

平成 21 年 6 月 1 日現在

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2007～2008

課題番号：19710078

研究課題名（和文）内包フラーレン類の有機化学的合成法の開発

研究課題名（英文）Studies on the Synthetic Methodology of Endohedral Fullerenes

研究代表者

村田 理尚（MURATA MICHIHISA）

京都大学・化学研究所・助教

研究者番号：30447932

研究成果の概要：フラーレン C_{60} に内包された水素分子をNMRプローブとして利用し、 C_{60} の芳香族性が二電子還元によって著しく低下することを初めて明らかにした。また、水素分子を2個あるいは1個内包したフラーレンである $(H_2)_2@C_{70}$ および $H_2@C_{70}$ と9,10-ジメチルアントラセン(DMA)との[4+2]環化付加反応を検討し、内側の水素分子の個数の違いが、 C_{70} 外側における化学反応に影響することを明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,700,000	0	1,700,000
2008年度	1,600,000	480,000	2,080,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	480,000	3,780,000

研究分野：有機化学

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学、ナノ構造科学

キーワード：ナノ構造化学、フラーレン、内包フラーレン、水素分子、芳香族性

1. 研究開始当初の背景

炭素ナノマテリアルの基幹材料としての重要性から、フラーレンの科学は今日まで急速な進展を遂げてきた。しかし、その球状 π 共役系の内部空間を利用した化学には未開拓の部分が多い。これはアーク放電法など内包フラーレンを合成する初期の手法に、これまで画期的な進展が見られなかったことに大きな要因がある。一方、我々は、“分子手術法”とも呼ぶべき有機化学反応を用いた合成法を初めて開発することにより、フラーレン骨格内に水素分子をほぼ100%内包した $H_2@C_{60}$ を実現することに初めて成功した。こ

の手法を内部空間の大きい C_{70} に適用すると、水素分子が1個ならびに2個内包された $H_2@C_{70}$ と $(H_2)_2@C_{70}$ が得られることも明らかにしている。

得られた水素内包フラーレンの各種スペクトル測定の結果は、水素分子とフラーレンとの相互作用が非常に小さいことを示すものであったが、水素分子はフラーレンの外側の環境を敏感に認識するNMRプローブとして有用であることを見出した。すなわち、水素内包フラーレンは、これまで研究例の限られていたフラーレンの芳香族性の解明、あるいは複雑な化学反応を詳細に追跡する研究

に大きく貢献できるものと期待できる。

2. 研究の目的

(1) フラーレンの球状 π 共役系は、平面 π 共役系とは全く異なる芳香族性を示す。従来、フルーレンの芳香族性を実験的に研究する上では、フルーレンに内包された ^3He 原子の ^3He NMR化学シフトが主に利用されてきた。しかし、その内包率はたかだか 0.1% 程度に過ぎない上、合成に 600 °C、3,000 気圧という高温・高圧を要するため、研究の制約となっていた。本研究では、我々が合成した $\text{H}_2@\text{C}_{60}$ を用いて、これまでほとんど研究例のなかったフルーレンイオン種の芳香族性を解明すべく、 $\text{H}_2@\text{C}_{60}$ の二価アニオン種の発生およびNMR観測を行った。

(2) 金属あるいは希ガス原子を内包したフルーレンは、内側の化学種との相互作用により空の場合とは異なる反応性を示すことが報告されている。しかし、既存の製造法では、内包フルーレン類の生成量が極めて僅少であるため、十分な研究はなされていない。一方、水素内包フルーレンにおける水素分子とフルーレンとの相互作用は非常に小さいものの、2個の水素分子が内包された場合には反応性に変化が見られることも期待できる。そこで本研究では、 $\text{H}_2@\text{C}_{70}$ および $(\text{H}_2)_2@\text{C}_{70}$ の付加反応について検討した。

3. 研究の方法

(1) $\text{H}_2@\text{C}_{60}$ (2.4 mg, 3.3 μmol) と CH_3SNa (1.5 mg, 21 μmol) に、脱気・乾燥した CD_3CN (0.75 mL) を加えた。これを室温で3時間攪拌すると、 $\text{H}_2@\text{C}_{60}$ の茶色個体は徐々に溶解し、暗赤色の溶液を与えた。この溶液をNMR管に移して真空下で熔封後、NMR測定を行い、内包水素分子の化学シフトを決定した。

(2) 水素分子を内包したフルーレン C_{70} の合成は、先に確立している $\text{H}_2@\text{C}_{60}$ の合成とほぼ同様の手法で行った。次いで、 $(\text{H}_2)_2@\text{C}_{70}$ 、 $\text{H}_2@\text{C}_{70}$ 、 C_{70} の混合物(モル比 2 : 70 : 28) (8.19 mg, 9.73 mmol) と 0.44 当量のDMA (0.887 mg, 4.30 mmol) を 1,2- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$ (943 mg, 0.704 mL) に溶解させ、この溶液をNMR管に移した。アルゴン下にて熔封後、30、40、50 °CでNMR測定を行い、DMA付加反応の平衡定数を決定した。

4. 研究成果

(1) 水素内包フルーレン $\text{H}_2@\text{C}_{60}$ に、 CD_3CN 中、 CH_3SNa (>2 当量) を作用させると

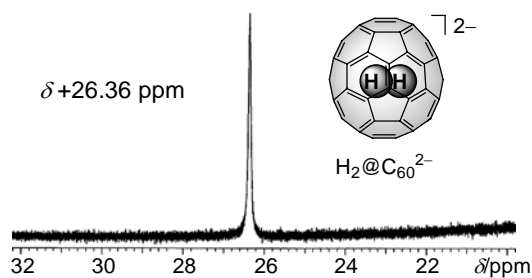
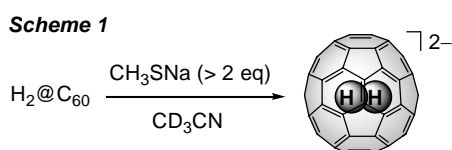
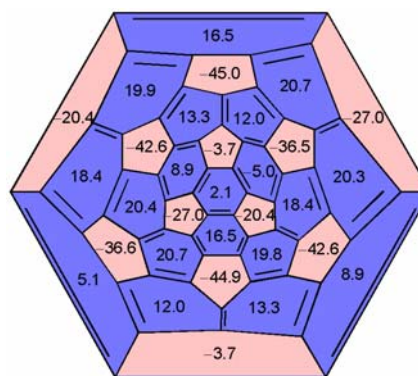


Fig. 1 ^1H NMR (300 MHz, in CD_3CN) of $\text{H}_2@\text{C}_{60}^{2-}$.

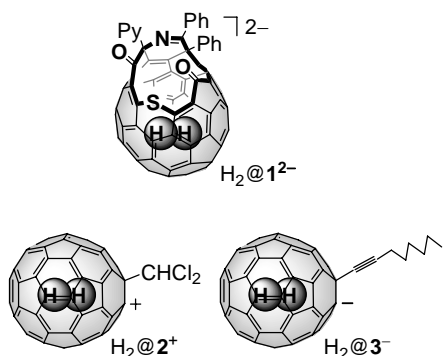


(2.0 for outer hexagon)

Fig. 2 NICS patterns of C_{60}^{2-} calculated at the B3LYP/6-31G(d) level of theory: pink-colored regions are for diamagnetic ring currents and blue for paramagnetic ring currents. (NICS values of neutral C_{60} : -2.4 ppm for 6-MRs and 11.8 ppm for 5-MRs.)

暗赤色溶液が得られ (Scheme 1)、この溶液の Vis-NIR および ^{13}C NMR測定結果から二価アニオン $\text{H}_2@\text{C}_{60}^{2-}$ が発生していることを確認した。 ^1H NMRを測定したところ、 $\text{H}_2@\text{C}_{60}^{2-}$ に内包された水素分子は δ 26.36 ppmという極端な低磁場領域に観測された (Fig. 1)。これは中性の $\text{H}_2@\text{C}_{60}$ の水素分子 (1,2- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$ 中 δ -1.45 ppm) から 27.8 ppmの大きな低磁場シフトに対応し、二電子還元によって C_{60} の芳香族性が著しく低下することが初めて明らかとなった。中性の C_{60} では、6員環は芳香族性を、5員環は反芳香族性を示すことが知られているが、 C_{60}^{2-} について NICS (Nucleus Independent Chemical Shift) 計算を行ったところ、この特徴が完全に反転することが示された。すなわち、 C_{60}^{2-} では6員環が反芳香族性を、5員環は芳香族性をもつことがわかった (Fig. 2)。 C_{60} 骨格は20個の6員環と12個の5員環から成るため、6員環部分の反芳香族性が5員環による芳香族性の効果を凌駕し、これによって水素分子のシグナルが大幅に低磁場シフトしたものと考えられる。

C_{60} の球状共役系が部分的に損なわれた開口フルーレン誘導体 $\text{H}_2@1$ を二電子還元したところ、水素分子のシグナルに大きな低磁場シフト (15.4 ppm) が認められた。NICS計算の結果、この場合も同様に、6員環 / 5員環の芳香族性 / 反芳香族性がほぼ反転してい

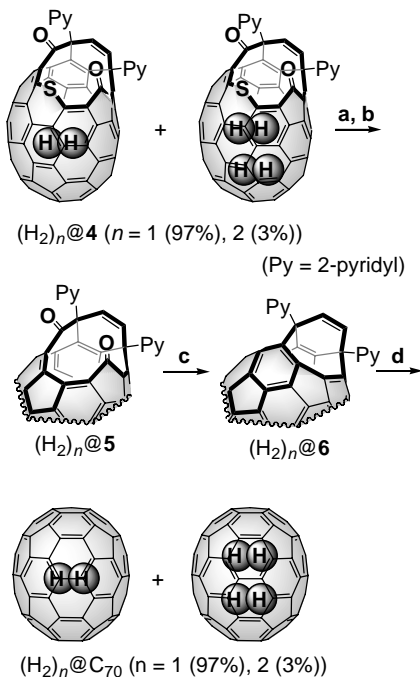


ることが示された。

さらに、水素分子を内包したカチオン $\text{H}_2@2^+$ およびアニオン $\text{H}_2@3^-$ を発生させ、それらの ^1H NMR を測定した。その結果、カチオン $\text{H}_2@2^+$ の水素分子 ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 中 δ -2.89 ppm) とアニオン $\text{H}_2@3^-$ の水素分子 ($\text{THF}-d_8$ 中 δ -0.60 ppm) は、対応する中性の誘導体よりそれぞれ 1.7 ppm および 4.2 ppm の低磁場シフトを示し、フラーレン骨格炭素のもつ電荷の違いは磁氣的性質に同程度の影響を及ぼすことがわかった。

(2) $\text{H}_2@C_{60}$ の合成法とほぼ同じ手法に従い合成した含硫黄開口 C_{70} 誘導体 **4** に対して、高圧の水素ガスを作用させると、骨格内に 1 個 (97%) および 2 個 (3%) の水素分子を導入することができた。フラーレン骨格の修復は、まず $\text{H}_2@4$ および $(\text{H}_2)_2@4$ の硫黄を酸化した後、可視光照射により SO を除去し、 $(\text{H}_2)_n@5$ (n

Scheme 2



Reagents and conditions: (a) MCPBA, CS_2 , rt, 10 h, 66%. (b) Visible light, benzene, 40 °C, 5 h, 86%. (c) TiCl_4 , Zn, ODCB/THF, 80 °C, 40 min, 61%. (d) 400 °C, vacuum, 2 h, 56%.

Scheme 3

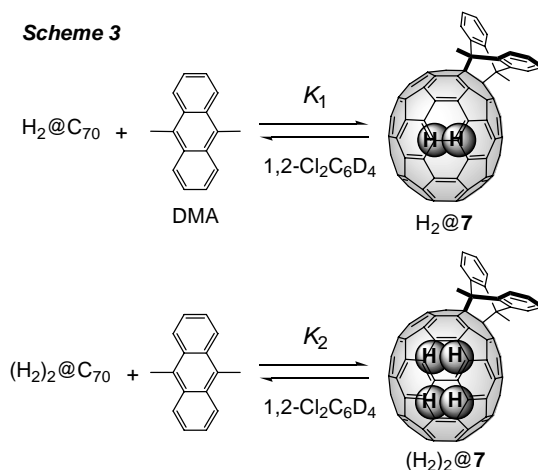


Table 1. Equilibrium Constants K_1 and K_2 and Free Energy Differences ΔG_1 and ΔG_2 for Addition of DMA to $\text{H}_2@C_{70}$ and $(\text{H}_2)_2@C_{70}$ in 1,2- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$

T (°C)	30	40	50
K_1 (M^{-1})	364	177	88.4
ΔG_1 (kcal mol^{-1})	-3.55	-3.22	-2.88
K_2 (M^{-1})	296	143	74.7
ΔG_2 (kcal mol^{-1})	-3.43	-3.09	-2.77

= 1,2) を得た。次に、McMurry反応で開口部の 8 員環に縮小された $(\text{H}_2)_n@6$ ($n = 1, 2$) を合成し、最後に高温での熱処理によって、 $(\text{H}_2)_n@C_{70}$ ($n = 1, 2$) を合成した (Scheme 2)。 ^1H NMR において、 $\text{H}_2@C_{70}$ および $(\text{H}_2)_2@C_{70}$ の内包水素のシグナルは C_{70} の強い遮蔽効果を反映して、それぞれ δ -23.97 ppm および δ -23.80 ppm という極めて高磁場に観測された。また、リサイクル HPLC を用いて C_{70} と $\text{H}_2@C_{70}$ を除去することにより、 $(\text{H}_2)_2@C_{70}$ を単離することが明らかとなった。

水素内包 C_{70} と 9,10-ジメチルアントラセン (DMA) との [4+2] 環化付加反応を検討した (Scheme 3)。具体的には、 $(\text{H}_2)_2@C_{70}$ 、 $\text{H}_2@C_{70}$ 、 C_{70} の混合物 (モル比 2 : 70 : 28) と 0.44 当量の DMA を 1,2- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$ に溶解させ、30、40、50 °C における平衡混合物の ^1H NMR を測定した。その結果、DMA の付加により生成した $\text{H}_2@7$ および $(\text{H}_2)_2@7$ の内包水素は δ -22.22 ppm および δ -21.80 ppm に観測され、いずれも未反応の $\text{H}_2@C_{70}$ および $(\text{H}_2)_2@C_{70}$ より低磁場に観測された。これらの内包水素のシグナル強度比ならびに ^1H NMR より見積もった未反応の DMA の濃度から、各温度の平衡定数 K_1 および K_2 を算出し、ファンツホッフの式より ΔG_1 および ΔG_2 をそれぞれ計算した (Table 1)。その結果、 K_2 は K_1 より約 15~19% 小さいことがわかった。すなわち、内包水素分子の個数により反応の原系と生成系のエネルギー差が影響を受けることが明らかとなった。

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 11 件)

- ① 村田理尚、前田修平、森中裕太、村田靖次郎、小松紘一、”Synthesis and Reaction of Fullerene C₇₀ Encapsulating Two Molecules of H₂”, *Journal of the American Chemical Society*, 130 巻、15800-15801 頁、2008 年、査読有
- ② 村田理尚、村田靖次郎、小松紘一、”Surgery of Fullerenes”, *Chemical Communications*, 6083-6094 頁、2008 年、査読有
- ③ 村田理尚、越智雄大、北川敏一、小松紘一、村田靖次郎、”NMR Studies on Monofunctionalized Fullereryl Cation and Anion Encapsulating a H₂ Molecule”, *Chemistry—An Asian Journal*, 3 巻 (Special Issue), 1336-1342 頁、2008 年、査読有
- ④ 村田理尚、越智雄大、田邊史行、小松紘一、村田靖次郎、”Internal Magnetic Fields of Dianions of Fullerene C₆₀ and Its Cage-Opened Derivatives Studied with Encapsulated H₂ as an NMR Probe”, *Angewandte Chemie International Edition*, 47 巻、2039-2041 頁、2008 年、査読有
- ⑤ 村田靖次郎、前田修平、村田理尚、小松紘一、”Encapsulation and Dynamic behavior of Two H₂ Molecules in an Open-Cage C₇₀”, *Journal of the American Chemical Society*, 130 巻、6702-6703 頁、2008 年、査読有
- ⑥ 莊士卿、村田靖次郎、村田理尚、小松紘一、”An Orifice-Size Index for Open-Cage Fullerenes”, *The Journal of Organic Chemistry*, 72 巻、6447-6453 頁、2007 年、査読有
- ⑦ 莊士卿、村田靖次郎、村田理尚、小松紘一、”The Outside Knows the Difference Inside: Trapping Helium by Immediate Reduction of the Orifice Size of an Open-Cage Fullerene and the Effect of Encapsulated Helium and Hydrogen upon the NMR of a Proton Directly Attached to the Outside”, *Chemical Communications*, 1751-1753 頁、2007 年、査読有
- ⑧ 莊士卿、村田靖次郎、村田理尚、森貞之、前田修平、田邊史行、小松紘一、”Fine Tuning of the Orifice Size of an Open-Cage Fullerene by Placing Selenium in the Rim: Insertion/Release of Molecular Hydrogen”, *Chemical Communications*, 1278-1280 頁、2007 年、査読有
- ⑨ Marina Carravetta、Ivo Heinmaa、Raivo Stern、Ago Samoson、村田理尚、村田靖次郎、小松紘一、Malcolm H. Levitt (他 7 名、12 番目)、“Solid-State NMR of

Endohedral Hydrogen-Fullerene Complexes”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9 巻、4879-4894 頁、2007 年、査読有

- ⑩ 新留康郎、村田理尚、村田靖次郎、小松紘一、中嶋直敏 (他 2 名、4 番目)、“Electrochemistry of an Open-Cage Fullerene Embedded in a Film of Hydrophobic Ammonium Ion on an Electrode” *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 巻、6500-6504 頁、2007 年、査読有
- ⑪ 吉本惣一郎、村田靖次郎、村田理尚、藤原考一、小松紘一、板谷謹悟 (他 3 名、5 番目)、“Epitaxial Supramolecular Assembly of Fullerenes Formed by Using a Coronene Template on a Au(111) Surface in Solution” *Journal of the American Chemical Society*, 129 巻、4366-4376 頁、2007 年、査読有

[学会発表] (計 7 件)

- ① 森中裕太、村田理尚、村田靖次郎、小松紘一、「2 個の水素分子を内包したフラーレン 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 27-30 日、日本大学
- ② 村田理尚、「水素内包フラーレンの合成、反応および磁氣的性質」、第五回有機元素化学セミナー、2009 年 2 月 19-20 日、京都大学
- ③ 村田理尚、越智雄大、田邊史行、村田靖次郎、小松紘一、“Generation of Ionic [60]Fullerene Derivatives Encapsulating Molecular Hydrogen”、PRiME 2008: Joint International Meeting、2008 年 10 月 12-17 日、ハワイ、アメリカ合衆国
- ④ 村田理尚、越智雄大、田邊史行、小松紘一、村田靖次郎、「フラーレン C₆₀ および開口 C₆₀ 誘導体の二価アニオン種に内包された水素分子の NMR 観測」、第 37 回構造有機化学討論会、2008 年 10 月 27-29 日、北海道大学
- ⑤ 越智雄大、村田理尚、北川敏一、小松紘一、村田靖次郎、「フラーレン誘導体の反応性とフラーレン骨格内部の磁氣的性質」、第 37 回構造有機化学討論会、2008 年 10 月 27-29 日、北海道大学
- ⑥ 村田理尚、越智雄大、田邊史行、村田靖次郎、小松紘一、“NMR Studies of Dianion of Fullerene C₆₀ and Open-Cage C₆₀ Derivatives Encapsulating Molecular Hydrogen”、The 12th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-12)、2007 年 7 月 22-27 日、淡路島
- ⑦ 村田理尚、越智雄大、田邊史行、村田靖

次郎、小松紘一、「フラーレンC₆₀および開口C₆₀誘導体の二価アニオン種に内包された水素分子のNMR観測」、第33回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム、2007年7月11-13日、九州大学

〔図書〕(計1件)

- ① 小松紘一、村田理尚、「水素内包フラーレンの合成と性質」、ナノカーボンハンドブック、エヌ・ディー・エス、594-598頁、2007年

〔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 理尚 (MURATA MICHIHISA)

京都大学・化学研究所・助教

研究者番号：30447932

