

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 7 日現在

機関番号：84421

研究種目：若手研究(B)

研究期間：平成23年度～平成24年度

課題番号：23750232

研究課題名（和文） 異方性二置換フラーレン誘導体およびその前駆体の開発

研究課題名（英文） Development of anisotropic bifunctional fullerene derivatives and their precursor compounds

研究代表者

松元 深 (Matsumoto Fukashi)

地方独立行政法人大阪市立工業研究所・有機材料研究部・研究員

研究者番号：50416301

研究成果の概要（和文）： 修飾基の置換方向の揃った異方性二置換フラーレン誘導体を得るため、その前駆体となるフラーレン化合物の合成法を開発した。加えて、その前駆体フラーレン誘導体を用いて二置換フラーレン誘導体を合成し、太陽電池に用いる有機半導体としての性能について評価を行った。本研究で得られた二置換フラーレン誘導体は異性体を含まないため、高純度化が容易であり電子材料としての応用に適している。

研究成果の概要（英文）： A synthetic method of the precursor compounds for preparing anisotropic bifunctional fullerene derivatives was developed. The bifunctional fullerene derivatives were prepared by using the precursor, and applied as acceptor materials for photovoltaics. The bifunctional fullerene derivatives obtained in this research include no structure isomers, which is preferable for the application as organic electronic materials.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：有機材料化学

科研費の分科・細目：材料化学・有機工業材料

キーワード：合成化学・有機工業化学・フラーレン

1. 研究開始当初の背景

フラーレン誘導体は高い電子受容性や特異な物理的性質から樹脂添加剤や表面改質剤、有機薄膜太陽電池のアクセプター材料などとして応用が行われている。このフラーレン分子に更に複数の置換基を導入することで、樹脂との結合力を強めたり、電子材料としての特性を強めたいといった要求があるが、置換基によりフラーレン構造の周囲がブロックされるとフラーレン分子本来の物理的特性が損なわれてしまう。

これに対して置換基を一方向に配しフラーレンを露出させ、かつ置換基を二つとすることで、フラーレン核への影響を最小限にしつつ機能強化を図ることができるが、フラーレン分子は球形であるため、通常多置換化し

た場合位置異性体の混合物となる上に、置換数をコントロールすることは困難である。このことは高純度が求められる電子材料において致命的な欠陥である。したがって高純度化を目的として異性体を全て分離したり、合成化学的に複雑な手法を用いて擬似的に反応部位を限定するといった試みがなされているが、コスト面から現実的な手法とは言えない。

2. 研究の目的

本研究では置換位置の明確な異方性二置換フラーレン誘導体を与えるべく、高収率で得られる前駆体フラーレン化合物を開発することを目的とする。さらにそれを二置換体に変換する反応について検討を行い、低コスト

トで二置換体フラーレン誘導体を得る手法を確立する。多数の反応点を持つフラーレン分子に修飾を施した前駆体を用いることで、置換基の反応部位を限定し、単一の二置換フラーレン誘導体を得ることが出来る。これにより、フラーレン分子の特性を損なうことなく機械的強度に優れた工業材料を安価に得ることが可能となる。

3. 研究の方法

脱離基に作用させた反応剤の働きによってフラーレン核上にカチオンを発生させ、これに置換基を逐次的に求核反応させ二置換体を合成する手法を用いる。同様の反応は酸化フラーレンにルイス酸を反応させることで実証されているが、酸化フラーレンは合成収率の低さや単離生成の困難さから非常に高価であり、原材料としては適さない。そこで本研究では窒素原子で架橋したアジリジノフラーレン誘導体を前駆体の基本骨格として用いる。アジリジノフラーレンも置換基によって同様の反応性を有することが知られており、前駆体として用いることが出来ると考えられる。また前駆体として扱い易いこと、十分な反応性を持たせること、高収率で得られることが必要であり、分子軌道計算を用いて電子密度を考慮した精密な分子設計を行う。

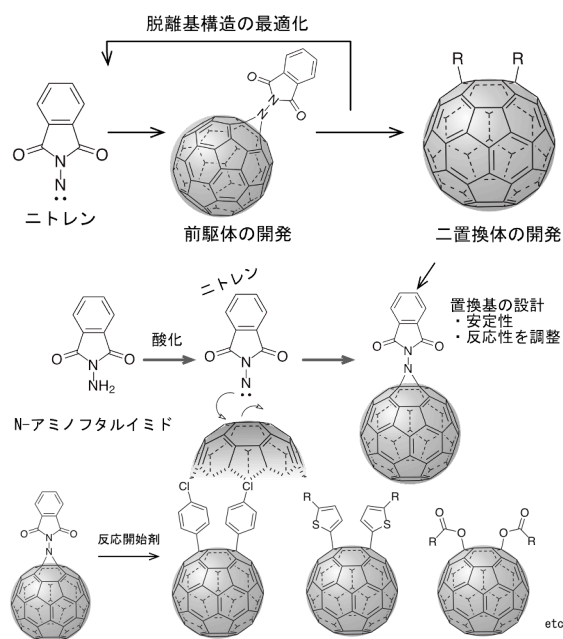


図 1. 前駆体の合成

剤に替えて検討を行い、従来よりも高い収率で目的のフラーレン誘導体を得ることに成功した。毒性や材料物性への影響が懸念される重金属を使用しないことはクリーンな合成法として意義が高い。また反応は室温に行うことができ、反応のエネルギー効率にも優れている。

また N-アミノフタルイミド以外の 3 種のアミノ化合物を原料として前駆体の合成を行い、フローマイクロシステムによる合成を検討した。分子化学計算システムにより原料の電子密度を比較したところ、N-アミノフタルイミドとの差異が認められ、相対的に電子密度の低い化合物は低収率であったが、フローマイクロシステムにおいては反応の選択性にやや向上が見られた。

更に、得られた前駆体フラーレン化合物を用い、種々の異方性二置換フラーレン誘導体を合成した。本研究の前駆体フラーレン誘導

4. 研究成果

N-アミノフタルイミドを原料として前駆体フラーレン誘導体の合成を検討した。N-アミノフタルイミドから合成を行う方法としては、酢酸鉛を酸化剤として用いる手法が知られている。しかしながら重金属を多量に用いることは工業材料への応用を考慮した場合適切ではない。本研究ではこれを有機酸化

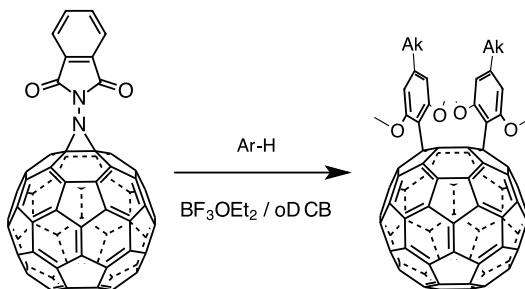


図 2. 二置換体の合成

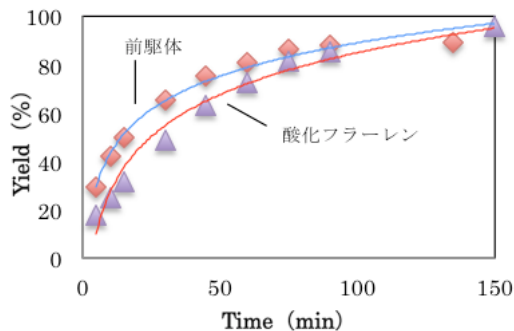


図 3. 前駆体の反応性の比較

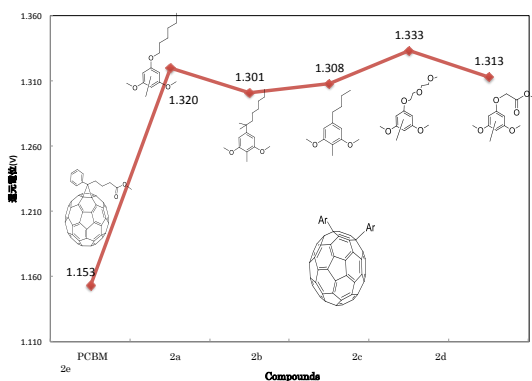


図4. 二置換誘導体の還元電位

体は酸化フルーレンを原料に用いた場合と同様の収率を示したが、反応速度はやや速いことが分かった。得られた二置換体化合物の電位測定を行った結果、一置換体に比べ大幅に還元電位値の増大が認められ、太陽電池に

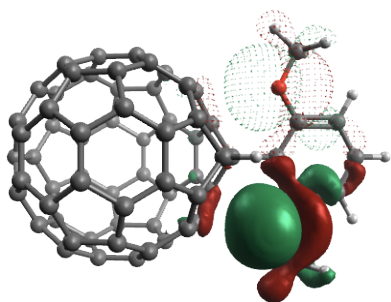


図5. 空間的相互作用の解析

適用した場合高い電圧が得られる可能性が示唆された。これに関して、計算機システムにより分子構造解析を行ったところ、フルーレンに異方的に配置した二つの置換基が空間的な相互作用により高電圧化に寄与していることが示唆された。

本誘導体は異性体を含まない単一化合物であり、容易に高純度化が可能であるため電子材料としての応用に適している。本研究で開発した前駆体フルーレン誘導体は広範な基質に対して適用可能であり、様々な構造の二置換フルーレン誘導体を得る事が出来る。

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1件)

- (1) 松元深、岩井利之、森脇和之、高尾優子、伊藤貴敏、水野卓巳、大野敏信、Design of Fullerene Derivatives for Stabilizing LUMO Energy using Donor Groups Placed in Spatial Proximity to the C60 Cage, The Journal of Organic Chemistry、査読有、77 巻、2012、9038-9043

DOI: 10.1021/jo3015159

[学会発表] (計5件)

- (1) 松元深、高分子薄膜太陽電池用アクセプターの開発、ファインケミカルズ研究会(招待講演)、2013年3月7日、大阪国際交流センター(大阪)
- (2) 松元深、岩井利之、飛弾浩一、森脇和之、高尾優子、伊藤貴敏、水野卓巳、大野敏信、高開放端電圧化を指向したフルーレン誘導体の開発、CREST 有機太陽電池シンポジウム(招待講演)、2012年7月4日、京都大学(京都)
- (3) 松元深、岩井利之、飛弾浩一、森脇和之、高尾優子、伊藤貴敏、水野卓巳、大野敏信、アリアル化フルーレン誘導体を用いた有機薄膜太陽電池、日本化学会第93回春季年会、2013年3月22日、立命館大学(滋賀)
- (4) 松元深、岩井利之、飛弾浩一、森脇和之、高尾優子、伊藤貴敏、水野卓巳、大野敏信、フルーレン誘導体の分子極性制御による高分子薄膜太陽電池の高性能化、第61回高分子討論会、2012年9月20日、名古屋工業大学(愛知)
- (5) 松元深、有機薄膜太陽電池のための新規材料の開発、第6回グリーンナノフォーラム、2013年3月15日、大阪市立工業研究所(大阪)

[図書] (計2件)

- (1) 松元深、大野敏信、他、CMC 出版、有機薄膜太陽電池の最前線、2012、257
- (2) 松元深、大野敏信、テクノタイムズ社、フルーレン誘導体を用いる有機薄膜太陽

電池の開発、2012、96

〔産業財産権〕

○出願状況（計1件）

名称：フラーレン誘導体の製造方法

発明者：大野敏信、伊藤貴敏、松元深、岩井利之、他

権利者：同上

種類：特許

番号：特願 2012-174755

出願年月日：2012年8月7日

国内外の別：国内

○取得状況（計0件）

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.omtri.or.jp/what/tayori/201301.pdf>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松元 深 (Matsumoto Fukashi)

地方独立行政法人大阪市立工業研究所・研究員

研究者番号：50416301