

## 研究報告書

### 「炭素 $\pi$ 共役系分子錯体の非平衡単分子界面科学」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成24年10月～平成28年3月

研究者: 村田 靖次郎

#### 1. 研究のねらい

様々な界面や表面の中でも、小分子の固体への吸着は基礎ならびに応用の両面から大きな注目を集めている。例えば、多孔質の物質である活性炭は、その微細な細孔に多くの物質を吸着させる性質をもつため、脱臭・水質浄化・毒物中毒における毒の吸着等に広く用いられている。しかし、その表面は非極性であるため、水のような分子量の小さい極性分子の吸着能力は低い。もし、活性炭の細孔に「自在に開閉が可能なフタ」を設けることができれば、これまで吸着されなかった物質を固体中に閉じ込めることができるようになるはずである。

一方、フラーレン・カーボンナノチューブ・グラフェン等のナノカーボンは、その特異な構造・高い安定性・他には見られない光電子物性を持っていることから、近年非常に高い注目を集めている。フラーレンの骨格内部に小分子・原子・金属イオン等が導入された内包フラーレンは、例えば内包された金属から外側のフラーレン骨格への電子移動に伴う新たな電子的・磁氣的性質の発現や、骨格が開口部をもつ場合には中心元素を出し入れできるナノコンテナーとしての利用などが期待される。しかし金属内包フラーレンを得る従来法は、金属酸化物を練りこんだ炭素棒のアーク放電やレーザー照射などの物理的手法に限られており、収率も1%にはるかに及ばないほど低く、副生する多種の空のフラーレンからの分離には多大な労力が必要である。そこで、望みのフラーレン骨格内部に多様な元素を内包させる一般的方法論の開発が切望されている。

構造の明確な単分子同士の界面を創出することができれば、これまでは不可能であった界面の分子レベルでの理解が可能となる。本研究では、球状の炭素  $\pi$  共役分子であるフラーレンの内部空間に、小分子を完全に閉じ込めるという分子技術を開発することにより、小分子の脱離が不可能な、中性分子同士の熱力学的に非平衡な単分子界面を創出する。本研究で得られる分子錯体では、フラーレン骨格は光や酸化還元活性であり、一方、内包された分子・原子は、外界から完全に隔離されるものと期待される。分子の外形を変化させることなく、フラーレンに電気双極子を導入できるという特徴を活かし、薄膜状態における固体物性の制御を図る。本研究により、機能性  $\pi$  共役化合物の物性制御における新たな方法論を構築する。

#### 2. 研究成果

##### (1) 概要

内包水分子がフラーレン  $C_{60}$  の化学反応性に与える影響を調べるため、固体反応条件下における二量化反応を検討した。その結果、 $H_2O@C_{60}$  のこの条件下での化学反応性は中空のものほとんど変わらないことがわかった。次に、内包水分子が  $C_{60}$  の固体物性に与える影響を調べるために、溶媒や共結晶分子を含まない  $H_2O@C_{60}$  単結晶を作製し、単結晶における比誘電率の温

度依存性を測定したところ、温度を下げることで比誘電率が向上することが観測された。すなわち、内包された中性小分子によるフラーレンの物性制御が可能であることが初めて示された。

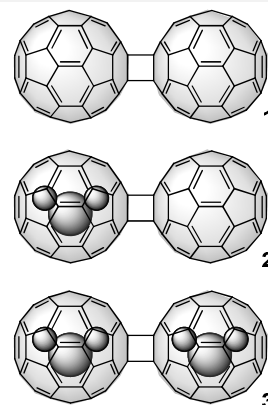
既存の開口フラーレンの開口部を拡大することができれば、より大きな分子をフラーレン骨格内部に挿入することが可能となる。そこで、巨大な開口部をもつ  $C_{60}$  誘導体を新たに合成し、その内部への  $N_2$  分子の導入を検討した。小分子の挿入後、その放出を抑制するために開口部のカルボニル基の1つを還元することにより「ストッパー」を形成させた。同様に  $CO_2$  ガスを用いて同様の操作を行い、得られた生成物の HPLC による精製を行った。X 線構造解析の結果、 $N_2$  および  $CO_2$  は開口体の中央に位置し、長軸を開口部に向けていることが明らかとなった。

開口フラーレンは、小分子内包フラーレン合成の中間体として重要であるばかりではなく、骨格の炭素原子が異種原子に置換されたヘテロフラーレンの前駆体としても極めて有用である。しかし開口フラーレン自体の合成例は限られており、特に例の少ない  $C_{70}$  の開口体合成に取り組んだ。その結果、開口  $C_{70}$  誘導体におけるカルボニル炭素が硫黄原子に置換された構造をもつ  $C_{69}S$  の開口体が合成できることを見いだした。

フラーレン  $C_{60}$  の炭素原子の1つを窒素原子で置き換えたアザフラーレン  $C_{59}N$  は、二量体として存在し、単量体をラジカル種として容易に発生できることが知られている。そこで、小分子をその骨格内部に挿入することができれば、 $C_{60}$  の場合とは異なる興味深い知見が得られると期待される。そこで、 $C_{59}N$  前駆体の開口部をさらに拡大し、水素分子を挿入し、その後開口部を部分的に修復する手法を開発することによって、 $H_2$  分子を内包した  $C_{59}N$  前駆体を合成した。

## (2) 詳細

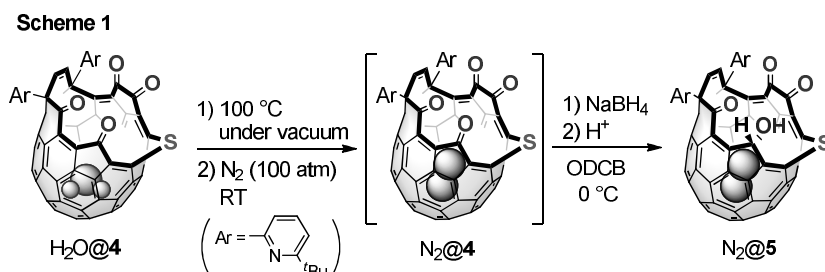
**[水を内包した  $C_{60}$  の性質]** 内包水分子がフラーレンの化学反応性に与える影響を調べるため、固体反応条件下における二量化反応を検討した。 $H_2O@C_{60}$  と  $C_{60}$  を 1:1 の比率で混合し、1 当量の 4-アミノピリジンと共に高速振動粉碎処理を行った。得られた反応混合物の HPLC 分析の結果、三種類のダイマー 1-3 が生成しており、これらのピークが内包水分子の数の違いにより明確に分離して観測された。その面積比から 1-3 の生成比は 1:2:1 と見積もられ、 $H_2O@C_{60}$  のこの条件下での化学反応性は中空のものとはほとんど変わらないことがわかった。さらに化合物 3 の単結晶を作製し X 線構造解析をおこなった結果、内包された水分子はフラーレンの中央に位置しており、約 9 Å の距離に固定されていることが明らかとなった。



次に、内包水分子が  $C_{60}$  の固体物性に与える影響を調べるために、溶媒や共結晶分子を含まない  $H_2O@C_{60}$  単結晶を作製し、X 線構造解析をおこなった。その結果、内包水分子は 20 K においても  $C_{60}$  内部で自由回転していることが明らかとなった。さらに、単結晶における比誘電率の温度依存性を測定したところ、中空の  $C_{60}$  では比誘電率は低くその温度依存性は観測されなかったが、 $H_2O@C_{60}$  では温度を下げることで比誘電率が向上することが観測された。この現象は内包水分子の自由回転が遅くなることに起因していると考えられ、内包された中性小分子によるフラーレンの物性制御が可能であることが初めて示された。

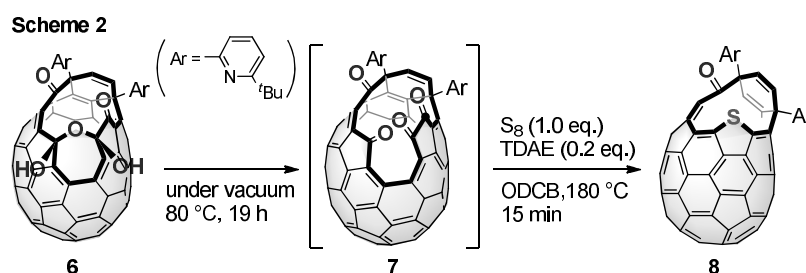
**[巨大開口部をもつ C<sub>60</sub> 誘導体内部への小分子導入]** 既存の開口フラレンの開口部を拡大することができれば、より大きな分子をフラレン骨格内部に挿入することが可能となる。TDAE 存在下、開口 C<sub>60</sub> のテトラケトン体と単体硫黄との熱反応により、開口部に硫黄が 1 つ挿入された 17 員環開口体 **4** が得られた。理論計算の結果、**4** は N<sub>2</sub> が容易に通過する開口部をもつことが示されたので、**4** の内部への N<sub>2</sub> 分子の導入を検討した。すなわち、水分子を内包した **4** の粉末を真空下で加熱した後、高

圧の窒素ガスと室温で接触させ、N<sub>2</sub> の放出を抑制するために開口体 **4** のカルボニル基の 1 つを還元し、



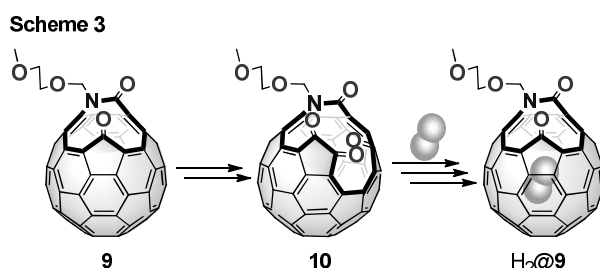
開口部位における「ストッパー」を形成させた (Scheme 1)。得られた生成物は、<sup>1</sup>H NMR および質量分析の結果から、H<sub>2</sub>O あるいは N<sub>2</sub> を内包した **5** の混合物であったが、HPLC (Buckyprep カラム) で精製することにより N<sub>2</sub>@**5** を単離することができた。同様に CO<sub>2</sub> ガスを用いて同様の操作を行い、得られた生成物の HPLC による精製を試みたところ、CO<sub>2</sub>@**5** が得られた。N<sub>2</sub>@**5** および CO<sub>2</sub>@**5** の単結晶を作製し、X 線構造解析をおこなった結果、窒素分子および二酸化炭素分子は開口体 **5** の中央に位置し、長軸を開口部に向けていることが明らかとなった。

**[チアフラレン C<sub>69</sub>S 誘導体の合成]** 開口フラレンは、小分子内包フラレン合成の中間体として重要であるばかりではなく、骨格の炭



素原子が異種原子に置換されたヘテロフラレンの前駆体としても極めて有用である。しかし開口フラレン自体の合成例は限られており、特に例の少ない C<sub>70</sub> の開口体合成に取り組んだ。C<sub>70</sub> ではその低い対称性のため、C<sub>60</sub> の場合と比べて、異性体の分離ならびに構造決定をいかに効率良く進めるかが重要となる。そこで、開口 C<sub>70</sub> のさらなる開口部拡大を当初の目的として、**7** に対する硫黄挿入反応を検討した。すなわち、**6** を真空下で加熱して **7** を発生させ、テトラキスジメチルアミノエチレン存在下での単体硫黄との熱反応を検討したところ、予想した化合物は全く生成せず、**8** が 36% 収率で単離された (Scheme 2)。**8** の構造は単結晶 X 線構造解析より決定され、カルボニル炭素が硫黄原子に置換された構造をもつ C<sub>69</sub>S の開口体であることが明らかとなった。

**[水素分子を内包した C<sub>59</sub>N 前駆体の合成]** フラレン C<sub>60</sub> の炭素原子の 1 つを窒素原子で置き換えたアザフラレン C<sub>59</sub>N は、二量体として存在し、単量体をラジカル種として容易に発生できることが知られている。そこで、小分子をその骨格内部に



挿入することができれば、 $C_{60}$  の場合とは異なる興味深い知見が得られると期待される。開口部にケトラクタム構造をもつ  $C_{60}$  誘導体 **9** は、アザフラレンを合成するための重要な鍵中間体として知られているが、その開口部の大きさは小分子を内部へ挿入するのに十分ではない。そこで、誘導体 **9** の開口部をさらに拡大し、小分子を挿入し、その後修復する手法を開発することを目的として、その反応性について検討した。ケトラクタム **9** と *N*-メチルモルホリン *N*-オキドを微量の水存在下で加熱することで、新規 12 員環開口体を合成した。その構造は APCI-MS,  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, UV-Vis, IR スペクトルおよび理論計算の結果に加え、単結晶 X 線構造解析の結果から決定した。その開口部上の水分子はトリフルオロ酢酸無水物 (TFAA) 存在下で容易に脱離し、定量的に **10** が得られることがわかった。高圧の水素ガス雰囲気下では、**10** の内部への  $\text{H}_2$  分子の挿入が可能であることがわかった。さらに、水素分子を内包した **10** の閉環反応を検討したところ、トリフェニルホスフィンとの反応により、65%の収率で水素分子内包体 **9** に変換されることがわかった (Scheme 3)。

### 3. 今後の展開

内部に  $\text{H}_2\text{O}$  分子が内包されたフラレン  $C_{60}$  の合成が達成されて以降、内包  $\text{H}_2\text{O}$  分子に由来する特異な性質の発現が期待され、関連する実験研究を行ってきた。実験研究に加え、 $\text{H}_2\text{O}@C_{60}$  についての量子化学計算や分子動力学計算も報告されており、フラレンの固体物性や、外界から隔離された水分子の量子化学的な挙動を明らかにする研究に指針を与えてくれる。また、外側の化学反応性に与える影響や  $\text{H}_2\text{O}$  分子を内包した  $C_{60}$  誘導体にも興味は広がる。さらに、内部空間のより大きな  $C_{70}$  や、ヘテロ原子をフラレン骨格に有するヘテロフラレンにおいて  $\text{H}_2\text{O}$  分子を内包させることによって、関連研究はさらに発展するであろう。加えて、有機合成手法で合成した  $\text{He}@C_{60}$  ならびに  $\text{He}@C_{70}$  に対して、窒素原子を追加で挿入できることが知られており、既存法では合成困難な新しい内包フラレンを発生できる可能性もある。本研究にて推進してきた内包フラレン合成法は、原理的には任意の小分子を様々なフラレン骨格内部に挿入する一般化された手法に発展する可能性をもっており、今後の合成の発展、得られた生成物の物性解明、ならびに有機デバイス等への応用に期待がもたれる。

### 4. 評価

#### (1) 自己評価

(研究者)

既存の分子科学分野における未解決課題に対する問題提起を基に、大きな研究目標を設定し、具体的なテーマ設定を行うことによって、着実に研究成果を挙げている。得られた研究成果は、直ぐにはデバイスや機能性物質としての応用へと直結するものではないものの、新しい物質合成とそれをういた新しい現象の発見が達成され、基礎科学に対する貢献は大きい。研究実施体制は計画通りの堅実なものであり、研究費の執行状況は適切である。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

村田研究者は、球状の炭素  $\pi$  共役分子であるフラーレンの内部空間に、小分子を完全に閉じ込めるといふ分子技術を開発することを目的に、研究目標、テーマ設定をしっかりと行い着実に実験を進め、研究成果につながった。具体的には、①水を内包したC60の性質として、水分子内包フラーレンH2O@C60単結晶の比誘電率向上を観測し、内包された中性小分子によるフラーレンの物性制御が可能であることを初めて示した。②巨大開口部をもつC60誘導体内部への小分子導入として、N2およびCO2の導入に成功し、X線構造解析の結果、N2およびCO2は開口部の中央に位置し、長軸を開口部に向けていることを明らかにした。③開口C70誘導体におけるカルボニル炭素が硫黄原子に置換された構造をもつC69Sの開口体が合成できることを見いだした。④C59N前駆体の開口部をさらに拡大し、水素分子を挿入し、その後開口部を部分的に修復する手法を開発することによって、H2分子を内包したC59N前駆体を合成に成功した。これらの分子技術の開発により、小分子の脱離が不可能な、中性分子同士の熱力学的に非平衡な単分子界面を創出した。今後、合成の発展、生成物の物性解明、ならびに有機デバイス等への応用が期待される。

## 5. 主な研究成果リスト

### (1) 論文(原著論文)発表

- |   |
|---|
| 1. Futagoishi, T.; Murata, M.; Wakamiya, A.; Sasamori, T.; Murata, Y. "Expansion of Orifices of Open C <sub>60</sub> Derivatives and Formation of an Open C <sub>59</sub> S Derivative by Reaction with Sulfur" <i>Org. Lett.</i> <b>2013</b> , <i>15</i> , 2750-2753.  |
| 2. Zhang, R.; Murata, M.; Wakamiya, A.; Murata, Y. "Synthesis and X-Ray Structure of Endohedral Fullerene C <sub>60</sub> Dimer Encapsulating a Water Molecule in Each C <sub>60</sub> Cage" <i>Chem. Lett.</i> <b>2013</b> , <i>42</i> , 879-881.  |
| 3. Hashikawa, Y.; Murata, M.; Wakamiya, A.; Murata, Y. "Synthesis of Open-cage Ketolactom Derivatives of Fullerene C <sub>60</sub> Encapsulating a Hydrogen Molecule" <i>Org. Lett.</i> <b>2014</b> , <i>16</i> , 2970-2973.  |
| 4. Zhang, R.; Futagoishi, T.; Murata, M.; Wakamiya, A.; Murata, Y. "Synthesis and Structure of an Open-cage Thiafullerene C <sub>69</sub> S: Reactivity Differences of an Open-Cage C <sub>70</sub> Tetraketone Relative to its C <sub>60</sub> Analogue", <i>J. Am. Chem. Soc.</i> <b>2014</b> , <i>136</i> , 8193-8196.                 |
| 5. Futagoishi, T.; Murata, M.; Wakamiya, A.; Murata, Y. "Trapping N <sub>2</sub> and CO <sub>2</sub> on the Sub-nano Scale in Confined In-ternal Spaces of Open-cage C <sub>60</sub> Derivatives: Isolation and Structural Characterization of Host-Guest Complexes", <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> <b>2015</b> , <i>54</i> , 14791-14794. |

### (2) 特許出願

研究期間累積件数: 0件

### (2) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. Synthesis and Reactions of Novel Endohedral Fullerenes (Invited Lecture), Yasujiro Murata,

Yuta Morinaka, Tsukasa Futagoishi, Rui Zhang, Michihisa Murata, and Atsushi Wakamiya, 15th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, 28 July–2 Aug, Taipei, Taiwan.

2. Novel Endohedral Fullerenes: Synthesis and Reactions (Plenary Lecture), Yasujiro Murata, The Third Symposium on "Carbon Nanoforms", 26–27 September, 2013, Madrid Institute for Advanced Studies in Nanoscience, Madrid, Spain.
3. フラーレン骨格の化学変換による小分子内包体の合成、村田靖次郎、第 63 回高分子討論会、2014 年 9 月 24–26 日、長崎大学、長崎
4. 炭素  $\pi$  共役系分子錯体の非平衡単分子界面科学、村田靖次郎、第5回 CSJ 化学フェスタ 2015、2015 年 10 月 13–15 日、タワーホール船堀、東京
5. Open-cage Fullerenes toward Endofullerenes and Heterofullerenes, Yasujiro Murata, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2015), 15–20 December, 2015, Honolulu, USA.