



フラーレンC₇₀に水分子を閉じ込めることに成功 ～水分子の挙動観測に成功し、新機能物質の開発に期待～

- 炭素原子70個が球状に結合しているフラーレンC₇₀の内部に水分子を閉じ込める手法を開発した。
- 水の基礎的物性の解明やフラーレンC₇₀物性制御に道筋を付けることが可能となった。
- 有機薄膜太陽電池の性能向上や生理活性素材の開発などの多彩な応用開発が期待できる。

JST 戦略的創造研究推進事業において、京都大学 化学研究所の村田 靖次郎 教授らは、炭素原子が球状に結合しているフラーレンの一種であるC₇₀^{注1)}の内部に水分子を閉じ込めることに成功しました。

水は生命にとって最も身近かつ重要な物質であり、水分子（H₂O）から構成されています。しかし、1個、あるいは2個の水分子を取り出して、その基礎的物性を明らかにする研究はほとんどありませんでした。

今回、京都大学の研究グループでは、フラーレンC₇₀に開口部を構築し、そこから1個、あるいは2個の水分子を内部に挿入し、その後、開口部を元通りに修復することによって、水分子を内包したフラーレンC₇₀を合成しました。さらに、水分子を内包したC₇₀の構造を解析して1個の水分子が単独で動いている様子を明らかにし、また、世界で初めて2個の水分子だけを他の水分子から孤立させ、その挙動観測に成功しました。今後、この技術を利用して、水の単分子や2個の分子の物性研究を詳細に行うことが可能になり、生命に最も関係の深い水の挙動解明を進める事が可能となります。

また、内部の空間に金属イオンや分子をもつ内包フラーレンは、さまざまな新しい機能を発揮する機能性分子として大きな注目を集めています。今回開発した技術を用い、有機薄膜太陽電池の性能向上、生理活性素材の開発、生命現象を解明するためのプローブ分子への応用などが期待されます。

研究成果は、2016年3月7日（米国時間）の週に科学誌「Nature Chemistry」のオンライン速報版で公開されました。

本成果は、以下の事業・研究領域・研究課題によって得られました。

戦略的創造研究推進事業 個人型研究（さきがけ）

研究領域：「分子技術と新機能創出」

（研究総括：加藤 隆史 東京大学 大学院工学系研究科 教授）

研究課題名：「炭素π共役系分子錯体の非平衡単分子界面科学」

研究者：村田 靖次郎（京都大学 化学研究所 教授）

研究期間：平成24年10月～平成28年3月

<研究の背景と経緯>

水は化学現象や生命活動において最も重要な物質です。水が常温常圧で液体であることや、0度で凍ることなどの性質は、水分子(H₂O)同士が水素結合^{注2)}と呼ばれる分子間相互作用で結びついていることに由来しています。水に関する研究は近年の最先端研究でも活発に研究されていますが、水の単分子や分子が2つ結合した二量体は、他の水分子や他の物質と容易に結びついてしまうために、「裸の水分子」を実現し観測した例はほとんどありませんでした。

一方、炭素原子が球状に結合して中空の空間を持つフラーレンは内部に金属や分子を内包でき、その「内包フラーレン^{注3)}」は空のフラーレンをと異なる物性を持つと期待されており、例えば、有機薄膜太陽電池^{注4)}の材料や生理活性物質として大きな注目を集めています。しかし、より多くの特性が期待される、別の分子を内包したフラーレンはほとんど実現例がありませんでした。

<研究の内容>

今回、京都大学の研究グループでは、炭素原子が球状に結合しているフラーレンの一種であるフラーレンC₇₀に水分子が通過できる程の大きさをもつ開口部を構築し、そこから水分子をフラーレンC₇₀内部に挿入して開口部を元通りに閉じることにより、水の単分子及び水の二量体を閉じ込めることに成功しました(図1、図2)。フラーレンC₆₀を用いた研究は、既に同研究グループが水単分子を内包させることに成功していましたが、C₇₀は、C₆₀よりも大きな内部空間を持つために、2個の水分子を内包できる可能性があり、2個の水分子(二量体)の特性観測や、内包水分子の運動観測が可能のためその実現が非常に期待されていました。しかし、C₇₀では反応生成物の構造解析が困難でその特性解析もされておりました。

本研究では、合成された小分子内包C₇₀の性質を解析することにより、初めて次のことを明らかにしました。まず、1個の水分子が内包された場合では、水素結合の無い状態である裸の水分子は、C₇₀の内部で上下に素早く動いていることを明らかにしました。この現象は、C₆₀に内包された場合とは異なり、C₇₀のより大きな内部空間を反映しています。また、二量体が内包された場合では、2つの水分子間に水素結合が存在することがわかり、その水素結合は、切断と再生を素早く繰り返していることを明らかにしました。この結果は、世界で初めて外部からの水素結合を持たない水分子の二量体を得たものであり、更なる基礎研究の進展が期待されます。

<今後の展開>

今回の研究では、フラーレンC₇₀の内部に水分子を挿入することに成功し、分子を内包したC₇₀の合成経路を確立することが出来ました。原理的には、同程度の小さなサイズであれば、さまざまな分子種をC₇₀の内部に閉じ込めることが可能になります。ありふれた物質であっても、孤立した単分子状態を実現させることによって、新しい物性を解明することも可能になります。

さらに、内包された分子によって、フラーレンC₇₀の性質を変化させることも可能になります。C₇₀は、有機薄膜太陽電池の重要な構成物質として広範な研究が行われています。水分子は電気双極子^{注5)}を持っているために、水分子を内包したC₇₀では、太陽電池特性が向上することが期待されます。また、内包された水分子の存在のため、フラーレン外側

の反応性が変化し、そのために生理活性が向上する可能性があります。さらに、内包された水分子の核磁気共鳴シグナル^{注6)}は、他の物質のシグナルと全く重ならないところに現れますので、生命現象を解明するためのプローブ分子としての応用が有望視されます。このように、今回開発した技術を用い、有機薄膜太陽電池の性能向上、生理活性素材の開発、生命現象を解明するためのプローブ分子への応用などが期待されます。

<付記>

本研究は、京都大学 化学研究所の張 鋭 君 (D2 学生)、村田 理尚 博士 (助教)、阿波連 知子 博士 (博士研究員)、若宮 淳志 准教授、下赤 卓史 博士 (助教)、長谷川 健 教授らと共同で行ったものです。

<参考図>

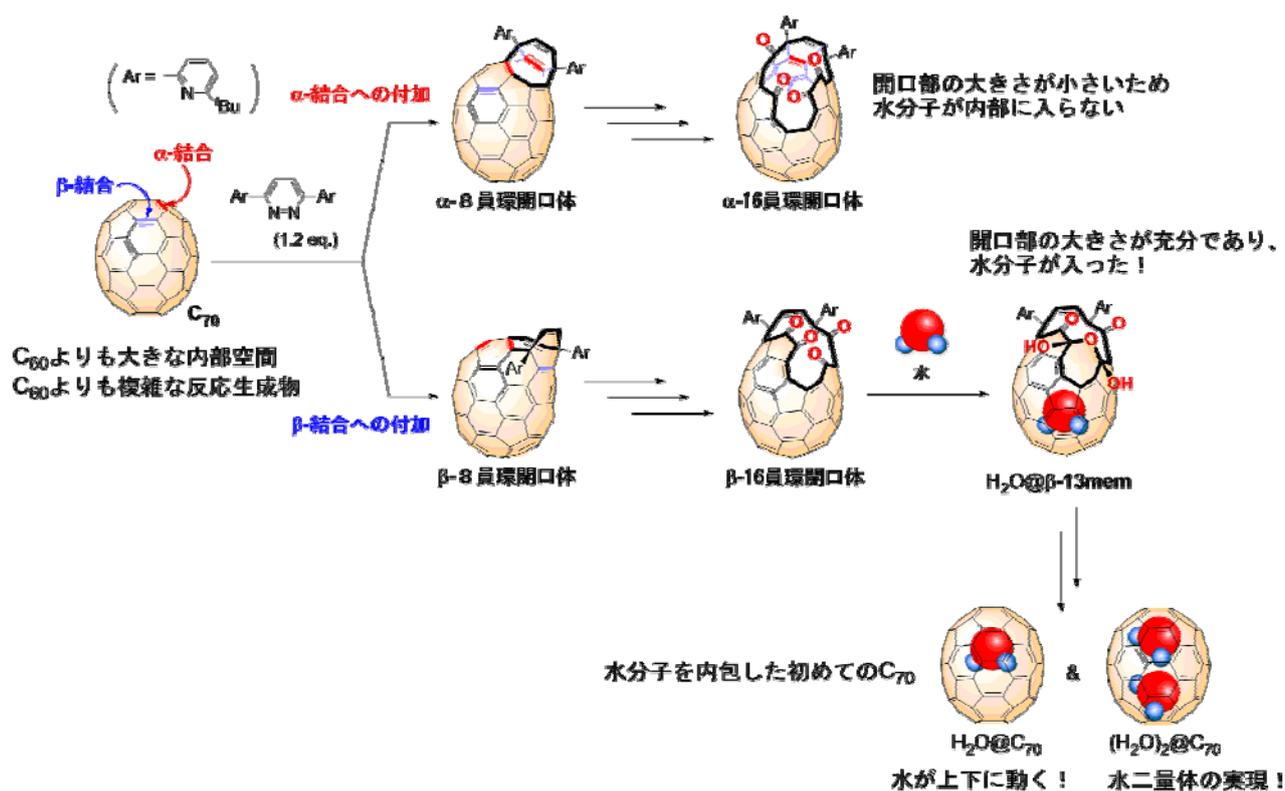


図1 水分子を内包したフラーレン C_{70} の合成経路

フラーレン C_{70} と含窒素芳香環との反応により、 α 結合での反応生成物と、 β 結合での反応生成物が得られる。 α 結合での生成物では、十分な大きさを持つ開口部の構築は困難であったが、 β 結合での生成物からは、3段階の反応の後に大きな開口部を構築することができた。その開口部から水分子を内部に挿入し、その後開口部を元通りに修復することによって、 H_2O を1分子内包した C_{70} と、2分子を内包した C_{70} が初めて合成された。

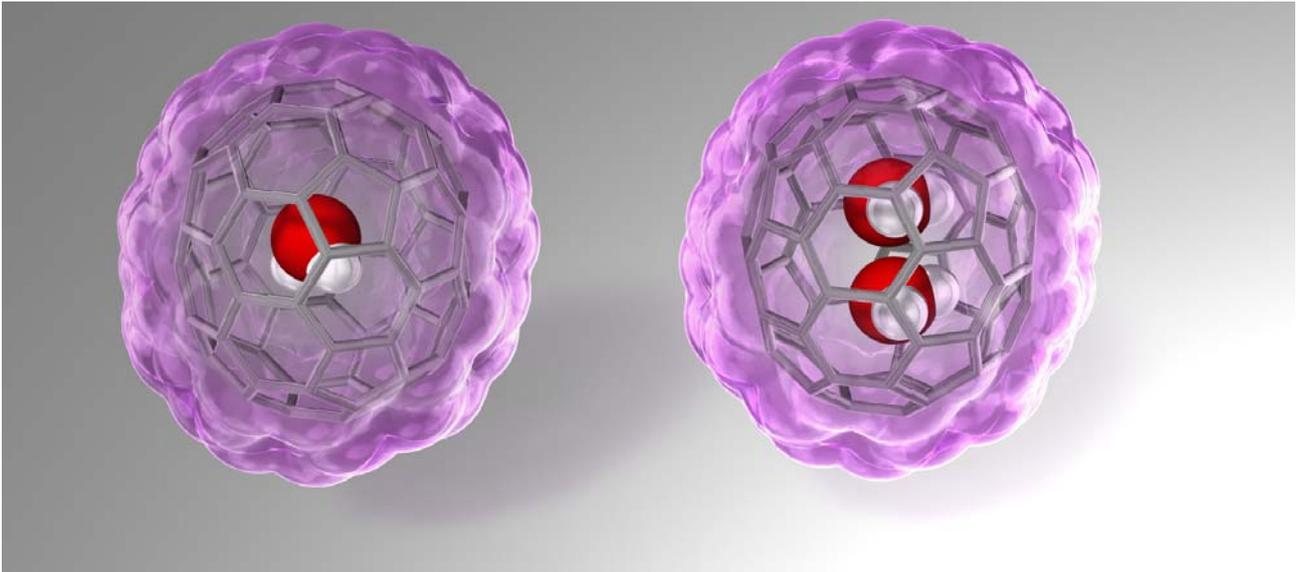


図2 1個ならびに2個の水分子を内包したフラーレンC₇₀の構造

<用語解説>

注1) フラーレンC₇₀

炭素原子が球状に結合しているフラーレンの一種で、70個の炭素原子から成る。完全な球状のC₆₀に対して、C₇₀はラグビーボールの形をもつ。

注2) 水素結合

電気陰性度の高い原子に共有結合で結びついた水素原子が、近傍の酸素等の孤立電子対とつくる非共有結合性の引力的相互作用。水分子の場合、H₂OのOH結合が、他の分子の酸素と弱い結合を形成している。気体の水分子でも、数個の分子が水素結合で結ばれたクラスター構造をもつ。

注3) 内包フラーレン

金属イオン、希ガス原子、水素等の小分子を内部にもつフラーレン。金属内包フラーレンの場合は、金属を含んだ炭素棒のアーキ放電法により合成される。

注4) 有機薄膜太陽電池

フラーレン誘導体と導電性ポリマーを混合した溶液を薄膜化することで作られる次世代太陽電池。軽く、しなやかという特性をもつ。C₆₀誘導体よりもC₇₀誘導体を用いた場合の方が、性能が良い例が多い。

注5) 電気双極子

大きさの等しい正負の電荷が対となって存在する状態。水分子の場合、水素原子が正電荷を帯び、酸素原子が負電荷を帯びている。

注6) 核磁気共鳴シグナル

核磁気共鳴分光法(NMR)を用いて得られる分子情報。通常の有機化合物におけるプロトン核の核磁気共鳴シグナルは、0から+10ppmの範囲に観測されることが多いが、水分子を内包したC₇₀の場合では、-25から-27ppmの範囲に観測された。

<論文タイトル>

“Synthesis of a distinct water dimer inside fullerene C₇₀”

(フラーレンC₇₀内部における構造の明確な水二量体合成)

doi : 10.1038/nchem.2464