

科学研究費助成事業（基盤研究（S））公表用資料  
〔令和2（2020）年度 研究進捗評価用〕

平成29年度採択分  
令和2年3月31日現在

ナノスケールラボラトリーの創製と深化  
Creation and Development of Nanoscale Laboratory



課題番号：17H06119

村田 靖次郎（MURATA, YASUJIRO）

京都大学・化学研究所・教授

研究の概要（4行以内）

本研究は、有機合成法を駆使することによって「ナノフラスコ」を自在に実現させ、これを利用して、バルクの物質とは全く異なる単分子の性質を明らかにする「ナノスケールラボラトリー」を構築し、新しい学理を創成するものである。

研究分野：総合理工

キーワード：ナノ構造化学、有機化学、フラーレン化学、単分子科学

1. 研究開始当初の背景

フラーレン  $C_{60}$  の内部は、 $\pi$  電子に取り囲まれた球状の特異な空間であり、小分子が内包されるのに最適な大きさである。これまで、He, Ne 等の希ガス、あるいは N, P の単原子が極めて低収率で、極めて過酷な条件下でのみ  $C_{60}$  の内部に挿入可能なことが知られている。また、金属イオンを内包したフラーレンはアーク放電法にて発生され、多大な労力を伴う分離精製の後に微量が得られるのみである。このような合成手法における制約のため、電氣的・磁氣的に興味ある化学種を内部にもつ新しい内包フラーレンを自在に創成し、その物性を検討する研究はほとんど未開拓である。もし、フラーレンの  $\sigma$  骨格を自在に切断して開口部を設け、そこから任意の化学種を内部に挿入し、その後開口部を修復するという「分子手術法」が開発されれば、内包フラーレン、ならびに内包化学種の科学にブレークスルーをもたらすことができる。

分子手術法により初めて合成される分子内包フラーレンは、サブナノスケールの空間に1個あるいは2個の化学種を閉じ込めることができる「ナノフラスコ」と見なすことができ、孤立単分子の性質を検討する絶好のモデルとなる。内包化学種は外界から完全に隔離されており、分子間相互作用を極限まで小さくした系を、固体あるいは溶液状態で検討することが初めて可能となる。これは、従来では主に、気相や極低温でのマトリックス中でのみ検討が行われてきた小分子の基礎物理化学に新しい方法論を提供するものである。

2. 研究の目的

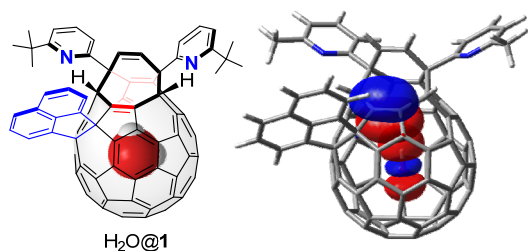
本研究は、有機合成法を駆使することによって「ナノフラスコ」を自在に実現させ、これを利用して、バルクの物質とは全く異なる単分子の性質を明らかにする「ナノスケールラボラトリー」を構築し、新しい学理を創成するものである。中空のフラーレンは、その基礎物性に興味を持たれているばかりではなく、有機太陽電池等の次世代有機デバイスや生理活性物質としての利用が期待されている。本研究計画において合成できる内包フラーレンは、 $\pi$  共役系分子の内部に電気双極子や磁気双極子が挿入された構造をもつ。すなわち、本研究で開発する手法は、分子の外形を全く変化させずに、その分子に新しい物性と機能を付与することができるため、従来法とは全く異なるナノカーボンの「官能基化」とも考えられる。これらの物質は、アーク放電や化学気相成長法などの物理的な手段では制御合成が不可能なものであり、オンリーワン技術をもつ申請者らが研究を推進することによって、初めて実現が可能となる物質群である。

3. 研究の方法

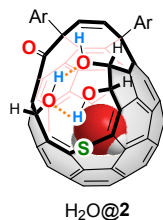
フラーレンに対する開口部形成反応と開口部拡大反応を新たに開発し、ナノサイズの分子フラスコを構築した。その内部に小分子を挿入し、分子錯体ならびに分子性固体としての物性を評価した。一方、開口部修飾反応を開発することによって、拡張フラーレンや開口フラーレン二量体の合成経路を見出した。具体的な成果は以下の通りである。

#### 4. これまでの成果

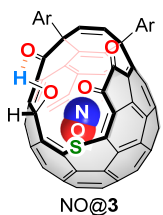
水素結合は生体分子や超分子錯体形成において重要な役割をもち、ドナー原子の性質に応じて軌道相互作用または静電相互作用が結合形成に関与することが知られている。しかし、OH/ $\pi$  相互作用を適切に評価できるモデル分子系はなく、理論化学計算に基づく研究が報告されているのみである。本研究では、C<sub>60</sub> 骨格に隔離した単一水分子をプローブに用いることで、この系における OH/ $\pi$  相互作用を評価した。その結果、H<sub>2</sub>O@1 の OH/ $\pi$  結合形成に寄与する主要な相互作用は、内包された水分子の配向に依存し、静電相互作用から軌道相互作用へと切り替わることがわかった (発表論文 2)。



水素結合に誘起された水分子の動きに関する研究は非常に重要であり、水一分子が関与する水素結合についての理論的な研究が盛んに行われている。しかし、外部環境との複雑な水素結合ネットワークのため、水単分子に関する実験的な研究例は極めて少ない。本研究では、3つのOH基を開口部にもつ開口フラレン C<sub>60</sub> 誘導体 **2** を合成し、その内部空間に水単分子を隔離させた。その結果、開口部上のOH基と単一水分子との間の水素結合形成のスイッチングが観測され、さらに、内部の水分子はバルクよりも弱酸性かつ弱塩基性であることがわかった (発表論文 7)。



電子スピン系は分子磁性や医療・量子デバイスなどの広い分野から注目を集めている。従来の電子スピン系は主に毒性を有する金属元素に依存しており、軽元素のみから構成される物質設計が求められている。本研究では、開口 C<sub>60</sub> 誘導体の内部に常磁性をもつ一酸化窒素分子を導入することで、優れた結晶性と溶解性を併せもつ、安定な有機電子スピンの構築を目指した。そこで、一酸化炭素分子を内包した分子錯体の合成を検討した結果、NO@2 は、結晶性・溶解性に優れ、ESR と NMR の双方に活性をもつ分子であることがわかった (発表論文 9)。



#### 5. 今後の計画

フラレン骨格を自在に拡張し、より大きな内部空間を有するナノフラスコを実現させる。また、開口フラレンを連結させることで、二つのフラレン骨格の融合を図る。さらに、電子的・磁氣的に活性な化学種を、それらの内部空間に隔離することを目指す。

#### 6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

**受賞**  
日本化学会台 36 回学術賞 (平成 30 年度) 「内包フラレンの有機合成による孤立化学種の実現」村田靖次郎 (京都大学化学研究所)

#### 発表論文

- 1 Hashikawa, Y.; \*Murata, Y. *Chem. Lett.* **2020**, 49, 244-247.
- 2 Hashikawa, Y.; \*Murata, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 12928-12938. (Cover Picture)
- 3 Fujii, S.; Cho, H.; Hashikawa, Y.; Nishino, T.; \*Murata, Y.; \*Kiguchi, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, 21, 12606-12610.
- 4 \*Suzuki, H.; Nakano, M.; Hashikawa, Y.; Murata, Y. *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, 10, 1306-1311.
- 5 Hashikawa, Y.; \*Murata, Y. *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 2482-2485.
- 6 Hashikawa, Y.; \*Murata, Y. *ChemPlusChem* **2018**, 83, 1179-1183. (Cover Picture on the issue of June 2019)
- 7 Hashikawa, Y.; Hasegawa, S.; \*Murata, Y. *Chem. Commun.* **2018**, 54, 13686-13689.
- 8 \*Strelnikov, D. V.; Jasik, J.; Gerlich, D.; Murata, M.; Murata, Y.; Komatsu, K.; Kappes, M. M.; Roithova, J. *J. Phys. Chem. A* **2018**, 122, 8162-8166.
- 9 Hasegawa, S.; Hashikawa, Y.; Kato, T.; \*Murata, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 12804-12808.
- 10 Zhu, G.-Z.; Liu, Y.; Hashikawa, Y.; Zhang, Q.-F.; Murata, Y.; \*Wang, L.-S. *Chem. Sci.* **2018**, 9, 5666-5671.
- 11 Hashikawa, Y.; Yasui, H.; Kurotobi, K.; Murata, Y. *Mater. Chem. Front.* **2018**, 2, 206-213.
- 12 Hashikawa, Y.; \*Murata, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 18468-18471. (Cover Picture)
- 13 Zhu, G.-Z.; Hashikawa, Y.; Liu, Y.; Zhang, Q.-F.; Cheung, L. F.; Murata, Y.; \*Wang, L. S. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, 8, 6220-6225.
- 14 Hashikawa, Y.; Murata, M.; Wakamiya, A.; Murata, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 16350-16358.
- 15 \*Murata, Y. *NMR Bull. Nuc. Mag. Res. Soc. Jpn.* **2017**, 8, 33-37.

#### 7. ホームページ等

<https://www.scl.kyoto-u.ac.jp/~kouzou/index.html>