

「さやえんどう」型分子の中で自由回転するフラーレン Freely Rotating Fullerenes in “Peapod” Bearing Molecule

佐藤宗太¹, 磯部 寛之^{1,*}

¹東北大学原子分子材料科学高等研究機構・大学院理学研究科化学専攻・ERATO (JST),
〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1

Sota Sato¹, Hiroyuki Isobe^{1,*}

¹WPI-AIMR and Department of Chemistry, School of Science, Tohoku University, ERATO (JST),
2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, 980-8578, Japan

1 はじめに

カーボンナノチューブの中に球状のフラーレンが入り込んだ「さやえんどう」型の物質は構造の興味からだけでなく、特異な物性への興味からも注目されている。われわれの研究グループでは、精密有機合成の手法によってうみだした有限長のカーボンナノチューブはフラーレンを閉じ込め、溶液中で非常に強く捕捉していることを報告している(図1)。その会合定数は有機溶媒中におけるホスト-ゲストタイプの分子認識において世界最大級に大きいにも関わらず、内部のフラーレンは溶液中で自由回転することがわかっている[1]。今回、この「さやえんどう」分子の固体状態を解析し、フラーレンがなぜ自由に回転できるのか、その構造的な理由を明らかにした[2]。

2 実験

有機溶媒中で構造が明確に規定された有限長のカーボンナノチューブ ([4]CC) と [60]フラーレンとを 1:1 のモル比で混合し、「さやえんどう」分子を合成した。溶媒を除去した粉末状の固体試料に対して固体 ¹³C NMR 測定を行い、また、有機溶媒溶液に貧溶媒を蒸気拡散法によって加えることで調製した単結晶試料に対して X 線構造解析を行った。

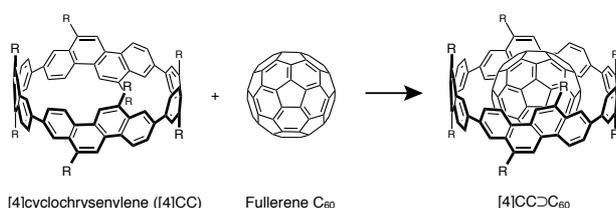


図1：カーボンナノチューブ分子にフラーレンが閉じ込められた「さやえんどう」分子の自己組織化を使った合成のスキーム。

3 結果および考察

一般に粉末試料の固体 NMR の信号は、試料分子の向きが固定されているために、粉末パターンと呼ばれる非対称でブロードな形状をとる。しかし、今回の「さやえんどう」分子のフラーレンの信号は対称的でシャープな形状であり、フラーレンが自由に回

転していることがわかった。さらに、70°Cから-30°Cまで信号の形状は変化せず、低温においても自由回転していることがわかった。

放射光 X 線を用いた回折実験によって、ラボ設置型の回折機のデータと比べて分解能・精度が向上した良質なデータが得られ、解析の結果、-173°Cにおいて内部のフラーレンがディスオーダーして配置していることを示す構造解析結果を得ることに成功した(図2)。室温において回転しているフラーレンの運動が凍結され、ディスオーダーとして可視化されたと考えられる。さらに、Hirshfeld 表面の解析を行ったところ、カーボンナノチューブの内面には変曲点がなく非常に平滑であることがわかり、この構造的な特徴によってフラーレンが自由回転できることが明らかになった。

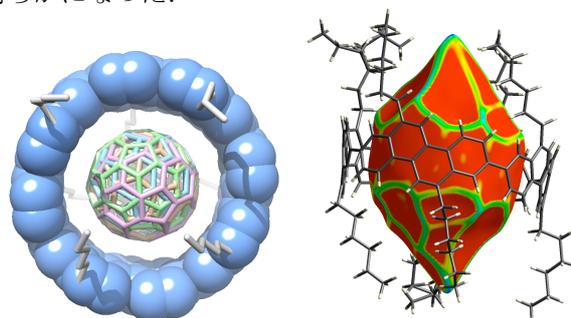


図2：単結晶構造解析された「さやえんどう」分子の構造。(左) チューブを上から見た図。各々25%の占有率のディスオーダーモデルで解析された4つのC₆₀分子を色分けして示す。(右) チューブを横から見た図。Hirshfeld 表面の曲率を示す。

4 まとめ

厳密な分子構造を有するカーボンナノチューブ分子とフラーレンとの自己組織化体の単結晶構造解析に成功し、滑らかなチューブ内面がフラーレンの自由な回転運動の構造的な要因であることを証明した。

参考文献

- [1] S. Hitosugi, W. Nakanishi, T. Yamasaki, H. Isobe, *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 492.
[2] S. Sato, T. Yamasaki, and H. Isobe, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2014**, *111*, 8374-8379.

* isobe@m.tohoku.ac.jp