

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年4月20日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2009～2011

課題番号：21550032

研究課題名（和文）付加位置制御による金属内包フラーレンの機能化

研究課題名（英文）Regio-controlled Functionalization of Endohedral Metallofullerene

研究代表者

生沼 みどり (OINUMA MIDORI)

筑波大学・数理物質系・講師

研究者番号：20323256

研究成果の概要（和文）：

本研究では、特異な構造と物性を有し、ナノカーボン新炭素素材として期待される金属内包フラーレンの新規化学修飾法を開発し、分子変換による機能の発現を目指した。金属内包フラーレンへの種々の付加反応を検討し、高収率高位置選択的に置換基を導入した新しい金属内包フラーレン誘導体の合成に成功した。またその誘導体の構造と物性の解明も行った。

研究成果の概要（英文）：

Endohedral metallofullerenes have attracted much attention because of their novel structures and electronic and magnetic properties. In this study, I succeeded in the synthesis of new derivatives of endohedral metallofullerenes by chemical reactions, in which the substituents were regioselectively introduced onto fullerene carbon cage in a high yield. I also succeeded in the characterization of these derivatives by using of spectroscopy and a single-crystal X-ray analysis. The results in this study for functionalization of endohedral metallofullerenes will be useful for synthesis of derivatives and developing new functional materials.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2011年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

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：金属内包フラーレン・可逆付加反応・化学修飾・カルベン付加・ラジカル反応

1. 研究開始当初の背景

フラーレンは中空球状の分子構造に由来する興味深い種々の物理的、化学的特性を有している非常に魅力ある物質群で、特に金属内

包フラーレンは、球面の内部に金属原子を取り込んだ特殊な構造を持つ。内包金属の種類や数によってフラーレン分子は常磁性あるいは反磁性を示し、酸化還元電位が

低く電子授受が起りやすいなどの特性を持ち、新機能の発現が期待される物質である。これまでにフラーレンへの化学反応による機能性部位の導入が報告されているが、金属内包フラーレンは、対称性の低さのため付加位置選択性がなく何種類もの位置異性体を生成するという問題点があった。金属内包フラーレンの新規な特性を活用した材料科学などの応用研究へと展開するためには、精密有機合成に基づいた金属内包フラーレン機能化法の開拓は急務の課題であった。

2. 研究の目的

金属内包フラーレンの新規化学修飾法を開発し、分子変換による機能の発現を目指す。機能性フラーレンの分子デザインには、化学修飾反応の付加位置をコントロールする必要がある。そこで、以下のような化学修飾法を開拓し、新たな金属内包フラーレン誘導体の創製を行う。

(1) 金属内包フラーレンの可逆反応に着目し、この可逆反応を利用してフラーレンの活性部位を保護することで置換基導入の付加位置を制御する。

(2) 理論計算による予想を元に置換基導入反応を選択して付加位置を制御する。

また、合成した金属内包フラーレン誘導体の物性解明を行ない、新たな機能性を探る。

3. 研究の方法

(1) 金属内包フラーレンの位置選択的付加反応系の構築

Diels-Alder 環化付加反応を中心に金属内包フラーレンの位置選択的な可逆反応の開拓を行う。付加反応と逆反応の化学反応性を制御するために新規な可逆反応系の構築を行う。具体的には、 La@C_{82} とシクロペンタジエンの反応をモデルとして、立体的嵩高さや HOMO 順位を考慮した置換基をシクロペンタジエン環に導入することで、化学反応性、位置選択性を制御する。さらに、逆反応の反応速度論についても解明する。

(2) 可逆付加反応系を保護基として用いた金属内包フラーレンの分子変換

可逆反応により金属内包フラーレンの反応活性部位に置換基を保護基として導入することで、次に行う付加反応の付加位置の

制御を行う。カルベン付加反応や有機シリル化反応を組み合わせることで、新たな付加位置制御法を見出す。可逆反応のスイッチングは熱力学的にコントロールする。

(3) 理論計算による付加位置予測を基にした置換基導入反応

フラーレンへの親電子的、求核的、およびラジカル付加反応等について理論計算による付加位置予測を行ない、実験で得た反応生成物との比較検証を行なう。

(4) 金属内包フラーレン誘導体の物性解明と機能化の試行

合成した金属内包フラーレン誘導体について、構造解析とともに、NMR、EPR、Vis-NIR、CV など各種スペクトル測定により、それぞれの誘導体の物理的・化学的性質を明らかにする。さらに、誘導体の集合化（結晶、ナノロッド、膜など）を行い、それらの FET, SQUID 等を測定し、電気的・磁気的物性を検討する。

4. 研究成果

(1) 数種の置換シクロペンタジエン (Cp^*) を用いた La@C_{82} との反応について反応速度論的な検討を行なった結果、メチルシクロペンタジエンを用いる Diels-Alder 可逆付加反応が La@C_{82} への官能基修飾反応の保護・脱保護として有用な系であることが確立した。(図 1)

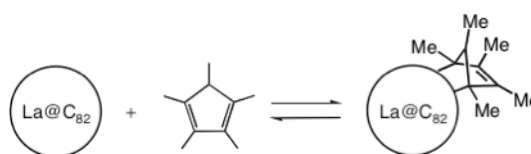


図 1 La@C_{82} の Diels-Alder 可逆付加反応

(2) 上記(1)の反応において、 Cp^* は La 金属に近いケージ炭素に付加することが分かった。次に Cp^* 環化付加生成物へカルベン (アダマンチル: Ad) 付加反応をさせたところ、位置選択的に反応して La@C_{82} の $\text{Cp}^* \cdot \text{Ad}$ 二付加体を得た。熱力学的にコントロールした逆反応により、置換基が交換された $\text{La@C}_{82}\text{Ad}$ の生成に成功した。

(3) ラジカル性の金属内包フラーレン La@C_{82} に対してフリーラジカルとの反応を行い、一付加体の選択的な合成に成功した。ラジカル付加反応では、親電子的、求核的付加とは異なる位置に付加することが分かった。また、誘導体をラジカル補足剤存在下で加熱することで逆反応が起こり La@C_{82} が得られることを見出した(図2)。本反応手法を用いることにより、常磁性を有する La@C_{82} と、反磁性を有する誘導体とを可逆的に分子変換させることが出来る。これは、分子磁性のスイッチングを可能とする有用性の高い化学修飾法であると考えられる。

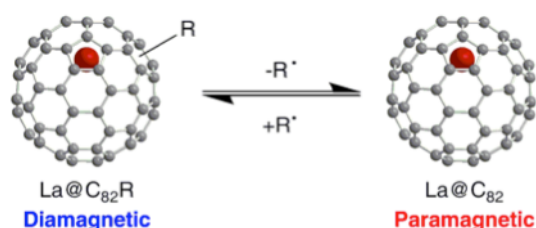
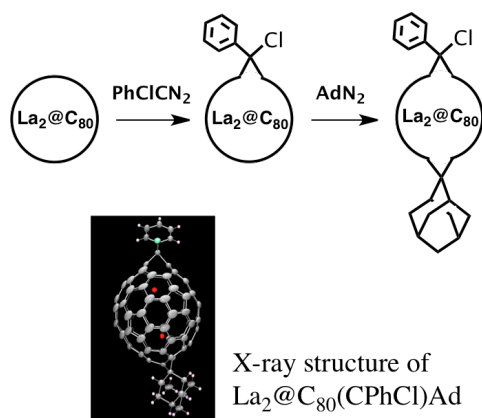


図2 La@C_{82} の可逆的ラジカル付加反応

(4) 金属内包フラーレン $\text{La}_2\text{@C}_{80}$ のカルベン付加体に対して、カルベン付加反応による異なる官能基化を行なった。対称性が悪いため多数の付加位置異性体の生成が予想されるにもかかわらず、二つ目の付加反応は位置選択的に進行し、カルベン二付加誘導体の効率的な合成単離精製に成功した(Scheme)。誘導体の構造は単結晶X線構造解析により決定した。プリスチン $\text{La}_2\text{@C}_{80}$ に比べて、 $\text{La}_2\text{@C}_{80}$ のカルベン付加誘導体では内包する2つのLa原子間の距離が伸長していることを見出した。

Scheme



本研究により、精密有機合成に基づいた金属内包フラーレンの幅広い分子変換が可能となった。これは新たな物性の発現や研究領域を広げることに繋がる意義の大きい研究と言える。

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 Organosulfur-based Fullerene Materials, T. Nakahodo, M. O. Ishitsuka, Y. Takano, T. Tsuchiya, T. Akasaka, A. Herranz, N. Martin, D. M. Guldi, S. Nagase, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.*, **186** (5): 1308-1311 (2011). 査読有
DOI: 10.1080/10426507.2010.523033
- ② Regioselective Bis-functionalization of Endohedral Dimetallofullerene, $\text{La}_2\text{@C}_{80}$: Extremal La-La Distance, M. O. Ishitsuka, S. Sano, H. Enoki, S. Sato, H. Nikawa, T. Tsuchiya, Z. Slanina, N. Mizorogi, M. T. H. Liu, T. Akasaka, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 7128-7134 (2011). 査読有
DOI: 10.1021/ja200903q
- ③ Introduction of azetidinimine skeleton on C_{60} , N. Ueda, H. Nikawa, Y. Takano, M. O. Ishitsuka, T. Tsuchiya, T. Akasaka, *Heteroatom Chem.* **2**, 426-431 (2011). 査読有
DOI: 10.1002/hc
- ④ Highly Regioselective Synthesis of Bis-aziridino[60]fullerene with Sulfilimine, M. Okada, T. Nakahodo, M. O. Ishitsuka, H. Nikawa, T. Tsuchiya, T. Akasaka, T. Fujie, T. Yoshimura, Z. Slanina, S. Nagase, *Chem. Asian J.* **6**, 416-423 (2011). 査読有
DOI: 10.1002/asia.201000244
- ⑤ Photochemical Addition of C_{60} with Siliranes: Synthesis and Characterization of Carbosilylated and Hydrosilylated C_{60} Derivatives, J. Nagatsuka, S. Sugitani, M. Kako, T. Nakahodo, N. Mizorogi, M. O. Ishitsuka,

Y. Maeda, T. Tsuchiya, T. Akasaka, X. Gao, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 12106-12120 (2010). 査読有
DOI: [10.1021/ja1049719](https://doi.org/10.1021/ja1049719)

- ⑥ Retro-reaction of Singly Bonded La@C₈₂ Derivatives, Y. Takano, M. O. Ishitsuka, T. Tsuchiya, T. Akasaka, T. Kato, S. Nagase, *Chem. Commun.*, **46**, 8035-8036 (2010). 査読有
DOI: [10.1039/c0cc03005h](https://doi.org/10.1039/c0cc03005h)
- ⑦ Chemical Modification of Endohedral Metallofullerene La@C₈₂ with 3-Chloro-3-phenyldiazirine, M. O. Ishitsuka, H. Enoki, T. Tsuchiya, Z. Slanina, N. Mizorogi, S. Nagase, M. T. H. Liu, T. Akasaka, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **185**, 1124-1130 (2010). 査読有
DOI: [10.1080/10426501003773464](https://doi.org/10.1080/10426501003773464)
- ⑧ Anisotropic Magnetic Behavior of Anionic Ce@C₈₂ Carbene Adducts, Y. Takano, M. Aoyagi, M. Yamada, H. Nikawa, Z. Slanina, N. Mizorogi, M. O. Ishitsuka, T. Tsuchiya, Y. Maeda, T. Akasaka, T. Kato, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 9340-9346 (2009). 査読有
DOI: [10.1021/ja902106a](https://doi.org/10.1021/ja902106a)

[学会発表] (計 2 1 件)

- ① ラジカル付加反応による La@C₈₂ の可逆的電子状態制御、高野勇太・生沼みどり・スラニナズデネク・赤阪健・加藤立久・永瀬茂、日本化学会第92春季年会(2012)、慶応義塾大学(横浜)、平成24年3月25日
- ② 常磁性金属内包フラーレンの可逆的ラジカル反応、高野勇太・生沼みどり・スラニナズデネク・土屋敬広・赤阪健・加藤立久・永瀬茂、第22回基礎有機化学討論会、つくば国際会議場、平成23年9月21日
- ③ 金属内包フラーレン La₂@C₈₀ の位置選択的付加反応、石塚みどり・佐野翔吾・榎春香・佐藤悟・二川秀史・土屋敬広・Zdenek Slanina・溝呂木直美・赤阪健・永瀬茂、第22回基礎有機化学討論会、つくば国際会議場、平成23年9月21日
- ④ Bis-functionalization of La₂@C₈₀, M. O. Ishitsuka, S. Sano, H. Enoki, S. Sato, H. Nikawa, T. Tsuchiya, Z. Slanina, N. Mizorogi, T. Akasaka, S. Nagase, PACIFICHEM 2010, December 15, 2010, Honolulu, Hawaii, U.S.A.
- ⑤ スルフィリイミンを用いた C₆₀ の位置選択的アジリジン化、石塚みどり・岡田光了・仲程 司・二川秀史・土屋敬広・赤阪 健・藤江哲夫・吉村敏章・Slanina Zdenek・永瀬 茂、日本化学会第4回関東支部大会(2010)、筑波大学、平成22年8月30日
- ⑥ Organosulfur-based Fullerene Materials, T. Nakahodo, M. O. Ishitsuka, Y. Takano, T. Tsuchiya, M. A. Herranz, N. Martin, D. Guldi, S. Nagase, and T. Akasaka, 24th International Conference on the Organic Chemistry of Sulfur (ISOCS-24), July 25, 2010, Florence, Italy.
- ⑦ Bis-carbene adduct of La₂@C₈₀, M. O. Ishitsuka, S. Sano, H. Enoki, S. Sato, H. Nikawa, T. Tsuchiya, Z. Slanina, N. Mizorogi, T. Akasaka, S. Nagase, 217th ECS Meeting, April 25, 2010, Vancouver, Canada.
- ⑧ Highly Regioselective Adiridination of C₆₀ with Sulfilimines, M. O. Ishitsuka, M. Okada, T. Nakahodo, H. Nikawa, T. Tsuchiya, T. Akasaka, T. Fujie, T. Yoshimura, Z. Slanina, S. Nagase, 第37回フラーレンナノチューブ総合シンポジウム、つくば国際会議場、平成21年9月1日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

生沼(石塚) みどり (OINUMA MIDORI)
筑波大学・数理物質系・講師
研究者番号：20323256

(3) 連携研究者

赤阪 健 (AKASAKA TAKESHI)
筑波大学・数理物質系・教授
研究者番号：60089810