

機関番号：14301
 研究種目：若手研究（A）
 研究期間：2008～2010
 課題番号：20681009
 研究課題名（和文） トップダウンアプローチによるボウル型3次元 π 共役化合物の合成と物性探索
 研究課題名（英文） Synthesis of Three Dimensional π -Systems with Bowl Structures by the Top-down Approach and Developments of Their Functions
 研究代表者
 村田 靖次郎 (MURATA YASUJIRO)
 京都大学・化学研究所・教授
 研究者番号：40314273

研究成果の概要（和文）：ボウル型の分子構造をもち三次元的に広がった π 共役系をもつ機能性有機化合物を、フラーレンの σ 骨格ならびに π 共役系を自在に切断するというトップダウンアプローチにより合成した。得られた分子の官能基を化学変換することによって還元電位を制御し、比較的高い解放電圧をもつ有機薄膜太陽電池のn型材料として利用可能であることを見出した。また、ボウル型分子の内部へ小分子の挿入が可能であることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Novel functional organic compounds having a bowl-shaped structure with three dimensional π -system were synthesized by the top-down approach from fullerenes. The synthetic methods for cleavage of the σ - and π -bonds of fullerenes were developed. The redox properties were controlled by chemical modification of the functional groups at the rim of the molecules. It was revealed that the material gives higher open-circuit voltage when used for organic thin-layer photovoltaic devices. Furthermore, it was possible to encapsulate a small molecule inside the π -system.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	6,100,000	1,830,000	7,930,000
2009年度	6,500,000	1,950,000	8,450,000
2010年度	6,500,000	1,950,000	8,450,000
年度			
年度			
総計	19,100,000	5,730,000	24,830,000

研究分野：構造有機化学、フラーレン化学、有機性材料化学

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ構造科学

キーワード：ボウル型分子、3次元 π 共役系、開口フラーレン、酸化還元電位、有機薄膜太陽電池、小分子内包

1. 研究開始当初の背景

π 共役系化合物は機能の宝庫である。しかし、望みの物性を示す化合物を自在に合成することは現在でも困難である。効率の良い合成経路の開発が遅れていることも理由の一つではあるが、最も大きな理由として基本的な π 共役系プラットフォームの不足が考えられる。従来の平面性の高い二次元 π 共役系ではなく、三次元的に共役系が広がった化合物が

その有力候補として挙げられる。近年フラーレン C_{60} が三次元 π 共役化合物として注目を集めているのは、平面 π 共役系には無い物性が期待されるからである。しかし、湾曲した π 共役系の合成例は少なく、全く新しいアプローチによる三次元 π 共役系の簡便な合成法の開発が期待されている。

三次元的な π 共役系をもつ縮合芳香環の例としては、フラーレン C_{60} の部分構造とも考

えられるコレニユレンとその誘導体が代表的であり、米国ボストン大学 Scott 教授、米国ルイジアナ州立大学 Rabideau 教授、スイスチューリッヒ大学 Siegel 教授らによって合成され、お椀型構造の動的挙動に注目が集っている。また最近、分子科学研究所櫻井助教授と大阪大学平尾教授らによって、それまで理論的な研究対象でしかなかったスマネンの合成が達成された。これらの系では、ベンゼンやナフタレン等の小さな部分構造を順次拡張していくことによって目的の π 共役分子を合成しており、いわばボトムアップ型のアプローチと考えることができる。本手法の利点として、比較的小さな部分構造を拡張していくために分子設計の自由度の高さが挙げられるが、歪みをもつ目的化合物の合成には常に困難が伴っている。

逆に、比較的大きな既存の三次元 π 共役系を縮小することによっても、このような三次元 π 共役系を実現することが可能であり、それはトップダウン型のアプローチとみなすことが出来る。例えば、英国サセックス大学の Taylor 教授らはフラレン C_{60} への位置選択的なフッ素付加により C_{60} の σ 骨格上にお椀型の π 共役系を実現している。また東京大学中村教授らによって、フラレン C_{60} の π 共役系にアール基の位置選択的な付加を行うことによって、シクロフェナセンの π 共役系が実現された。しかしいずれの場合でも、球状のフラレンの σ 骨格は保たれたままであり、 π 共役系周辺を構造修飾することは困難である。

このような状況の下、これまで申請者らはフラレン C_{60} ならびに C_{70} の球状の σ 骨格の変換反応について検討してきた。すなわち、フラレンとトリアジン誘導体との one-pot 反応により、 C_{60} 上に 8 員環開口部を形成させ、次に酸素酸化により 12 員環に拡大し、さらに開口部に硫黄またはセレンを挿入することによって 13 員環の開口部を実現させる反応を見いだしてきた。さらに、この開口部からフラレン内部に水素分子を 100% 収率で導入し、その後フラレンの σ 骨格ならびに π 共役系を還元することにより、水素分子を内包した C_{60} の数百ミリグラムスケールでの合成に世界に先駆けて成功している。加えて、本手法が代表的な高次フラレン C_{70} へも適用が可能であり、2 個の水素分子がフラレン骨格内部に内包された $(H_2)_2@C_{70}$ の合成にも成功している。一方、米国カリフォルニア大学ロサンゼルス校の Rubin 教授ら、ならびに名古屋大学の岩松准教授らも、それぞれフラレン C_{60} に開口部を形成させることによって、開口部をもつフラレン誘導体を合成している。これらの開口フラレン誘導体はこれまでに無い三次元 π 共役系であり、従来のボトムアップ型のアプローチでは合

成が極めて困難な系である。

2. 研究の目的

本研究では、トップダウン型のアプローチによりフラレンの σ 骨格ならびに π 共役系を自在に切断することによって、これまでに無い三次元 π 共役系を実現させることを目的としている。得られた化合物は新規な三次元 π 共役系の基本プラットフォームと見なすことが可能であり、 π 共役系周辺に様々な置換基を導入し、あるいは骨格炭素原子をヘテロ元素で置換することによって、新しい発光特性・多段階酸化還元特性・小分子あるいは金属イオンとのホスト-ゲスト相互作用・電界効果型トランジスターなどの固体物性が発現することが期待される。さらに、三次元 π 共役系を二次元 π 共役系で拡張することによって、二次元-三次元のハイブリッド型 π 共役系を合成し、新たな機能開拓を行うことが可能となる。

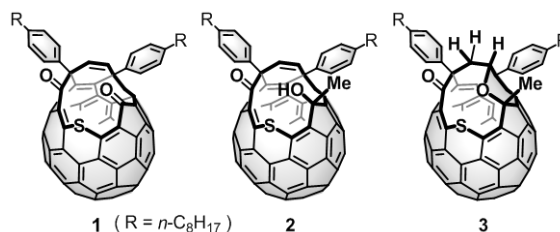
3. 研究の方法

フラレン骨格上に設けた開口部を順次拡大していくというトップダウン型のアプローチによって、これまでに無い三次元 π 共役系を構築する。この三次元 π 共役系の合成手法を確立させ、さらにそれらの物性を制御するために、 π 共役系周辺への置換基の導入、ヘテロ元素による炭素骨格の置換、溶液状態ならびに固体状態における組織化の 3 点を重点的に検討する。

4. 研究成果

(1) グリニヤール試薬を用いた開口フラレンの構造変換

開口 C_{60} 誘導体の反応性に関する基礎的な知見を得ることを目的として、非常に高い溶解性をもつ新規 13 員環開口体 **1** を合成し、グリニヤール反応剤の付加反応を検討した。開口体 **1** の THF 溶液に -20°C において 5 当量の MeMgCl を加え、70 分間攪拌後に酸処理を行ったところ、単一の生成物がシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより 46% 収率で単離された。 ^1H & ^{13}C NMR、MS スペクトル測定および理論計算の結果から、 MeMgCl が一方のカルボニル基の付加したことによる生成物 **2** であることがわかった。さらに、誘導体 **2** を *p*-トルエンスルホン酸存在下トルエン中 12 時間加熱還流させると、エーテル誘導体 **3** が収率 75% で得られた。開口 C_{60} 誘導



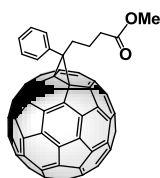
体 **1**、**2**、および **3** について電気化学的な還元挙動を微分パルスボルタンメトリーにより検討した結果、開口体 **1** の第一還元電位は C_{60} とほぼ同じであったのに対して、**2** および **3** は電子求引性のカルボニル基が変換されたことを反映して 0.1 V 程度還元されにくくなっていることがわかった。

(2) σ 骨格が変換された C_{60} 誘導体の有機薄膜太陽電池特性

有機薄膜太陽電池は低コストな光エネルギー変換システムとして注目されており、これまでも多くの研究が報告されているが、その実用化に向けてはさらなる光電変換効率の向上が必要である。太陽電池デバイスの活性層を構成するアクセプター分子の研究に関しては、標準的材料である PCBM より高い LUMO レベルをもつフラレン誘導体を合成することが、太陽電池デバイスにおける開放電圧 (V_{oc}) と光電変換効率 (PCE) を向上させる上で重要である。これまでに我々は、 C_{60} の σ 骨格を変換することにより LUMO 準位を精密制御した開口体 **1-3** を合成した。これらの LUMO 準位をサイクリックボルタンメトリー測定により決定した結果、開口体 **3** は PCBM より高い LUMO レベルをもつことから、有機薄膜太陽電池のアクセプター材料として有用ではないかと考えた。開口体をアクセプター、P3HT をドナーとして有機薄膜太陽電池のデバイスを作製し、特性評価を行った結果、いずれのデバイスも太陽電池特性を示すことがわかった。特に、開口体 **3** は PCBM より LUMO が高いことを反映して、**3**:P3HT デバイスの開放電圧 (0.74 V) は PCBM:P3HT デバイス (0.60 V) より 20% ほど高い値を示した。また、開口体の LUMO 準位とデバイスの開放電圧には相関があり、フラレンの σ 骨格の構造変換が LUMO 準位ならびにデバイスの開放電圧の制御に有効であることを見出した。**3**:P3HT の PCE (3.1%) は、PCBM:P3HT (3.1%) に匹敵する値となった。

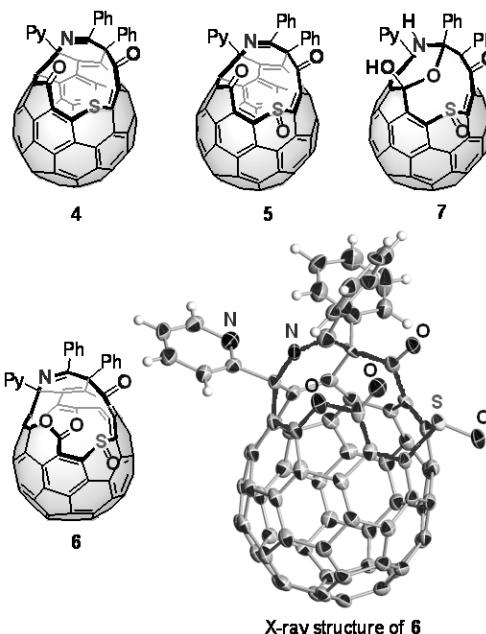
(3) ラクトン構造をもつ新しい開口フラレンの合成と性質

多様な大きさの開口部をもつフラレン誘導体の分子設計は極めて重要である。そこで、新しい開口フラレンを合成し、小分子内包体の合成へと発展させることを目的に、13員環開口体 **4** の開口部の化学反応を検討した。**4** と 1 当量の *m*-CPBA を *o*-dichlorobenzene 中室温で 1.5 時間攪拌し、生成物を HPLC で精製すると、スルホキシド **5** ならびに新規 14員環開口体 **6** が収率 39% ならびに 2% で単離された。同条件下、*m*-CPBA の量を 5 当量に



PCBM

増加させたところ、**6** のみが収率 72% で単離された。一方、二硫化炭素中 1 当量の *m*-CPBA を用いた場合には、13員環開口部がエーテル結合で渡環された **7** が収率 35% で得られることがわかった。一方、**6** の構造は toluene 溶液より得られた単結晶を用いた X 線構造解析によって決定され、**4** の 5 員環ケトン部位に酸素原子が挿入された 6 員環ラクトン部位をもち、開口部が 14 員環に拡大された構造であることが明らかとなった。次に、**6** の内部への水素分子挿入を行い、水素分子の放出速度測定を行なった結果、 $E_a = 24.1\text{ kcal/mol}$ と $H_2@4$ のもの ($E_a = 31.4\text{ kcal/mol}$) よりも約 7 kcal/mol 小さく、**6** の開口部が **4** のものより大きいことがわかった。



X-ray structure of **6**

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 23 件)

- ① Modification of σ -Framework of [60]Fullerene for Bulk-heterojunction Solar Cells, Murata, M.; Morinaka, Y.; Murata, Y.; Yoshikawa, O.; Sagawa, T.; Yoshikawa, S. *Chem. Commun.* **2011**, 47, in press. (査読有)
- ② Rational Synthesis, Enrichment, and ^{13}C NMR Spectra of Endohedral C_{60} and C_{70} Encapsulating a Helium Atom, Morinaka, Y.; Tanabe, F.; Murata, M.; Murata, Y.; Komatsu, K. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 4532-4534. (査読有)
- ③ Reaction of Cage-Opened Fullerene Derivative with Grignard Reagents and Subsequent Transannular Cyclization, Murata, M.;

Morinaka, Y.; Kurotobi, K.; Komatsu, K.; Murata, Y. *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 298-299. (査読有)

④ A Magnetic Switch for Spin Catalyzed Interconversion of Nuclear Spin Isomers, Li, Y.; Lei, X.; Jockusch, S.; Chen, J. Y.-C.; Frunzi, M.; Johnson, J. A.; Lawler, R. G.; Murata, Y.; Murata, M.; Komatsu, K.; Turro, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4042-4043. (査読有)

⑤ Quantum Translator-Rotator: Inelastic Neutron Scattering of Dihydrogen Molecules Trapped inside Anisotropic Fullerene Cages, Horsewill, A. J.; Panesar, K. S.; Rols, S.; Johnson, M. R.; Murata, Y.; Komatsu, K.; Mamone, S.; Danquigny, A.; Cuda, F.; Maltsev, S.; Gossel, M. C.; Carravetta, M.; Levitt, M. H. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 013001 (4 pages). (査読有)

⑥ Encapsulation and Dynamic Behavior of Two H₂ Molecules in an Open-Cage C₇₀, Murata, Y.; Maeda, S.; Murata, M.; Komatsu, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6702 - 6703. (査読有)

⑦ Synthesis and Reaction of Fullerene C₇₀ Encapsulating Two Molecules of H₂, Murata, M.; Maeda, S.; Morinaka, Y.; Murata, Y.; Komatsu, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15800-15801. (査読有)

[学会発表] (計 63 件)

① Organic Synthesis of Endohedral Fullerenes, Yasujiro Murata, *Pacificchem 2010*, Dec 15, 2010, Honolulu, USA (依頼講演)

② σ-Framework Transformation of Fullerenes, Yasujiro Murata, *Fullerene Silver Anniversary Symposium*, Oct 9, 2010, Crete, Greece (依頼講演)

③ Synthesis of Endohedral Fullerenes Encapsulating a Small Molecule, Yasujiro Murata, *The 1st China-Japan Young Scientist Forum*, June 20, 2010, Xiamen, China (依頼講演)

④ Organic Synthesis of an Endohedral C₆₀ Encapsulating a Small Molecule, Kei Kurotobi and Yasujiro Murata, *217th ECS Meeting*, April 28, 2010, Vancouver, Canada (依頼講演)

⑤ 小分子内包フラーレンの有機合成、村田靖次郎、第38回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム、2010年3月3日、

名城大学 (依頼講演)

[図書] (計 1 件)

① Molecular Surgery toward Organic Synthesis of Endohedral Fullerenes, Michihisa Murata, Yasujiro Murata, Koichi Komatsu, *Chemistry of Nanocarbons*, F. Wudl, S. Nagase, T. Akasaka, Eds., Wiley-Blackwell, Oxford, 2010, pp 215-237.

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

① 名称：有機色素材料およびそれを用いた色素増感型太陽電池
発明者：若宮淳志、谷口拓弘、村田靖次郎、ジョアン・テイニング・デイ、瀬川浩司
権利者：国立大学法人京都大学
番号：特願 2011-053597
出願年月日：2011年3月10日
国内外の別：国内

② 名称：新規化合物、電荷輸送材料および有機デバイス
発明者：若宮淳志、西村秀隆、村田靖次郎、福島達也、梶弘典
権利者：国立大学法人京都大学、国立大学法人九州大学
番号：特願 2011-46888
出願年月日：2011年3月3日
国内外の別：国内

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ：

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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

村田 靖次郎 (MURATA YASUJIRO)

京都大学・化学研究所・教授

研究者番号：20681009

(2) 研究分担者

該当無し

(3) 連携研究者

村田 理尚 (MURATA MICHIHISA)

京都大学・化学研究所・助教

研究者番号：30447932

若宮 淳志 (WAKAMIYA ATSUSHI)

京都大学・化学研究所・准教授

研究者番号：60362224