

リチウムイオン内包フラーレン修飾体の<sup>13</sup>C NMR測定

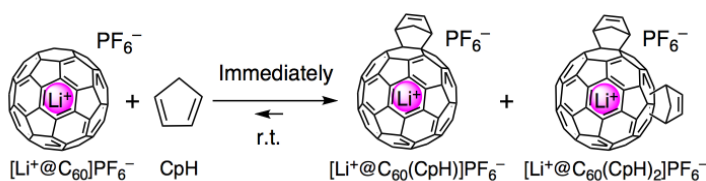
利用者：東京大学大学院理学系研究科 岡田洋史, 松尾 豊  
 研究支援者：東北大学 浅尾直樹, 権 垠相, 吉田慎一郎, 石黒一世

## 【研究目的】

最先端のナノカーボン材料であるリチウムイオン内包フラーレン ([Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub>]) について、その修飾体としてシクロペンタジエン付加体を合成し、得られた一付加体のキャラクタリゼーションの一環として、<sup>13</sup>C NMR測定を行った。このサンプルは希少なため、これまで単離したリチウムイオン内包フラーレン修飾体について<sup>13</sup>C NMRスペクトルの報告例はなく、少量でも高感度な測定を可能とする800 MHz NMR装置での測定を検討することとした。

## 【成 果】

[Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub>]塩とシクロペタジエン (CpH) とを反応させ、さらに電解質添加HPLCを用いて精製することにより、一付加体 ([Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub>(CpH)]PF<sub>6</sub><sup>-</sup>) のみを得た (スキーム1)。得られた一付加体については、<sup>1</sup>H および<sup>7</sup>Li NMR, HR-MS, X線結晶構造解析 (図1), UV-vis吸収スペクトル, サイクリックボルタンメトリーでキャラクタリゼーションを行った。さらに本課題での検討として、<sup>13</sup>C NMR測定を行った。CpH付加体は室温で徐々に解離するため測定温度は0°Cとし、およそ2 mgのサンプルを用い、積算1万回 (約15時間) の測定で十分にS/N比の高いスペクトルを得た (図2)。得られたスペクトルから、この付加体がCs対称性を持つことが確認できた。本研究結果は、米国化学会 *Organic Letter* 誌において発表された [1]。



スキーム1 リチウムイオン内包フラーレンとシクロペンタジエン (CpH) との反応

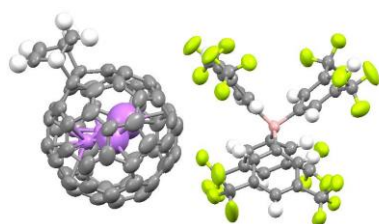


図1 [Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub>]TfPB<sup>-</sup> (TfPB = テトラキス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ボレート) のイオン対の構造。TfPB塩はイオン交換により合成。

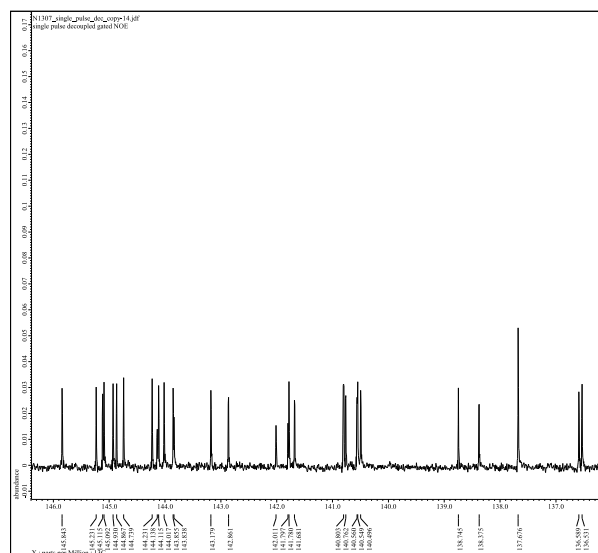


図2 Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub>(CpH)]PF<sub>6</sub><sup>-</sup>の<sup>13</sup>C NMRスペクトル (201MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, sp<sup>2</sup>炭素領域)。多数のピークが高感度、高分解能で観測された。

## 【支援実施機関からのコメント】

本研究結果は、本プラットフォームが運用している高分解能と高い温度安定性を有する高磁場NMR装置を用いることにより達成された。さらに、本支援の測定結果を用いて誌上発表を行うことができた。このように、本利用成果はアカデミックな研究機関に対しても本事業の有用性を強くアピールするものである。

## 【参考文献等】

[1] Hiroki Kawakami, Hiroshi Okada, and Yutaka Matsuo, *Org. Lett.*, **15**, 4466 (2013).