

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月17日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23655046

研究課題名（和文）新分子リチウム内包フラーレンを配位子とする遷移金属錯体化学の開拓

研究課題名（英文）Development of the Chemistry of Transition Metal Complexes Using Lithium Encapsulated Fullerene as a Ligand

研究代表者

飛田 博実 (TOBITA HIROMI)

東北大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：30180160

研究成果の概要（和文）：

リチウム内包フラーレン ($[\text{Li}^+\text{@C}_{60}]$) の化学修飾として、フラーレン骨格への有機置換基導入を行い、リチウムイオン内包 PCBM の合成・単離・構造解析に成功した。また、リチウム内包フラーレン上に複数の遷移金属フラグメントが結合した多核錯体の合成を行った。電子供与性の高いホスフィン配位子を持つイリジウムフラグメントがリチウム内包フラーレンに2つおよび6つ結合した錯体の単離に成功し、六核錯体については単結晶 X 線構造解析によりその構造を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

As a chemical modification of lithium cation encapsulated fullerene, $[\text{Li}^+\text{@C}_{60}]$, introduction of an organic moiety was performed. We succeeded in synthesis, isolation, and crystal structure analysis of a PCBM-type compound, $[\text{Li}^+\text{@PCBM}]$. Synthesis of polynuclear complexes having several transition metal fragments on the $[\text{Li}^+\text{@C}_{60}]$ cage was also performed. We succeeded in isolation of dinuclear and hexanuclear iridium complexes of $[\text{Li}^+\text{@C}_{60}]$. In the case of the hexanuclear complex, the structure was determined by single crystal X-ray structure analysis.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎科学・無機化学

キーワード：有機金属化学・フラーレン

1. 研究開始当初の背景

フラーレン内部に金属原子が閉じ込められた金属内包フラーレンは、通常の空のフラーレンには見られない構造や性質を示すことから近年注目を集めている分子である。その合成量の少なさ、分離精製の困難さから、その物性は未開拓な部分が多く、国内外の研究者によって活発に研究がなされている。その中で、我々は新分子リチウム内包フラーレン Li@C_{60} の大量合成と分離精製方法の開発に世界に先駆けて成功し、塩 $[\text{Li}^+\text{@C}_{60}](\text{PF}_6^-)$

として安定的かつ大スケールでの製造方法を確立することに成功した。そこで、これまでにを行うことが困難であった金属内包フラーレンの化学修飾を $[\text{Li}^+\text{@C}_{60}](\text{PF}_6^-)$ を用いて行い、その化学的・物理的性質を明らかにすることとした。

2. 研究の目的

フラーレンを機能化する方法として、有機基による化学修飾が知られている。しかし、金属内包フラーレンに遷移金属錯体を結合

させた例はなかった。そこで我々は、カチオン性リチウム内包フラーレン[Li⁺@C₆₀]を配位子として活用した遷移金属錯体の合成を行い、イリジウム錯体を合成することに成功した。この錯体の X 線結晶構造解析から、内包リチウムはフラーレン骨格の外側に結合したイリジウムに最も近い位置を占めていることが明らかになった。これは金属フラグメントによって内包リチウムの位置を制御できることを示しており、新しい機能性材料への応用が期待できる。これらの成果を踏まえ、本研究では、錯体合成の研究を多様な遷移金属、多核化等へと展開し、新しい錯体化学およびフラーレン化学の開拓を目指す。

3. 研究の方法

(1) [Li⁺@C₆₀]への有機置換基導入

2011年3月11日に起こった東日本大震災の影響で研究室は甚大な被害を受け、交付申請の段階で予想したよりも遙かに長い期間、本来の研究活動ができない状態が続いた。当初は、カチオン性リチウム内包フラーレン[Li⁺@C₆₀]そのものを配位子とし、遷移金属フラグメントに配位させる研究を計画していたが、反応させる遷移金属錯体の合成が困難になったため、逆にカチオン性リチウム内包フラーレン配位子を化学的に修飾し、金属への配位力の向上と機能性の付与を検討した。

有機基が導入された[Li⁺@C₆₀]を合成する手法はそれまで開発されていなかったため、その方法を確立するための予備検討として、PCBMと呼ばれるフラーレン誘導体のリチウム内包フラーレン類縁体を合成し、これの分離精製を行った。この結果を踏まえ、有機金属錯体を導入するための五重付加リチウム内包フラーレン合成を試みた。五重付加型フラーレンは様々な有機金属錯体を合成するための前駆体として用いられているため、目的分子として最適と考えた。

(2) 多核錯体の合成

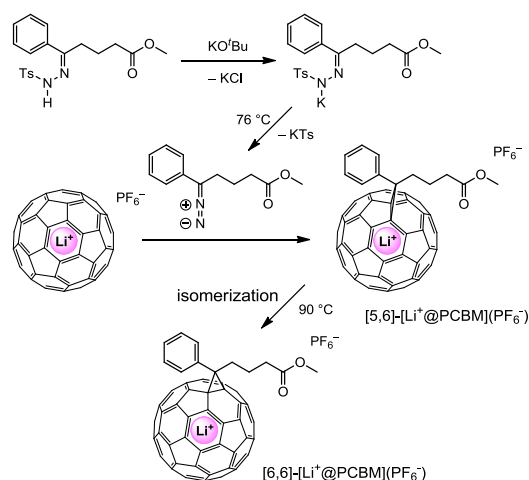
[Li⁺@C₆₀]のフラーレン骨格に多数の遷移金属が結合した多核錯体の合成について検討した。既に合成に成功した単核イリジウム錯体の金属フラグメント上の配位子を変化させることにより、多核化の制御を検討した。さらに、合成した錯体の各種スペクトルおよび X 線結晶構造解析によってその性質を明らかにした。

4. 研究成果

(1) [Li⁺@C₆₀]への有機置換基導入

東京大学松尾豊特任教授との共同研究により、カチオン性リチウム内包フラーレン[Li⁺@C₆₀]の化学修飾法の検討を行った。[Li⁺@C₆₀]にジアゾアルカンを反応させた後、電解質を移動相に添加した HPLC を用いて精製することにより、[Li⁺@C₆₀]のフラーレン骨

格の[5,6]位に有機基が付加したフェニル-C₆₁-醜酸メチルエステル(Li⁺@PCBM)をPF₆⁻塩として単離した(スキーム1)。さらに、この[5,6]付加体は熱異性化により[6,6]付加体へと変換されることがわかった。これらの生成物についてはNMR, MS, UV-vis スペクトルによりキャラクタリゼーションを行い、電気化学的手法(CV, DPV)によりその酸化還元電位を測定した。[6,6]付加体に関しては単結晶 X 線構造解析により構造を明らかにした(図1)。この結果により、[Li⁺@C₆₀]に置換基を導入可能なことが確認された。また、金属内包 C₆₀ について、有機基を導入し単離・構造解析を行ったのは本研究が初めての例である。



スキーム1 リチウム内包 PCBM の合成

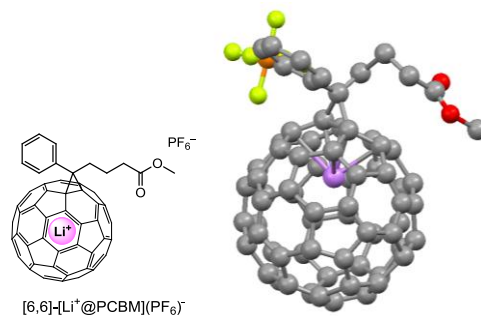


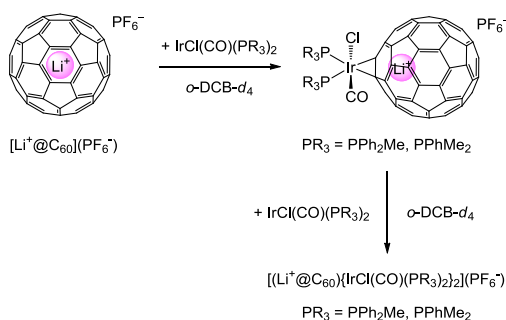
図1 リチウム内包 PCBM の構造

さらに、有機金属錯体を導入するため[Li⁺@C₆₀]上へのアリール基の五重付加の検討を行った。銅錯体存在下 4'-Bu-フェニルグリニャール試薬との反応を試みたが、反応は複雑な混合物を与え、五重付加体の単離には至らなかった。質量スペクトルでは、4'-Bu-フェニル基が複数導入された化合物のピークが観測されたため、反応は進行したものと考えられる。しかし、空のフラーレンとは異なり単一の化合物にならなかったことは、[Li⁺@C₆₀]の酸化還元挙動が空のフラーレン

とは異なるため、反応制御が行えなかった可能性を示唆している。

(2) 多核錯体の合成

カチオン性リチウム内包フラーレン $[\text{Li}^+\text{C}_{60}]$ に金属フラグメントが多数結合した多核錯体の合成を検討した。 $[\text{Li}^+\text{C}_{60}]$ と Vaska 錯体 $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ との反応では、錯体を過剰量用いても単核錯体のみしか得られなかったが、トリフェニルホスフィンより電子供与性の高いメチルジフェニルホスフィンまたはジメチルフェニルホスフィン配位子をもつ Vaska 型錯体との反応では、単核錯体および二核錯体を段階的に作り分けることに成功した (スキーム 2)。



スキーム 2 二核イリジウム錯体の合成

二核錯体の ^7Li NMR スペクトルを測定したところ、単核錯体でシャープに観測された内包リチウムのシグナルは室温でブロードに観測され、低温にすると複数のシャープなシグナルへと変化した。この溶液中での動的挙動は、2つのイリジウムフラグメントがフラーレン上の多数の C=C 結合間で素早く移動し、2つのフラグメント間の相対的位置が異なる複数の異性体間の交換が起こることに起因すると考えられる。このことから、金属フラグメントの結合位置により、内包リチウムの環境が変化することが示された。

さらに、 $[\text{Li}^+\text{C}_{60}]$ にトリメチルホスフィン配位子をもつ Vaska 型錯体を過剰量反応させることにより、六核錯体が生成した。この六核錯体は X 線結晶構造解析によってその構造を明らかにした (図 2)。その結果、単核錯体では内包リチウムはフラーレン骨格に結合したイリジウムに最も近い位置に局在していたが、六核錯体では6つのイリジウムに近い同様な6つの位置に内包リチウムが局在することが分かった。この局在化は、金属からの逆供与によって負に帯電した炭素とリチウムカチオンが静電的に引き合うことによっておこると考えられる (図 3)。この結果は、遷移金属を結合させることでフラーレン骨格を負に帯電させることにより、内包リチウムの位置を制御できることを示している。今後、このような特性を利用すること

により、リチウム内包フラーレンを用いた分子スイッチや記憶メモリ素子などのナノサイズの電子デバイスへの応用が期待できる。

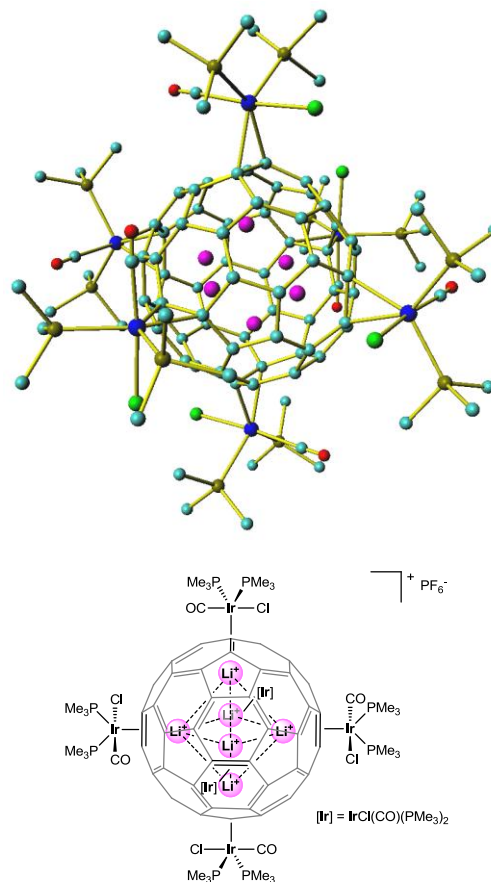


図 2 六核イリジウム錯体の構造

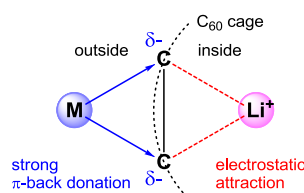


図 3 金属の結合した炭素とリチウム間の静電相互作用

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 3 件)

1. Hiroshi Okada, Takashi Komuro, Takeshi Sakai, Yutaka Matsuo, Yoshihiro Ono, Kenji Omote, Kuniyoshi Yokoo, Kazuhiko Kawachi, Yasuhiko Kasama, Shoichi Ono, Rikizo Hatakeyama, Toshiro Kaneko, Hiromi Tobita, Preparation of Endohedral Fullerene Containing Lithium ($\text{Li}@\text{C}_{60}$) and Isolation as Pure Hexafluorophosphate Salt

- ($[\text{Li}^+\text{C}_{60}][\text{PF}_6^-]$), *RSC Adv.*, 査読有, 2012年, 10624–10631. DOI:10.1039/c2ra21244g
2. Yutaka Matsuo, Hiroshi Okada, Masashi Maruyama, Hiroyasu Sato, Hiromi Tobita, Yoshihiro Ono, Kenji Omote, Kazuhiko Kawachi, Yasuhiro Kasama, Covalently Chemical Modification of Lithium Ion-Encapsulated Fullerene: Synthesis and Characterization of $[\text{Li}^+\text{PCBM}]\text{PF}_6^-$, *Org. Lett.*, 査読有, 2012年, 3784–3787. DOI:10.1021/ol301671n
 3. Shinobu Aoyagi, Yuki Sado, Eiji Nishibori, Hiroshi Sawa, Hiroshi Okada, Hiromi Tobita, Yasuhiko Kasama, Ryo Kitaura, Hisanori, Shinohara, Rock-Salt-Type Crystal of Thermally Contracted C_{60} with Encapsulated Lithium Cation, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有, 2012年, 3377–3781. DOI:10.1002/anie.201108551

[学会発表] (計4件)

1. 岡田洋史, 丸山優史, 小室貴士, 渡邊孝仁, 笠間泰彦, 飛田博実, 松尾豊, 陽イオン内包フラーレン $[\text{Li}^+\text{C}_{60}]$ の化学, 第43回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 2012年9月6日, 東北大学百周年記念会館川内萩ホール
2. 岡田洋史, 丸山優史, 笠間泰彦, 飛田博実, 松尾豊, Li^+C_{60} の官能基化- Li^+PCBM 陽イオンの合成, 第42回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 2012年3月7日, 東京大学武田ホール
3. 飛田博実, Salts and Complexes of Li^+C_{60} : Conclusive Evidence of the Endhedral Structure and Their Unique Behavior, 錯体化学会第61回討論会ミニシンポジウム, 2011年9月17日, 岡山理科大学
4. 岡田洋史, 初めて単離・構造解析された金属内包 $[\text{60}]$ フラーレン Li^+C_{60} の化学, 第28回無機分析化学コロキウム, 2011年6月10日, 東北大学川渡共同セミナーセンター

[図書] (計1件)

1. 岡田洋史, 株式会社電子ジャーナル, 2013 ナノカーボン技術大全 CD-ROM 版第7編第5章Li内包フラーレンの大量合成技術, 2012年, 132–134 ページ

[その他]

ホームページ等

<http://inorg.chem.tohoku.ac.jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

飛田 博実 (TOBITA HIROMI)

東北大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号：30180160

(2) 研究分担者 ()

研究者番号：

(3)連携研究者

①渡邊 孝仁 (WATANABE TAKAHITO)

東北大学・大学院理学研究科・助教
研究者番号：90425413

②岡田 洋史 (OKADA HIROSHI)

東京大学・大学院理学研究科・
特任研究員
研究者番号：70518258