

無機多孔体へのフラーレン C_{60} の内包と反応挙動

研究ノート

南方 聖 司*

Incorporation of C_{60} into Inorganic Porous Materials and Its Reaction BehaviorKey Words : C_{60} , Mesoporous Silica, Incorporation, Composite, Diels-Alder Reaction

1. はじめに

近年、規則正しい細孔径を有する無機多孔体が創成され、様々な用途が開拓されている。中でも、シリカ組成の無機メソ多孔体は内部表面がシラノール組成であること、構造が規則正しい八ニカム状であること、および広い比表面積を有することなどの特徴から、固体酸触媒や重合反応の鋳型あるいは揮発性有機物質の吸着材などに利用されている。しかし、有機物質を無機多孔体に高密度に内包・分散させ、これを活用する有機合成反応は殆んど知られていないのが現状である。ここでは、有機分子（フラーレン C_{60} ）を我々が見出した独自の手法でメソポーラスシリカの一つであるMCM-41¹⁾に内包させ、そのフラーレンの特異な微小空間での反応について新しい知見が得られたので紹介する。

2. フラーレン C_{60} のメソポーラスシリカ (MCM-41) への内包

我々は既に水-シリカ系を活用した新しい有機合成プロセスを見出している²⁾。即ち、シリカゲルが実験室および、ファインケミカルズ製造プロセスにおいて有機物質の分離・精製剤として汎用されていることに着目し、シリカ表面と有機物との間に働く静電的相互作用を利用した方法である。有機物質とシリカが共存する状態に水を導入すれば、水との疎

水性相互作用により、有機物のシリカ表面への吸着が促進される。この原理をフラーレン C_{60} のメソポーラスシリカへの内包に活用した。

1) 疎溶媒性相互作用を利用する内包法

フラーレン C_{60} は対称性が非常に高く、すべてが炭素原子で構成されていることから、汎用性有機溶媒には非常に溶けにくい物質である。逆にこの短所を利用し、上記で述べた疎水性相互作用ならぬ疎溶媒性相互作用による C_{60} のメソポーラスシリカへの内包を考案した (Fig. 1)。

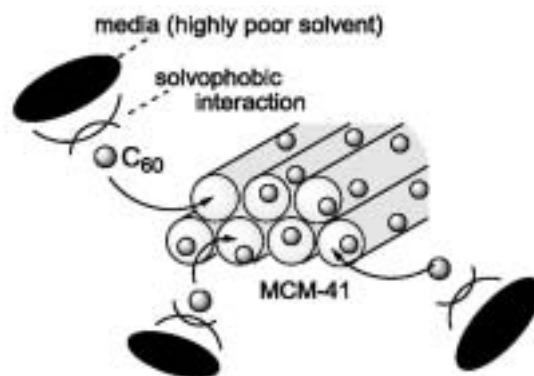


Fig. 1 Schematic illustration of the concept of inclusion of C_{60} into MCM-41 based on solvophobic interaction.

これまでの C_{60} のシリカへの内包法としては、昇華による手法が知られていたが、高温、高減圧という厳しい条件が必要であるだけでなく、内包量も極めて少量であった。しかし、我々は以下に記す方法によってフラーレン C_{60} を無機メソ多孔体の一つであるMCM-41へ多量に内包させることに成功した³⁾。フラーレン C_{60} (36 mg) が溶解したトルエン溶液に、MCM-41 (100 mg) を加え、ロータリーエバポレーターにより溶媒を減圧留去し、得られた不均一粉末 (白色と黒色の不均一) に C_{60} が難溶であるクロロホルムを加え、ゆっくり減圧留去し、サンプルAとした。得られる粉末はトルエンを留去した時点の



* Satoshi MINAKATA

1964年12月生

大阪大学大学院工学研究科応用精密化学専攻

現在、大阪大学大学院 工学研究科 教授 博士(工学) 有機合成化学・複素環化学

TEL : 06-6879-7400

FAX : 06-6879-7402

E-mail : minakata@chem.eng.osaka-u.ac.jp

ものとは大きく異なり、均一な灰色の粉末として得られた。 C_{60} がMCM-41に内包されていることを検証するためのコントロールサンプルとして、同量の C_{60} とMCM-41を乳鉢により物理的に混合したサンプルBを調製した (Fig. 2)。

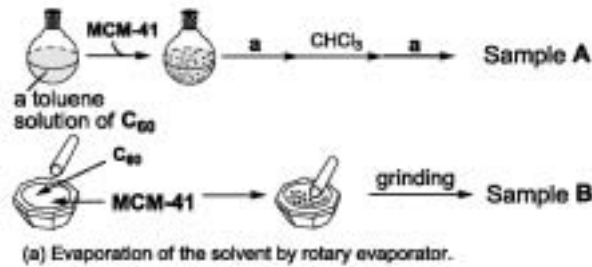


Fig. 2 Inclusion methods of C_{60} into MCM-41, and grinding and mixing of these two materials in a mortar as a control sample.

2) C_{60} - MCM-41 複合体のキャラクタリゼーション

C_{60} がMCM-41に内包されていることを検証するために、粉末X線回折 (XRD) の測定および、透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察を検討した。さらに、反射スペクトルならびに熱分析を用いて、 C_{60} の内包に関する情報を調べた。まず、粉末X線回折によりサンプルAとBを比較した。MCM-41および C_{60} はそれぞれ特徴ある回折パターンが観測された。 C_{60} とMCM-41の物理混合で得られたサンプルBでは、 C_{60} 由来の鋭いピークが確認できた。しかし、内包操作を施したサンプルAでは、それらのシグナルが消失し、シリカ由来のハローピークのみが観測された。これらの結果から、サンプルAでは C_{60} がMCM-41に内包され、シリカ内部で均一に分散していると考えられる (Fig. 3)。

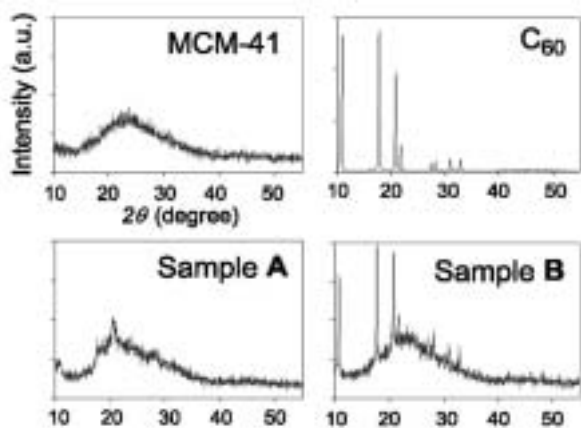


Fig. 3 XRD patterns of MCM-41, C_{60} , Sample A, and B

また、TEMにより両サンプルの外観を観察した。Fig. 4に示すように、MCM-41は規則的な細孔構造が確認できた。サンプルAでも同様に、どの部分を観察してもMCM-41の細孔構造を確認することができたが、サンプルBでは、フラーレン分子に由来すると考えられる黒色の部分とMCM-41の細孔構造の両方が観測され、明らかに不均一であった。 C_{60} が細孔内に内包されればMCM-41の外観は変化しないと考えられるため、サンプルAの C_{60} はシリカの細孔内に取り込まれていることが判った。

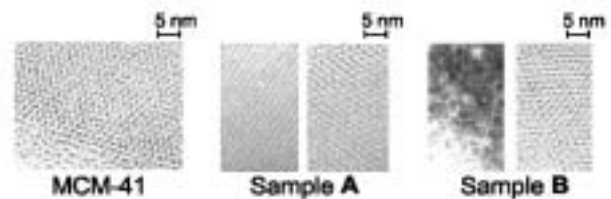


Fig. 4 TEM images of MCM-41, sample A and B

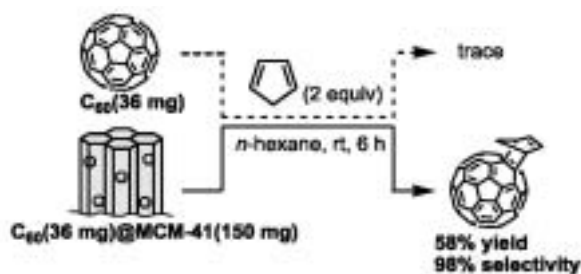
さらに、紫外可視反射スペクトルを測定したところ、サンプルAでは、MCM-41と同様に長波長域での高い反射率を示した。これは、長波長の光がMCM-41表面を透過することができず、反射されたことによるものであり、サンプルAの C_{60} がMCM-41に内包されていることを強く支持するものである。走査型示差熱分析 (DTA) の測定では、得られたDTA曲線はバルクの C_{60} とMCM-41に内包された C_{60} とは全く異なる結果であった。バルクの C_{60} では400-700の範囲でブロードな発熱曲線が得られたのに対し、サンプルAの複合体ではより低温側 (420-570) でシャープな曲線が得られるという興味深い知見である。上記の種々の測定結果から C_{60} 分子はMCM-41に内包 ($C_{60}@MCM-41$) され、非常に高密度に分散していることが判った。

3. $C_{60}@MCM-41$ の反応挙動

MCM-41に内包した C_{60} の反応挙動には非常に興味もたれる。DTA測定によって内包した C_{60} はバルクの状態と異なり、100以上も低温側で昇華し、その曲線もシャープになることから C_{60} はMCM-41内である程度均一に分散していると考えられる。内包した C_{60} は、 C_{60} そのものが溶解する溶媒、例えばトルエン中に放置すると、シリカ内から溶媒へと溶出される。そこで、 C_{60} が殆んど溶解しない媒体

として、*n*-ヘキサンを用い、細孔中内の C_{60} の Diels-Alder 反応を調べた。

上述したように、 C_{60} が難溶である *n*-ヘキサン中で C_{60} とシクロペンタジエンを室温で6時間作用させたが反応は殆んど進行しなかった。しかし、 C_{60} を MCM-41 に内包した複合体 ($C_{60}@MCM-41$) を用いて同条件下でジエンと撹拌したところ、 C_{60} とシクロペンタジエンが一对一で付加した生成物が58%の単離収率、98%の高い選択率で得られた(選択率: 反応により消費した C_{60} を基準とした1対1付加体の収率)(Scheme 1)。一方、 C_{60} とシクロペンタジエンを共に溶解することができるトルエン中で本反応を検討したところ、収率40%、選択率40%で付加体を得られた。これらの結果より、MCM-41 は反応媒体として機能していることが示唆される。また、*n*-ヘキサン中では、 C_{60} が外部に溶け出してこないため、本系は MCM-41 の細孔内部で特異的に進行する反応であるといえる。さらに、高い選択率が誘起したことは非常に興味深く、MCM-41 のナノサイズ空間に基づくと考えられる。



Scheme. 1 Diels-Alder reaction of C_{60} and cyclopentadiene in MCM-41.

ナノサイズ空間の特異な反応挙動を検証するために MCM-41 の量を 150 mg から 300 mg に変えて検討したところ、収率、選択率が共に低下する結果となった。これは、シリカ内の単位体積当たりの C_{60} の存在量は半分に減少するが、系中のシクロペンタジエンの濃度が変化しないために、マルチ付加体の生成が促進された結果である (Fig. 5)。つまり、本系の反応効率は用いるシリカの量に依存するものであり、MCM-41 が反応媒体として機能していることを強く示唆している。実際に、*n*-ヘキサンの量を 10 mL とし、 C_{60} に対してのシクロペンタジエンの存在量を Scheme. 1 と同じにした場合では、同程度の収率、選択率になるという知見を得た。

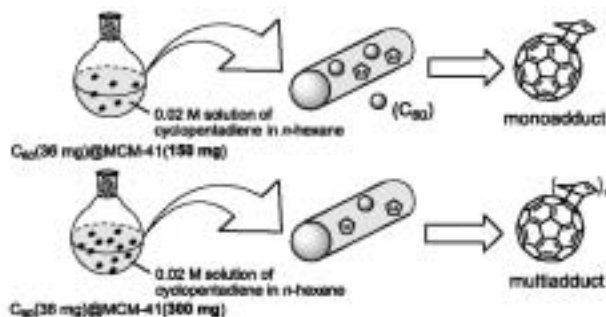


Fig. 5 Schematic illustration of the amount of C_{60} per unit volume of MCM-41.

また、メソ無機多孔体は、その調製の際の界面活性剤のアルキル鎖を変えることにより、細孔径の異なるシリカを創成することができる。我々は、既存の手法により、先で用いた MCM-41 よりも細孔径が 1.2 nm 小さい MCM-41 (1.7 nm) を調製し、細孔径の反応への影響について考察した。先に紹介した内包法により C_{60} を内包したが、100 mg の MCM-41 (1.7 nm) に対し 10 mg 程度の C_{60} が内包されるだけであり、細孔径が小さくなることにより有機分子がシリカ内部へ入り込むことが困難であることが判った。この複合体をシクロペンタジエンの *n*-ヘキサン溶液 (0.02 M) に作用させたところ、反応効率は劇的に低下した (8% yield, 36% selectivity)。シクロペンタジエンがシリカの細孔内に効率的に拡散できないためであり、細孔の入口付近の C_{60} と集中的に反応したと考えられ、ナノサイズ空間が反応に影響することの証拠となった。

以上のように C_{60} を内包した MCM-41、即ちメソポーラス無機多孔体は、 C_{60} の反応の媒体として作用することを明らかにした。

4. おわりに

以上、フラーレン C_{60} のメソポーラスシリカへの疎溶媒性相互作用に基づく新しい内包法と内包された C_{60} の特異的な反応挙動を明らかにした。この方法論は、ある有機物質の溶解性が判れば、溶けにくい液体媒体を選択するだけで無機多孔体へと内包できることを示しており、その可能性は無限である。現に最近、生体関連物質である糖や核酸塩基が内包できることも見出しつつある。また、微小空間内における C_{60} の特異な反応性 (選択性) の発現は、他の様々な有機分子にも応用できる可能性を十分に秘めており、これからの進展が期待できる。

5. 参考文献

- 1) Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J. Vartull, J. C.; Beck, J. S. *Nature* **1992**, 359, 710.
- 2) a) Minakata, S.; Komatsu, M. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 711. b) Minakata, S.; Kano, D.; Oderaotoshi, Y.; Komatsu, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, 43, 79. c) Minakata, S.; Hotta, T.; Oderaotoshi, Y.; Komatsu, M. *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 7471.
- 3) Minakata, S.; Tsuruoka, R.; Komatsu, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 130, 1536.

