

平成 21年 5月 3日現在

研究種目：特定領域研究
 研究期間：2007年～2008年
 課題番号：19020067
 研究課題名（和文） 分子手術法による新規内包フラーレン類の有機合成
 研究課題名（英文） Organic Synthesis of Novel Endohedral Fullerenes by the Method of Molecular Surgery
 研究代表者
 （福井工業大学・工学部・教授） 小松 紘一
 研究者番号：70026243

研究成果の概要： 炭素原子のみからなる球状の分子であるフラーレンの内部空間に小原子や分子を入れた「内包フラーレン」を、従来用いられてきた効率の低い物理的手段ではなく、「分子手術法」とよぶ有機化学的手法によって合成した。すなわち、フラーレン分子 C60 および C70 について、有機化学反応によってまず骨格に開口部を設け、それを適当なサイズに拡大した後に、ヘリウム、水素、重水素などを内部に入れ、最後に開口部を閉じることによって、これらの化学種を含んだ内包フラーレンを合成することに初めて成功した。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,500,000	0	1,500,000
2008年度	1,500,000	0	1,500,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,000,000	0	3,000,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：合成有機化学

1. 研究開始当初の背景

炭素原子のみからなる球状の 共役分子であるフラーレンについて、その炭素骨格外側の構造修飾および物性については多くの研究がなされてきた。しかしこれに対して、骨格内部に小原子や分子を含んだ「内包」フラーレンについては、新規な電子的性質とそれに基づいたナノサイエンスへの応用の可能性が大いに期待されるのにもかかわらず、その製造法が制御困難なアーク放電などの物理的手法に頼っていたためミリグラム単

位でしか製造されず、その化学や物理は十分に解明されていなかった。このため「内包」フラーレンを確実に製造・合成する技術の開発が強く求められていた。

2. 研究の目的

本研究では、上記に述べたように、従来法では製造困難な「内包フラーレン」を、これまでとは全く異なる有機合成手法を用いて効率良く、ミリグラムよりも大きなスケールで合成・製造し、その物性を明らかにするこ

とを目的としている。

3. 研究の方法

「内包フラーレン」を有機合成化学的に合成・製造する手法として、「分子手術法」とよぶ方法を着想し開発した。すなわち、(1) フラーレン C₆₀ と 1,2,4-トリアジン誘導体との液相熱反応を用いて、これらの間の電子環化反応を利用して、C₆₀ 表面に 8 員環の開口部をもつ C₆₀ 誘導体を収率 85% で合成した。(2) 次いで、光照射下における酸素酸化により開口部の二重結合を切断することによってこれを 12 員環に拡大し、さらにこの開口フラーレンをテトラキスジメチルアミノエチレンで活性化して単体硫黄を作用させて硫黄を開口部に挿入して 13 員環とした。(3) 続いて、この開口フラーレンに高圧水素を作用させることによって水素分子を 100% 収率で開口部から内部に導入した。(4) 最後に、水素を内部に保持したまま、脱硫黄反応、McMurry カップリングによる開口部の縮小、そして、熱反応によって開口部を完全に閉鎖することによって、水素分子を内包したフラーレンを合成する方法に成功した。この方法は、最初の 1,2,4-トリアジンに代わってピリダジン誘導体を用いることにより、フラーレン C₇₀ にも適用が可能である。

また、13 員環の開口部をもつフラーレンは水素分子を 100% 内包する。すなわち全ての分子に水素が内包され、さらに、160 以上に加熱すると、内部水素は徐々に放出されることから、この開口フラーレンは水素分子のナノコンテナあるいは水素吸蔵物質とみられることもできる。

4. 研究成果

上述の方法によって、これまでに世界でも例の無い、水素分子を内包したフラーレン H₂@C₆₀ を 0.1-0.2 グラムのスケールで得ることに初めて成功した。これは、水素の単分子を外界から遮断した条件で取り出した初めての例であり、この水素分子のもつ物性について、米国コロンビア大学、英国サウザンプトン大学など著名な大学との共同研究に発展している。

また、より内部空間の大きなフラーレン C₇₀ を用いた場合には、水素分子 1 個のみならず 2 個を内包した物質も得られた。特に開口 C₇₀ においては、2 個の水素分子は極めて速い速度で互いに位置交換を起こしていることを NMR 法により確認し活性化パラメーターを決定した。

さらに、上述の手法を用いることにより、重水素を含んだ内包フラーレンおよびヘリウム原子を含んだ内包フラーレンをも合成した。これらの内包物質とフラーレン骨格との相互作用、さらにはフラーレン骨格の電

子を通じての外部との相互作用についても明らかにした。

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 14 件)

(1) Synthesis and Reaction of Fullerene C₇₀ Encapsulating Two Molecules of H₂. M. Murata, S. Maeda, Y. Morinaka, Y. Murata, and K. Komatsu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 15800-15801 (査読有)。

(2) Demonstration of a Chemical Transformation Inside a Fullerene. The Reversible Conversion of the Allotropes of H₂@C₆₀. N. J. Turro, A. A. Martí, J. Y.-C. Chen, S. Jockusch, R. G. Lawler, M. Ruzzi, E. Sartori, S.-C. Chuang, K. Komatsu and Y. Murata, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 10506-10507 (査読有)。

(3) NMR Studies on Monofunctionalized Fullerenyl Cation and Anion Encapsulating a H₂ Molecule. M. Murata, Y. Ochi, T. Kitagawa, K. Komatsu, and Y. Murata, *Chem. Asian J.*, **2008**, *3*, 1336-1342 (査読有)。

(4) Encapsulation and Dynamic Behavior of Two H₂ Molecules in an Open-Cage C₇₀. Y. Murata, S. Maeda, M. Murata, and K. Komatsu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 6702-6703 (査読有)。

(5) Paramagnet Enhanced Nuclear Relaxation of H₂ in Organic Solvents and in H₂@C₆₀. E. Sartori, M. Ruzzi, N. J. Turro, K. Komatsu, Y. Murata, R. G. Lawler, and A. L. Buchachenko, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 2221-2225 (査読有)。

(6) Internal Magnetic Fields of Dianions of Fullerene C₆₀ and Its Cage-Opened Derivatives Studied by Encapsulated H₂ as an NMR Probe. M. Murata, Y. Ochi, F. Tanabe, K. Komatsu, and Y. Murata, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 2039-2041 (査読有)。

(7) Can H₂ Inside C₆₀ Communicate with the Outside World? J. López-Gejo, A. A. Martí, M. Ruzzi, S. Jockusch, K. Komatsu, Y. Murata, and N. J. Turro, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 14554-14555 (査読有)。

(8) Efficient Synthesis of Open-Cage Fullerene Derivatives Having 16-Membered-Ring Orifices. M. M. Roubelakis, Y. Murata, K. Komatsu, and M. Orfanopoulos, *J. Org. Chem.*, **2007**, *72*, 7042-7045 (査読有).

(9) An Orifice-Size Index for Open-Cage Fullerenes. S-C. Chuang, Y. Murata, M. Murata, and K. Komatsu, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 6447-6453 (査読有).

(10) The Outside Knows the Difference Inside: Trapping Helium by Immediate Reduction of Orifice Size of an Open-Cage Fullerene and the Effect of Encapsulated Helium and Hydrogen upon the NMR of Proton Directly Attached to the Outside. S-C. Chuang, Y. Murata, M. Murata, and K. Komatsu, *Chem. Commun.*, **2007**, 1751-1753 (査読有).

(11) Fine Tuning of the Orifice Size of an Open-Cage Fullerene by Placing Selenium in the Rim: Insertion/Release of Molecular Hydrogen. S-C. Chuang, Y. Murata, M. Murata, S. Mori, S. Maeda, F. Tanabe, and K. Komatsu, *Chem. Commun.*, **2007**, 1278-1280 (査読有).

(12) Nuclear Relaxation of H₂ and H₂@C₆₀ in Organic Solvents. E. Sartori, M. Ruzzi, N. J. Turro, J. D. Decatur, D. C. Doetschman, R. G. Lawler, A. L. Buchachenko, Y. Murata, and K. Komatsu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 14752-14753 (査読有).

(13) Synthesis and Properties of Endohedral C₆₀ Encapsulating Molecular Hydrogen. M. Murata, Y. Murata, and K. Komatsu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 8024-8033 (査読有).

(14) Cryogenic NMR Spectroscopy of Endohedral Hydrogen-Fullerene Complexes. M. Carravetta, O. G. Johannessen, M. H. Levitt, I. Heinmaa, R. Stern, A. Samoson, A. J. Horsewill, Y. Murata, and K. Komatsu, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 104507/1-104507/13 (査読有).

[学会発表](計16件)

(1) 小松紘一(代表), 2個の水素分子を内包したフラレン C70 の[4+2]環化付加反応, 日本化学会第89春季年会, 2009年3月27日, 船橋

(2) 小松紘一(代表), Generation of Ionic [60]Fullerene Derivatives Encapsulating Molecular Hydrogen, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science, 2008年10月15日, Honolulu, U. S. A.

(3) 小松紘一(代表), Synthesis of Endohedral Open-Cage Fullerenes and Studies on Non-Covalent Interaction between Encapsulated Species and Fullerene Cage, The 213th Electrochemical Society Meeting, 2008年5月20日, Phoenix, U. S. A.

(4) 小松紘一(代表), ラクトン構造をもつ新しい開口フラレンの合成と性質, 日本化学会第88春季年会, 2008年3月27日, 東京

(5) 小松紘一, ビシクロ炭素骨格によって取囲まれた電子系 ビシクロ[2.2.2]オクテンとビシクロ[2.1.1]ヘキセンの違い, 有機電子系シンポジウム, 2007年12月8日, 東京

(6) 小松紘一(代表), Synthesis of Endohedral Open-Cage Fullerenes and Studies on Non-Covalent Interaction between Encapsulated Species and Fullerene Cage, 12th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, 2007年7月24日, 淡路

(7) 小松紘一, Organic Chemistry of Fullerenes: Solid-State Reaction to Molecular Surgery, The 15th European Symposium on Organic Chemistry, 2007年7月9日, Dublin, Ireland

(8) 小松紘一(代表), Fine Tuning of the Orifice Size: Synthesis and Properties of Selenium-Containing Open-Cage C₆₀, The 211th Electrochemical Society Meeting, 2007年5月14日, Chicago, U. S. A.

(9) 小松紘一, Organic Synthesis of Endohedral Fullerenes by Molecular Surgery, The 10th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry, 2006年11月15日, 京都

(10) 小松紘一, 有機化学によるフラレンの構造変換 固体反応から分子手術まで, 有機合成化学協会中国四国支部特別講演会, 2006年11月11日, 岡山

(11) 小松紘一, 分子を手術して内包フラーレンをつくる, 学術創成研究公開シンポジウム「物理と化学が生み出す未来物質」, 2006年11月4日, 東京

(12) 小松紘一, 有機化学によるフラーレンの構造変換-固体反応から分子手術まで-, 機能物質化学セミナー, 2006年7月21日, 相模

(13) 小松紘一, Organic Synthesis of Endohedral Fullerenes Encapsulating Hydrogen Molecule(s), Forum for Molecular Science, 2006年6月30日, 西安

(14) 小松紘一, 炭素 共役系の極限的構造と物性に関する実験的研究, 日本化学会第86春季年会, 2006年3月28日, 船橋

(15) 小松紘一, 分子手術法による水素内包フラーレン類の新規合成, 東京工業大学 21世紀 COE 公開シンポジウム「分子多様性の創出と機能開拓」, 2006年1月28日, 東京

(16) 小松紘一, 新しい二次元および三次元 共役系の実現を目指して, 有機合成新春講演会, 2006年1月25日, 大阪

〔図書〕(計4件)

(1) 小松紘一, 村田理尚, エヌティーエス出版, ナノカーボンハンドブック, 2007, 594-598.

(2) K. Komatsu, ACS Symposium Series, Recent Developments in Carbocation and Onium Ion Chemistry, 2007, 32-50.

(3) 小松紘一, クバプロ, 化学: 元素が彩る暮らしと未来, 2006, 184-193.

(4) T. Kitagawa, Y. Murata, and K. Komatsu, Wiley-VCH Verlag, Carbon-Rich Compounds From Molecules to Materials, 2006, 383-420.

〔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〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小松 紘一 (KOMATSU KOICHI)
福井工業大学・工学部・教授
研究者番号: 70026243

(2) 研究分担者

村田 靖次郎 (MURATA YASUJIRO)
京都大学・化学研究所・教授
研究者番号: 40314273
村田 理尚 (MURATA MICHIIISA)
京都大学・化学研究所・助教
研究者番号: 30447932

(3) 連携研究者 なし