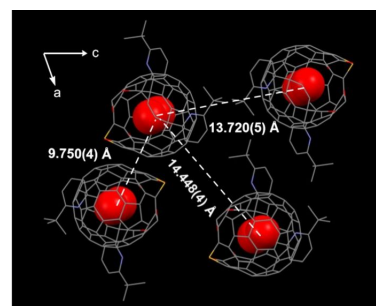


図 1.2  $O_2@openC_{60} \cdot (C_6H_6)_3$  中に内包された  $O_2$  分子同士の距離

また  $^1\text{H-NMR}$  測定では,  $\text{O}_2$  を閉じ込めるための鍵である OH 基のプロトン信号が消失し, SQUID 測定より  $\text{O}_2@\text{openC}_{60}$  がキュリー常磁性を示すことが分かった (図 2.1, 2.2 参照)

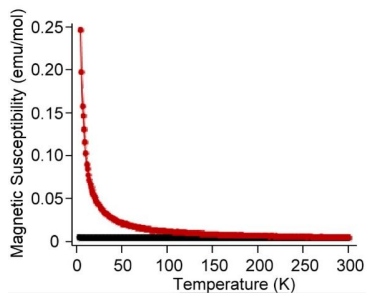


図 2.1  $\text{O}_2@\text{openC}_{60}$  の磁化率・温度の関係  
(赤線は  $\text{O}_2@\text{openC}_{60}$ , 黒線は  $\text{H}_2\text{O}@\text{openC}_{60}$  と  
フラレン 2 の混合物)

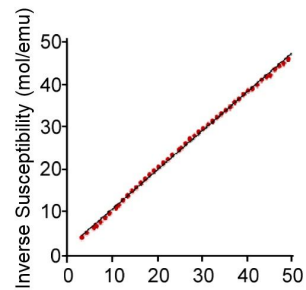


図 2.2  $\text{O}_2@\text{openC}_{60}$  の磁化率逆数・温度 T の  
関係 (赤点は観測された磁化率の逆数, 黒線  
は Curie-Weiss の法則にしたがった近似直  
線)

W-band 測定(95 GHz)を行い, 予測通り共鳴磁場 600mT で許容遷移が観測された (図 3.1, 3.2, 3.3 参照)

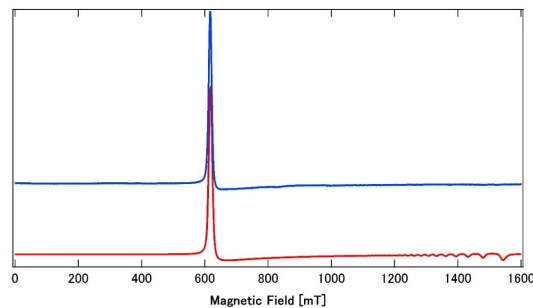


図 3.1  $\text{O}_2@\text{openC}_{60}$  の W-band スペクトル  
(青線:観測データ, 赤線:シミュレーション)

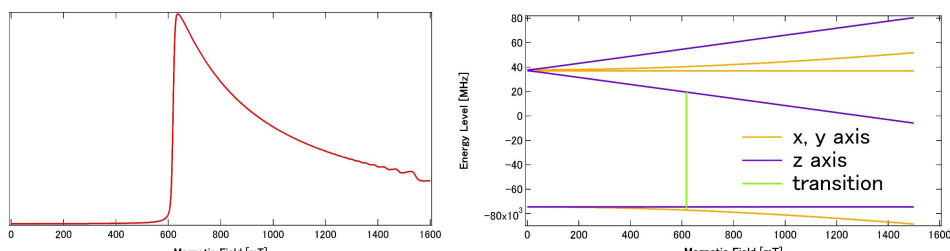


図 3.2  $\text{O}_2@\text{openC}_{60}$  の積分表示 W-band スペクトル (左図) とエネルギー準位と対応する共鳴遷移 (右図)

一方 X-band(9 GHz)測定では, 共鳴磁場 1200mT に禁制遷移が観測された (図 4.1, 4.2, 4.3 参照) これも, シミュレーションから期待される結果であった.

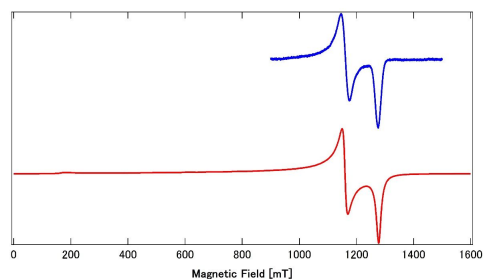


図 4.1 O<sub>2</sub>@openC<sub>60</sub> の X-band スペクトル  
(青線:観測データ, 赤線:シミュレーション)

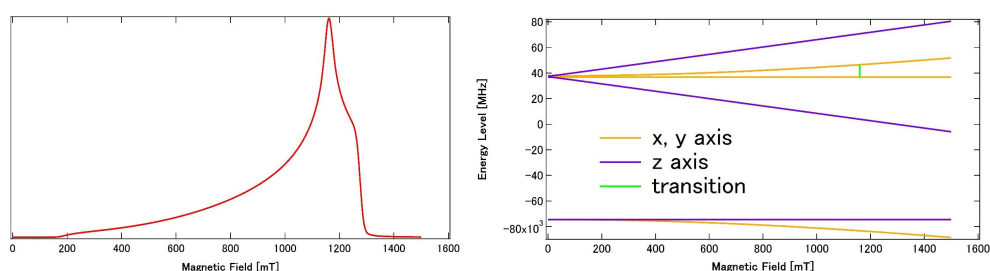


図 4.2 O<sub>2</sub>@openC<sub>60</sub> の積分表示 X-band スペクトル (左図) とエネルギー準位と対応する共鳴遷移 (右図)

O<sub>2</sub>@openC<sub>60</sub> 中に内包される酸素の基底スピン三重項状態が持つ特筆すべき特徴として、微細構造定数 D 値の減少と E 値の出現が挙げられる。前者は内包された O<sub>2</sub> が分子内制限振動運動することに由来し、振動運動による平均化で本来の D 値よりも小さくなる。後者は O<sub>2</sub> と openC<sub>60</sub> との相互作用により、対称性が低下したことに由来する。すなわち O<sub>2</sub> を閉じ込めるための鍵であった OH 基との相互作用により軸対称性を失い、E 値が出現したと考えられる。

## (2) NO@openC<sub>60</sub> の電子スピン共鳴(ESR)測定

一酸化窒素 NO ラジカルはπ軌道に不対電子を有するため、基底電子状態はスピン軌道相互作用のため分裂し、基底状態が  $^2\pi_{1/2}$ 、励起状態が  $^2\pi_{3/2}$  (温度にして 174K だけ高いエネルギー位置にある) となる。この電子軌道角運動量が原因で、気体状態では ESR 信号測定が困難である。一方、外科手術的有機化学合成法で NO ラジカルをフラーレンケージ内に閉じ込めた NO@openC<sub>60</sub> においては、<sup>1</sup>H-NMR 信号と ESR 信号が得られた。(Angew. Chem. Int. Ed. 2018, vol.57, DOI: 10.1002/anie.201807823) <sup>1</sup>H-NMR 信号も CW-ESR 信号も特徴的な測定温度依存性を示した。(図 5.1 参照)

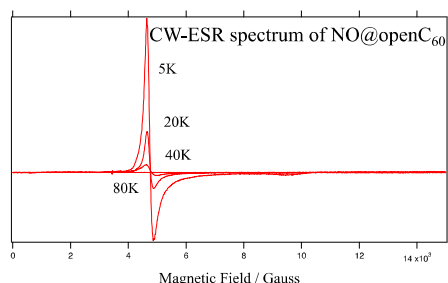


図 5.1 NO@openC<sub>60</sub> の CW-ESR スペクトル

そこで、パルス ESR 測定を行い電子スピン緩和過程を追跡し、分子常磁性の特殊性を明らかにした。低温マトリックス単離法や固体表面吸着法でのみ ESR 信号が報告されてきたが、今回外科手術的有機化学合成手法による NO@openC<sub>60</sub> でも、極低温(80K 以下)で CW-ESR スペクトルが確認され、室温付近で明瞭な <sup>1</sup>H-NMR 信号を得ることに成功した。<sup>1</sup>H-NMR 信号は低温側で線幅が広がり、相補的に高温側で CW-ESR スペクトル信号が消失した。パルス ESR 測定によ

る電子スピンエコー磁場掃引(ESEFS)スペクトルも,同様な温度変化を示し 40K 以上で電子スピンエコー信号が消失した.(図 5.2 参照) ESEFS スペクトルの共鳴磁場における電子スピンエコー信号減衰変調(ESEEM)スペクトルに,鋭い  $^{13}\text{C}$  と  $^1\text{H}$  の核スピン Zeeman 周波数が観測され(図 5.3 参照),二次元 HYSCORE スペクトルにも対応する対角ピークが観測された.以上の結果から,極低温領域では,電子スピン緩和時間  $T_1, T_2$  は共に数百マイクロ秒から 1 ミリ秒と十分に長く,温度が 40K を超えると数ナノ秒以下まで急激に減少していることが確かめられた.その結果,極低温で  $^{13}\text{C}$  と  $^1\text{H}$  の核スピン Zeeman 周波数に加えて  $^{14}\text{N}$  核スピンとの超微細相互作用(HFC)に由来するパルス ENDOR 信号が得られた.

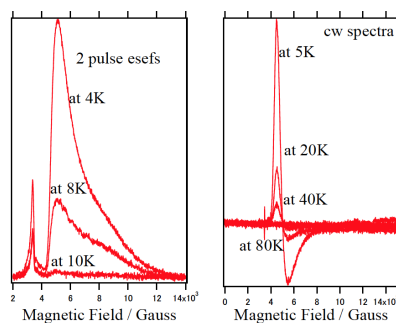


図 5.2 NO@openC<sub>60</sub> の 5K での ESEFS スペクトル.

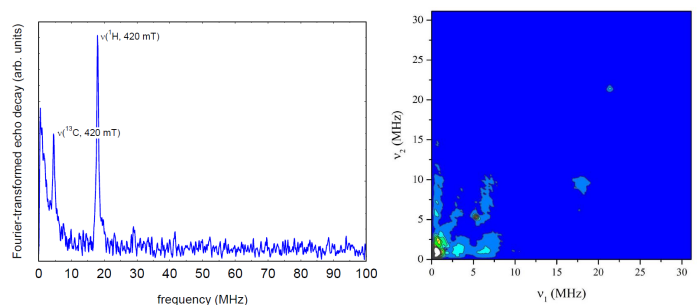


図 5.3 NO@openC<sub>60</sub> の ESEEM (左図), 二次元 HYSCORE スペクトル (右図), 測定温度は共に 5K.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

S. Hasegawa, Y. Hashikawa, T. Kato, and Y. Murata, “Construction of a Metal-Free Electron Spin System by Encapsulation of an NO Molecule Inside an Open-Cage Fullerene C<sub>60</sub> Derivative”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 57, 12804-12808(2018). DOI: 10.1002/anie.201807823.

〔学会発表〕(計 0 件)

〔図書〕(計 0 件)

〔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

## 6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名: 加藤立久

ローマ字氏名: Tatsuhsa Kato

所属研究機関名: 京都大学

部局名：国際高等教育院

職名：教授

研究者番号（8桁）：80175702

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。