

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 4 月 28 日現在

機関番号：13901

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2013～2014

課題番号：25887029

研究課題名(和文)新規大環状化合物による包接を鍵とした金属内包フラーレンの可溶化と単離法の開発

研究課題名(英文) Solubilization and Isolation of Metallofullerenes by the Encapsulation with Novel Macrocylic Compounds

研究代表者

大町 遼 (OMACHI, Haruka)

名古屋大学・物質科学国際研究センター・助教

研究者番号：60711497

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：広範囲の応用・実用化の期待されている金属内包フラーレンについて、新規大環状化合物による包接を鍵とした可溶化と単離法の開発を目指した。剛直なパイ共役骨格を持つ新たな環状化合物を合成し、その化合物を用いた包接の評価を行った。この化合物は簡便に合成でき、多量に供給することが可能である。各種評価法から、一定のサイズを持つフラーレンを選択的に包接することができる性質をもつことを見出した。また、理論研究者との共同研究によって、従来にない新たなフラーレンを包接する環状化合物の設計を行い、その包接時の安定化エネルギーなどを評価した。

研究成果の概要(英文)：We have tackled the solubilization and the isolation of metallofullerene, which is a one of the promising nanocarbon materials, by the encapsulation with novel macrocyclic compounds. We have found that the pi-conjugated macrocycles are effective for the size-selective encapsulation of fullerenes. Using this technology, the size-selective extraction of metallofullerene have been achieved. We have also designed new macrocycles for the encapsulation of fullerenes and revealed the stabilization energies, the collaboration work with theoretical scientists.

研究分野：ナノカーボン化学

キーワード：フラーレン 環状化合物 包接

1. 研究開始当初の背景

金属内包フラーレンは炭素ケージ内に金属を内包した分子である。金属原子からフラーレン殻への電子移動に由来して特異な電子物性や光物性を示すことから、エレクトロニクスから医療など広範囲の応用・実用化の研究が急速に進んでいる。しかし、その物性には依然として未知な点が多く、また研究の対象となる金属内包フラーレンはごく一部に限られている。その原因としては分離・精製の障害が挙げられる。通常、成される金属内包フラーレンは大きさや形状が異なる種の混合物であり、かつ多量の非内包フラーレンを含む。一般的には高速液体クロマトグラフィー (HPLC) による分離法が用いられるものの、膨大な時間を必要とする上に試料の損失も避けられない。金属内包フラーレンの科学を発展させるためには、より優れた分離法の開発が不可欠である。

溶解性の低さも大きな問題であり、これは分離時だけでなく応用研究の際にも妨げとなる。エレクトロニクス分野では有機溶媒へと、医療分野では水へとそれぞれ可溶化させる手法が求められている。これまでの報告されている可溶化の手段としては、フラーレン骨格への直接的な修飾反応がほとんどを占めている。しかし、この場合にはしばしば官能基導入による不均一性や不安定性が問題となることも多い。実用化に向けては結合形成を伴わない可溶化法の開発が必要不可欠である。

2. 研究の目的

申請者は、精密に設計した π 共役骨格を有する環状化合物を合成し、その内部へ金属内包フラーレンを選択的に包接化させることで、前述の問題を解決できると発想した。本研究では、包接による金属内包フラーレンの可溶化、そして高速液体クロマトグラフィーを用いない新分離法の開発を推進した。

3. 研究の方法

(1) 申請者はこれまでシクロパラフェニレン (CPP) と呼ばれるベンゼンを環状につなげた化合物を合成し、その性質解明に関する研究を行ってきた。^[1] CPP の環内部に十分な空間が存在し、またフラーレンとの相互作用に有効であると考えられる π 共役骨格をもつ。そのため包接によって金属内包フラーレンを分離できるのではないかと予想し、研究を遂行した。

(2) (1) の手法によって金属内包フラーレンの分離ができるのであれば、 π 共役骨格を有する大環状化合物を合成することができれば、様々なサイズの金属内包フラーレンの分離が可能であると想定した。この際 CPP よりも合成しやすい大環状化合物をターゲットとして研究を推進した。

4. 研究成果

(1) 成果：雑誌論文5-①

3-(1) で示した着想に基づき、 C_{82} フラーレン類と空間サイズが一致すると考えられたベンゼン環 11 個からなる [11]CPP を用いて、ランタノイド原子を閉じ込めたフラーレン $M@C_{82}$ と包接するかを確認した。 1H NMR の測定において [11]CPP の特徴的なシグナル $Lu_2@C_{82}$ の添加により、大きく変化することが観測された (図 1 a)。この変化は直径サイズの異なる [12]CPP では全く変化は見られなかった (図 1 b)。このことから CPP はサイズ選択的な包接能力を有することが確認された。

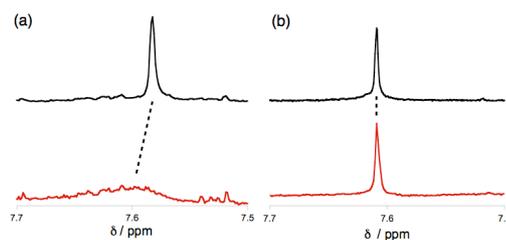


図 1. $Lu_2@C_{82}$ を添加前 (黒線) と添加後 (赤線) における [11]CPP (a) と [12]CPP (b) の 1H NMR のスペクトル変化

続いて各種の C_{82} フラーレン骨格を有する金属内包フラーレンに対して、蛍光スペクトルの消光による会合定数の評価を行った。 $Gd@C_{82}$ 、 $Lu_2@C_{82}$ 、 $Tm@C_{82}$ といった金属内包フラーレンを複合化し、会合定数はいずれもおおよそ $10^6 M^{-1}$ と非常に高く、金属内包フラーレンの錯体としてはこれまで最高であった $La@C_{82}$ とアザクラウンエーテルの複合体と同程度であることが明らかとなった。^[2]

以上の結果から、[11]CPP が C_{82} フラーレン骨格を有する金属内包フラーレンの選択的な抽出が可能であると考え、混合物からの抽出実験を行った。ガドリニウム (Gd) 内包フラーレンなど様々な種類のフラーレンを含有するトルエン混合液中に [11]CPP を添加すると赤褐色の沈殿が生成した。この沈殿物を分取し、質量分析を行ったところ、 $Gd@C_{82}$ フラーレンが選択的に抽出されることが明らかとなった (図 2 a および c)。このとき、沈殿を分離した溶液についても質量分析を行っており、溶液中にはほとんど $Gd@C_{82}$ フラーレンの取り残しがなく、効率的な分離・抽出が達成されている。この手法を用いることで従来の HPLC による生成よりも極めて短工程・短時間での分離が可能となった。今後は未知の金属内包フラーレンを含めた多種多様な金属内包フラーレンの選択的分離への展開が期待される。

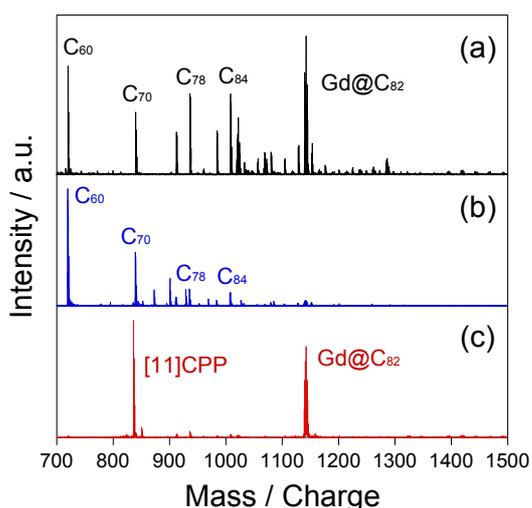


図2. フラーレンの混合抽出液(a)、[11]CPP添加後に沈殿を除去した抽出液(b)、そして[11]CPP添加後にえられた沈殿(c)の質量スペクトル

(2) 成果：雑誌論文5-②

3-(2)でのアイデアに基づいて、様々な大環状化合物の合成を試みた。π共役骨格を主骨格とし、ヘテロ原子によって繋がれた環状化合物を種々合成するとともに、フルーレンを用いて包接能力を評価した。すると、硫黄原子で繋がれた環状化合物がサイズ選択的にC₆₀フルーレンを包接することが明らかとなった。C₆₀フルーレン骨格を持つ金属内包フルーレンのほとんどは、これまで質量分析によって存在が確認されながらも、単離がされなかった歴史がある。そこで現在この大環状化合物を用いて、未知の金属内包C₆₀フルーレンの抽出を検討中である。

またこれ以外にも従来にはなかった平面型の環状化合物によるフルーレン内包の検討も行っている。われわれはこの物質について惑星の土星に見立ててナノサターンと位置づけた(図3)。理論計算によってこの物質の安定化エネルギーを評価したところ、それぞれが別々に存在するよりもナノサターンとして存在するほうが安定である可能性が示された。この結果は雑誌論文5-②として報告している。

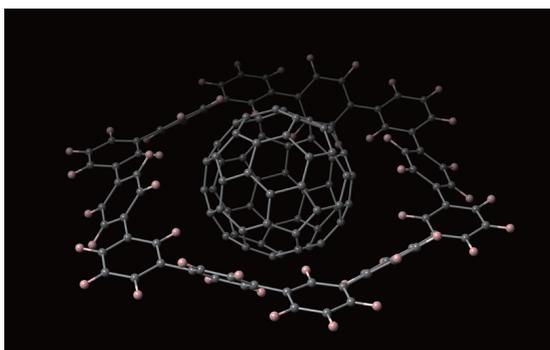


図3. C₆₀フルーレンと平面型の環状化合物の複合体であるナノサターン

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 中西勇介, 大町遼, 松浦沙奈枝, 宮田耕充, 北浦良, 瀬川泰知, 伊丹健一郎, 篠原久典, “Size-selective complexation and extraction of endohedral metallofullerenes with cycloparaphenylene”, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 53, pp 3102-3106, (2014).
- ② 木暮聖太, 大町遼, 篠原久典, 岡田晋, “Nano-Saturn: Energetics of the Inclusion Process of C₆₀ into Cyclohexabiphenylene”, *J. Phys. Chem. C*, 119, pp 8931-8936, (2015).
- ③ Hong En Lim, 宮田耕充, 藤原美帆, 岡田晋, Zheng Liu, Arifin, 佐藤香代子, 大町遼, 北浦良, Stephan Irle, 末永和知, 篠原久典, “Fabrication and Optical Probing of Highly Extended, Ultrathin Graphene Nanoribbons in Carbon Nanotubes”, *ACS Nano*, ASAP.

[学会発表] (計6件)

- ① Haruka Omachi, “Selective Complexation and Extraction of Endohedral Metallofullerenes with Cycloparaphenylene,” 16th IRTG Joint Symposium, University of Münster, Germany, November, 2013.
- ② 大町遼, “カーボンナノチューブへの新規修飾反応とその応用,” 統合物質創製化学推進事業第5回若手研究会, 休暇村支笏湖, 北海道, 2014.
- ③ 大町遼, “有機合成化学とナノカーボン科学へのアプローチ,” 岡田研究室セミナー, 筑波大学, つくば, 2014.
- ④ Haruka Omachi, “tert-Butoxide Mediated Arylation of Single-wall Carbon Nanotubes with Iodoarenes,” 2nd International Conference of Smart Systems Engineering 2014, Yamagata University, Yonezawa, Japan, 2014.
- ⑤ Haruka Omachi, Takuya Nakayama, Eri Takahashi, Yasutomo Segawa, Kenichiro Itami, “Synthesis of Carbon Nanotubes from Cycloparaphenylenes,” 2014 Reaxys Inspiring Chemistry Conference, Grindelwald, Switzerland, 2014.
- ⑥ 大町遼, “カーボンナノチューブの内部空間を利用した新物質創製,” 日本化学会第95春季年会 Reaxys PhD Prize ランチョンセミナー, 日本大学, 船橋, 2015.

[図書] (計1件)

- ① 大町遼, 篠原久典, “フルーレン・金属内包フルーレンの分子構造と電子物性”,

フラーレン誘導体・内包技術の最前線
(監修：松尾 豊)、シーエムシー出版、
2014.

[その他]

ホームページ等

<http://nano.chem.nagoya-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大町 遼 (OMACHI, Haruka)

名古屋大学・物質科学国際研究センター・
助教

研究者番号：60711497