

分子手術法による新規内包フラーレン類合成と機能開発

村田 靖次郎

京都大学 化学研究所

【緒言】

炭素が球状に結合した中空の分子、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。しかも、得られる金属内包フラーレンは本来極めて僅少量しか生じない C_{80} 以上の高次フラーレンが中心であり、最も生成量の多い C_{60} 内部への金属導入はほとんどみられない。希ガス内包フラーレンに関しては、He, Ne, Ar 等が C_{60} に 3000 気圧 650°C という過酷な条件において僅か 0.1% (すなわち 1000 個に1個の割合で) 挿入されるのみである。このような合成法に関する問題のため、バルクとしての内包フラーレン類の物性探索はほとんど未開拓である。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。

容易に入手可能な中空の C_{60} を出発物質としてフラーレン骨格に穴を開け、その開口部より小分子・原子・金属イオン等を導入し、さらに開口部を元通りに閉じるという、いわば「分子手術」とも言える手法は最も明快な内包フラーレンの有機合成法である。本研究では有機合成の手法を駆使して、従来の物理的な手法とは異なる全く新しい内包フラーレンの選択的かつ一般的な合成法の開拓を目指して以下の研究を行った。

【結果と考察】

(1) 水素分子を内包したフラーレンの合成

図1に示すように、フラーレン C_{60} を出発原料とする3段階の有機反応(トリアジン誘導体との熱反応、酸素による炭素-炭素二重結合の開裂、ならびに開口部への硫黄原子の挿入)により、13員環から構成される開口部をもつ C_{60} 誘導体を合成した。この化合物に対して、800 気圧 200°C の条件下、水素ガスを8時間接触させると、1個の水素分子が内部に挿入された分子錯体がほぼ定量的に得られることがわかった。次いで、4段階の有機反応によりこの開口部を修復し、従来法では合成できなかった $H_2@C_{60}$ を合成・単離することに成功した^{1,2}。

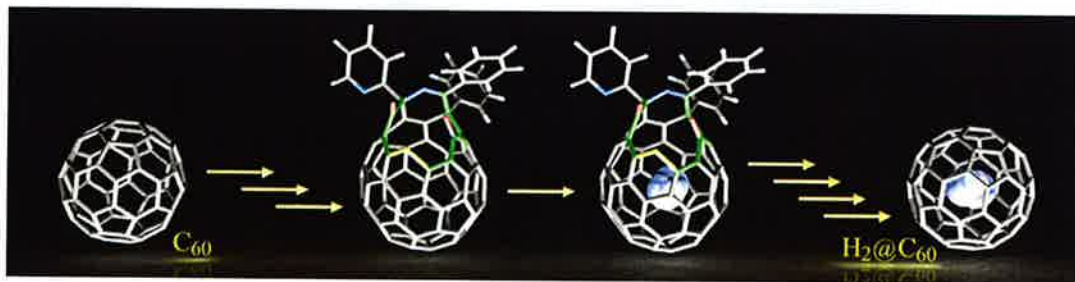


図1. 分子手術法による水素分子内包 C_{60} の合成

次に、この手法が他のフラーレンにも適用出来るかどうかを検討した。すなわち、類似の反応を C_{60} よりも大きな C_{70} へ適用したところ、上記の開口 C_{60} と同程度の大きさの開口部をもつ C_{70} 誘導体を合成することができ、X線結晶構造解析によりその構造を決定した。この開口 C_{70} に対して内部への水素分子の挿入を 890 気圧、230°C の条件で試みたところ、1個の水素分子が挿入されたもの(収率 97%)に加えて、2個の水素分子が挿入された分子錯体(収率 3%)が生成することが明らかとなった。この開口 C_{70} 内部に内包された2個の水素分子は、室温では上下の位置を非常に早い速度で入れ替わっていること

が温度可変 NMR 測定により明らかとなった³。

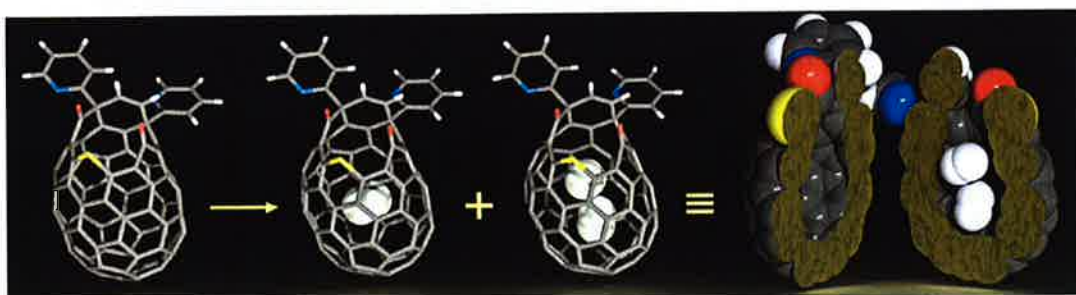


図2. 開口 C₇₀ への2個の水素分子挿入

さらに、H₂@C₆₀ の合成法と同様に、開口 C₇₀ の開口部を4段階の有機反応で順次縮小することによって1個または2個の水素分子を内包した H₂@C₇₀ と (H₂)₂@C₇₀ を合成し、それぞれを単離することにも成功した⁴。

(2) 開口部の大きさの制御

フラレン骨格上の開口部の大きさは、小分子を内部に導入するのに必要なエネルギーと密接な関係がある。そこで、開口部の大きさを制御することを目的に開口部の化学変換を試みた。その結果、図3に示すように、様々な大きさの開口部をもつ C₆₀ 誘導体を合成することができた。開口部のサイズの評価には、内包された水素分子の放出速度測定から活性化エネルギーを決定した⁵。また、密度汎関数法を用いる理論計算により、このエネルギーの大きさは再現され、未知の化合物の開口部の大きさを評価できることを示すことができた。

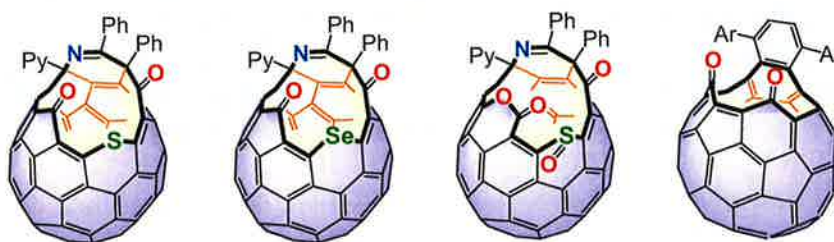


図3. 新しい開口 C₆₀ 誘導体

(3) 内包された水素分子の性質

フラレン骨格に内包された水素分子は、球状のフラレンπ共役電子系によって取り囲まれており、外界からは完全に遮断された特殊な環境下にあるため、通常の水素ガスとは異なる性質を有する。例えば、¹H NMR 測定においては、内包水素分子のシグナルは-1.44 ppm (H₂@C₆₀)に観測され、フラレン骨格の環電流により磁氣的に遮蔽されていることを示している。また、H₂@C₆₀ において、内包水素分子のオルト-パラ水素の変換速度を求めたところ、溶媒中の値よりも大きな半減期であることが明らかとなった⁶。これは、内包水素が孤立した状態であることを示している。一方、C₆₀、H₂@C₆₀、ならびに D₂@C₆₀ による一重項酸素の失活速度を求めたところ、H₂の内包体が、空の C₆₀ や重水素内包体よりも大きな値をもつことがわかった。これは内包された H₂ 分子がフラレンのπ共役系を通して外界の分子と相互作用が可能であることを示している⁷。このように、内包分子の孤立性と外界との相互作用が可能であるという相反する性質が観測された。

発表論文

1. Komatsu, K.; Murata, M.; Komatsu, K. *Science* **2005**, 307, 238.
2. Murata, M.; Murata, Y.; Komatsu, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 8024.
3. Murata, Y.; Maeda, S.; Murata, M.; Komatsu, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 6702.
4. Murata, M.; Maeda, S.; Morinaka, Y.; Murata, Y.; Komatsu, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 15800.
5. Chuang, S.-C.; Murata, Y.; Murata, M.; Komatsu, K. *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 6447.
6. Turro, N. J.; Marti, A. A.; Chen, J. Y.-C.; Jockusch, S.; Lawler, R. G.; Ruzzi, M.; Satori, E.; Chuang, S.-C.; Komatsu, K.; Murata, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 10506.
7. Lopez-Gejo, J.; Marti, A. A.; Ruzzi, M.; Jockusch, S.; Komatsu, K.; Tanabe, F.; Murata, Y.; Turro, N. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 14554.