

# 金属内包フラーレン の分子変換

赤坂 健

筑波大学先端学際領域研究センター 教授

土屋敬広

筑波大学先端学際領域研究センター 講師

(所内対応) 永瀬 茂、溝呂本直美

C<sub>60</sub>の発見以来、炭素ケージの内側の空洞に原子を入れるという試みが活発に行われ、金属原子、希ガス、窒素原子などを内包したフラーレンが生成・単離されている<sup>[1]</sup>。なかでも、最近、金属原子が球殻状炭素ケージのなかに内包されたフラーレンの生成と単離には、その特殊な構造だけでなく新規な特性を示す物質として非常に大きな関心が寄せられている。金属内包フラーレンが注目される一番の理由は、金属原子からフラーレンへの電子移動であろう。例えば、La原子を1個内包したフラーレンでは、La原子から3個の電子が移動し、形式的にLa<sup>3+</sup>Cn<sup>3-</sup>と記述できる電子構造となる。このように非常に興味深い構造と性質を有する金属内包フラーレンであるが、その構造が明らかになっているものは未だ少ない。それは、生成量が少ないことや分離精製が困難であることに加え、多くの金属内包フラーレンが常磁性であり、空フラーレンの構造決定に非常に有用な<sup>13</sup>C NMRによる構造決定ができないことに由来する。そこで、我々は常磁性金属内包フラーレンの電解法によるイオン化を検討し、得られるアニオン体を用いた<sup>13</sup>C NMRによる構造決定法を確立した<sup>1)</sup>。この結果を基に、金属内包フラーレンイオンの特異な溶解性に着目し、新規な金属内包フラーレンの大量分離法の開発にも成功

している<sup>[2]</sup>。本稿では、大量に得られるようになった金属内包フラーレンを用いた分子変換に関して、「実験と理論のinterplay」による共同研究を通して得られた最近のトピクスを中心に解説する。

## 金属内包フラーレンの化学修飾

M@C<sub>82</sub> (M = Y, La, Ce, Pr) の主異性体は、これらのアニオン体の<sup>13</sup>C NMR測定によって何れもC<sub>2v</sub>対称の構造をとり24種類の非等価炭素があることが明らかにされている<sup>[1]</sup>。このため、M@C<sub>82</sub>への付加反応において多くの反応点が存在するので、付加位置の異なる数多くの異性体が生成する可能性がある。実際に、La@C<sub>82</sub>とケイ素-ケイ素結合を有する三員環化合物ジシリラン (disilirane) やジアゾメタン (diazomethane) との反応では、共に数種類の付加体が生成する<sup>[1]</sup>。しかしながら、La@C<sub>82</sub>とアダマンタンジアジリン (adamantanediazirine) との光反応では、位置選択的にアダマンタン付加体 (La@C<sub>82</sub>Ad) が生成することが見出された (図1)<sup>[3]</sup>。この反応を詳細に解析したところ、C<sub>82</sub>ケージの電子状態とπ電子系の歪みが重要な役割を果たしており、アダマンタンジアジリンの光照射によって生成する求電子性のアダマンタンカルベンは、La原子近くの負に荷電した炭素へ選択的に付加していることが明らかとなった。これに対し、求核試薬との反応では、+3の電荷をもつLa原子から遠い炭素上への付加が予想される。塩基性条件下、臭化マロン酸ジエチルエステル (diethyl bromomalonate) を用いた反応 (Bingel反応) により求核的な環化付加反応を行うと、確かにLa原子から遠い炭素上へ付加した化合物が主として得られた (図2)<sup>[4]</sup>。興味深いこ

とに、このBingel反応においては求核的な付加反応は進行したものの、引き続いて起こると予想された環化反応は進行せず、求核付加により生成したアニオンが酸化された付加体La@C<sub>82</sub>R (R = CBr(CO<sub>2</sub>Et)<sub>2</sub>) が主生成物であった。

このように金属内包フラーレンのケージ上の電荷の偏りをうまく利用した反応点の制御が可能であることは、今後、様々な金属内包フラーレンの化学修飾を行う上で非常に重要な知見である。

一方、La<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>の2つのLa金属原子はC<sub>80</sub>ケージ内を自由回転運動していることが明らかにされている<sup>[1]</sup>。このような金属内包フラーレンの金属原子の位置や動きに関する研究は最近始まったばかりであるが、金属原子の動的挙動に由来する新しい物性の発現が期待される。特に炭素ケージへの付加反応等による電子的な摂動で内包金属

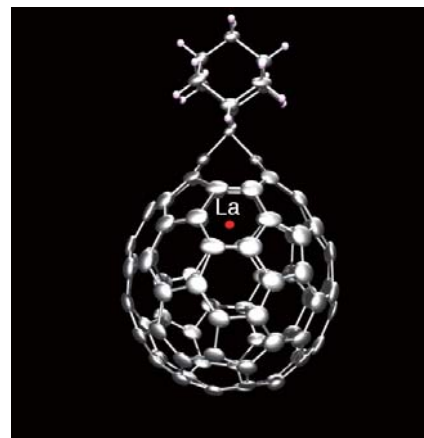


図1

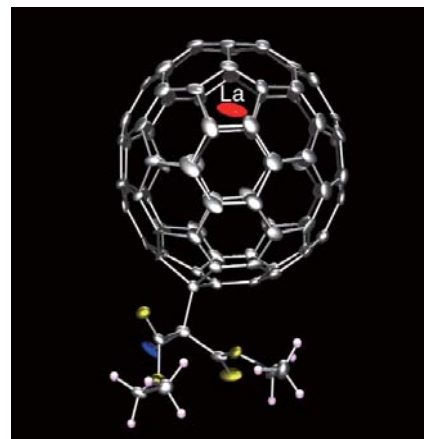


図2

原子の動きを制御することが出来れば、金属原子の内部運動を情報として取り出し分子スイッチとして利用する等多方面への応用が期待される。内包金属の動的挙動はフラレンケージ内の静電電位の分布によって決まる。このことは、フラレンケージの静電電位の形を変化させることによって内包金属の動的挙動の制御が可能であることを示している<sup>[1]</sup>。そこで、金属内包フラレンを化学修飾することによりフラレンケージ内の静電電位分布を変化させ、金属の動的挙動を制御することを検討した。金属内包フラレンとしてはM<sub>2</sub>@C<sub>80</sub> (M = La, Ce) を用いて検討した。

Ce<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>とジシリランとの熱反応により、相当する1:1付加体を合成した。HPLCにより単離精製された付加体の温度可変1H NMRの測定において、幾つかのシグナルが温度に依存してシフトした。これはCe原子上のf電子に由来する常磁性シフトと考えられる。ケージ内部のCe原子上のf電子の影響が、ケージの外側に付加した置換基の水素にまで及んでいることは非常に興味深い。付加体の構造は、X線結晶構造解析により決定された(図3)。2つのCe原子は、赤道上の2カ所に局在化していることが明らかとなった<sup>[5]</sup>。La<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>やCe<sub>2</sub>@C<sub>78</sub>についてもジシリランとの反応により1:1付加体を得てい

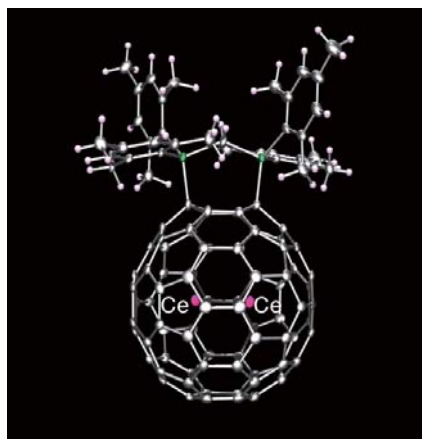


図3

る(図4, 5)。

また、オキサゾリジノン(oxazolidinone)との反応による炭素置換基のLa<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>への導入では、2種類の誘導体が生成するが、そのうちの1つについてはX線結晶構造解析により構造が決定された。非常に興味深いことに、図3のケイ素置換基を導入した場合とは異なる位置で、2つのLa原子が止まっている(図6)<sup>[6]</sup>。これらの結果は理論計算によっても支持された。

化学修飾によりフラレンケージ内部の静電電位を変化させ、内包金属の位置や動的挙動の制御が可能であることが分かった。炭素ケージに囲まれて外部から触ることのできない内包金属原子を、化学の力で制御したと言える。今後様々な機能性分子創製への足掛かりになると期待される。

## 金属内包フラレン錯体の超分子化学

特異な電子的性質と磁気特性を示す金属内包フラレンの超分子化学については興味を持たれるが、これまでほとんど研究例がなかった。最近筆者らは常磁性金属内包フラレンLa@C<sub>82</sub>とアザクラウンエーテル<sup>[7]</sup>および硫黄間をcis-オレフィンで架橋した不飽和チアクラウンエーテル<sup>[8]</sup>との特異的な電子移動型包接錯体の形成を見いだした。これまで有機分子からC<sub>60</sub>等の空フラレンへの電子移動については数多く報告されているが、これらは光誘起によるもので、基底状態での電子移動はほとんど起こらないとされていた。これに対し、空フラレンよりも非常に優れた電子受容能をもつ金属内包フラレンでは、アザクラウンエーテル等の比較的ドナー性が低い化合物からでも基底状態で電子移動が起こることが明らかとなった。ま

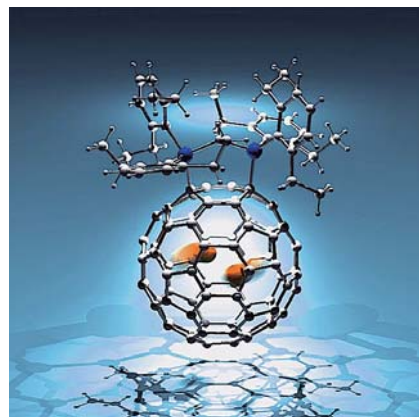


図4

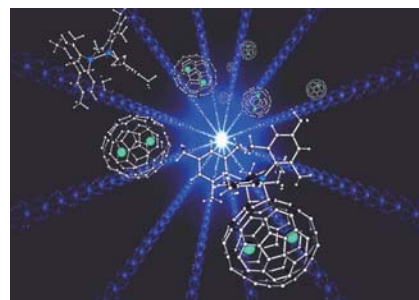


図5

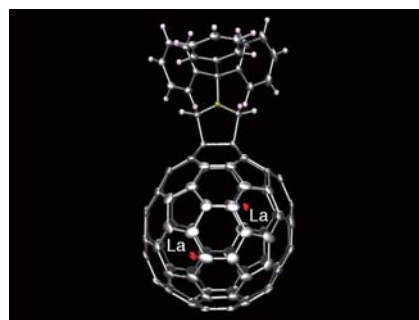


図6

N,N,N',N'-テトラメチル-p-フェニレンジアミン(N,N,N',N'-tetramethyl-p-phenylenediamine, TMPD)との溶液中での挙動について検討を行ったところ、反磁性La@C<sub>82</sub>アニオンとTMPDラジカルカチオンの生成が確認され、この場合にも基底状態において電子移動を伴い1:1の錯体を形成することが分かった(図7)<sup>[9]</sup>。興味深いことに、この電子移動は完全な平衡状態にあることから溶媒の誘電率や温度を変化させることによって平衡が偏り、電子移動を可逆的にコントロール出来ることが明らかとなった。さらに電子移動の前後では可視-近赤外吸収スペクトルが大きく異なることから、ソルバトクロミズムやサーモクロミズムといった現象も観測されている。このようなスピンサイト交換現象の発現は非常に低い還元電位を有し、且つ還元体が

安定な常磁性金属内包フラーレン特有の現象である。

## おわりに

金属内包フラーレンは、次世代の金属-炭素ハイブリッド材料として非常に注目されている分子である。化学修飾による機能化は材料への応用として非常に重要であり、炭素ケージへの置換基の導入だけでなく、内包された金属原子やクラスターの位置の制御も可能で、これまでのC<sub>60</sub>等の空フラーレンの化学修飾とは大きく異なり幅広い多様性が期待される。さらに、金属内包フラーレンの超分子化学も今後大変興味深い発展が期待される。優れた酸化還元特性をもち、常磁性化と反磁性化をも容易に制御できる金属内包フラーレンを超分子的に自在に配列して集積化することができれば、次世代のスピンナノデバイスへの応用の可能性が飛躍的に高まる。金属内包フラーレンの化学修飾や超分子化学に関する研究は始まったばかりであり、今後研究が進むに連れてより精密な構造や物性の制御が可能になると期待される。

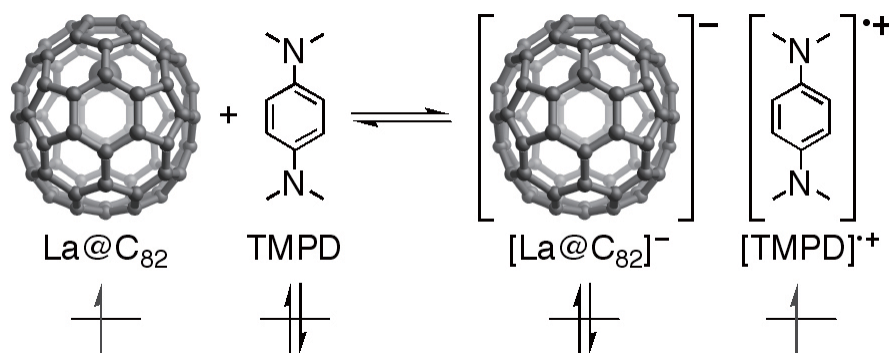


図7



あかさか・たけし

1948年に京都で生まれ、大阪で育つ。1974年に東京教育大学大学院博士課程を中退後、筑波大学準研、その後1979-1981年米国ブルックヘブン国立研究所博士研究員、1981年筑波大学化学系講師、1987年同助教授、1996年新潟大学教授、2001年1月より現職。研究テーマは、フラーレン・金属内包フラーレン・カーボンナノチューブ等ナノ炭素材料の有機化学研究。



つちや・たかひろ

1974年に東京で生まれる。2002年に東京都立大学大学院博士課程修了後、筑波大学先端学際領域研究センター博士研究員、その後2004年同助手、2005年4月より現職。研究テーマは、フラーレン・金属内包フラーレン等ナノ炭素材料の有機化学および超分子化学研究。

## 参考文献

- [1] T. Akasaka, S. Nagase, Eds.: *Endofullerenes: A New Family of Carbon Clusters*, Kluwer, Dordrecht, The Netherlands (2002).
- [2] (a) T. Tsuchiya, T. Wakahara, S. Shirakura, Y. Maeda, T. Akasaka, K. Kobayashi, S. Nagase, T. Kato, K. M. Kadish: *Chem. Mater.*, **16**, 4343 (2004). (b) T. Tsuchiya, T. Wakahara, Y. Lian, Y. Maeda, T. Akasaka, T. Kato, N. Mizorogi, S. Nagase: *J. Phys. Chem. B.*, **110**, 22517 (2006).
- [3] Y. Maeda, Y. Matsunaga, T. Wakahara, S. Takahashi, T. Tsuchiya, M. O. Ishitsuka, T. Hasegawa, T. Akasaka, M. T. H. Liu, K. Kokura, E. Horn, K. Yoza, T. Kato, S. Okubo, K. Kobayashi, S. Nagase, and K. Yamamoto: *J. Am. Soc. Chem.*, **126**, 6858 (2004).
- [4] L. Feng, T. Nakahodo, T. Wakahara, T. Tsuchiya, Y. Maeda, T. Akasaka, T. Kato, E. Horn, K. Yoza, N. Mizorogi, and S. Nagase: *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 17136 (2005).
- [5] M. Yamada, T. Nakahodo, T. Wakahara, T. Tsuchiya, Y. Maeda, T. Akasaka, M. Kako, K. Yoza, E. Horn, N. Mizorogi, K. Kobayashi, S. Nagase: *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 14570 (2005).
- [6] M. Yamada, T. Wakahara, T. Nakahodo, T. Tsuchiya, Y. Maeda, T. Akasaka, K. Yoza, E. Horn, N. Mizorogi, and S. Nagase: *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 1402 (2006).
- [7] T. Tsuchiya, K. Sato, H. Kurihara, T. Wakahara, T. Nakahodo, Y. Maeda, T. Akasaka, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, T. Kato, N. Mizorogi, K. Kobayashi, S. Nagase: *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 6699 (2006).
- [8] T. Tsuchiya, H. Kurihara, K. Sato, T. Wakahara, T. Akasaka, T. Shimizu, N. Kamigata, N. Mizorogi, S. Nagase: *Chem. Commun.*, 3585 (2006).
- [9] T. Tsuchiya, K. Sato, H. Kurihara, T. Wakahara, Y. Maeda, T. Akasaka, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, T. Kato, S. Nagase: *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 14418 (2006).