

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年6月10日現在

機関番号：84421

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22550176

 研究課題名（和文） 高性能樹脂用「一官能性ならびに二官能性フラーレン誘導体」の  
選択的合成法の開発

 研究課題名（英文） The development of selective synthetic method of mono- and  
bis-functionalized fullerene derivatives for high-performance plastics

研究代表者

大野敏信（OHNO TOSHINOBU）

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：30416292

研究成果の概要（和文）：一官能性および二官能性フラーレン誘導体の選択的合成法の開発において、水系二層系反応によるメタノフラーレン合成法を新たに見出し、この反応をマイクロリアクター合成に適用することで一官能性フラーレンの選択性を高めることができた。また、硫黄イリドを用いるメタノフラーレンの合成法を新規に開発し、C<sub>70</sub>との反応において高いα選択性で置換基位置を制御できることを見出した。

研究成果の概要（英文）：Methanofullerenes, such as [6,6]-phenyl-C<sub>61</sub>-butyric acid methyl ester (PCBM) and its derivatives were synthesized in good yields from corresponding tosylhydrazones in an aqueous two-phase system. This reaction condition was successfully applied for the microreactor technology to obtain higher selectivity for the monoadducts. We also found the methodology to synthesize PCBM directly in good yields, by the reaction of fullerene with sulfur ylide derivatives in the presence of 1,8-diazabicyclo-[5.4.0]undec-7-ene (DBU) at room temperature. This method was also successfully applied to the preparation of [6,6]-phenyl-C<sub>71</sub>-butyric acid methyl ester ([70]PCBM) with high α-selectivity.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2011年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料科学・有機工業材料

キーワード：機能性有機材料、高分子モノマー、樹脂改質剤、選択的合成

## 1. 研究開始当初の背景

半導体用途の有機材料として、耐熱性、耐吸水性および電気特性に関し優れた樹脂材料が必要となる。これらの用途に対応する高性能樹脂としては、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾールなどがあげられる。また、フラーレン類は、高分子樹脂中に混練させることにより、耐熱性、低誘電率特性、高弾性率を

改善できることが知られている。しかしながら、現状ではフラーレンそのものを機械的に粉砕しながら混練するのが一般的であり、フラーレンの強い凝集性のために分散率が高くなく、機械的強度などに悪影響することなど少なくない。一方、フラーレン類に有機修飾を施したフラーレン誘導体はその溶解度も高く上記の問題を解決する有力な方法で

ある。しかしながら、フラーレン誘導体の置換は、未反応、一置換、二置換、三置換、四置換、五置換、六置換等の混合物になることが多く、その選択的合成は極めて難しい。材料改質剤や多官能性モノマーとして使用を検討する場合、カラム分離による煩雑なプロセスを要し、コスト的にも応用が難しくなる。従って、現状では混合物で使用するためロットによる違いが生じたりするなど樹脂物性のコントロールも難しく選択的な合成プロセスを開発する必要がある。

## 2. 研究の目的

本研究では、フラーレンの有機修飾による誘導体化を図ることにより、添加剤、改質剤はもとより、二官能性モノマーとしてもそれぞれ応用可能なアミン、アルコール、カルボン酸、イソシアネートなどの置換基を有する一官能性ならびに二官能性フラーレン誘導体の選択的合成法の開発を目的とする。

そのために、マイクロリアクターを用いフラーレンと反応試剤を高速でミキシング・反応させ、拡散による逐次反応を抑制することで選択的に一置換体の合成を行い一官能性フラーレン誘導体を合成する。また、生成した一置換体を再び同システムにより再反応させることで、選択的に二置換体の合成を行い二官能性モノマーとしてのフラーレン誘導体を合成する。

一方、二官能性フラーレンは位置異性体の混合物となることが知られている。フラーレン誘導体を二官能性モノマーとして用い、高性能樹脂として性能を発揮させるにはこのような異性体混合物では好ましくない。そこで、合成手法・反応条件の検討や前駆体の構造制御などの手法により置換基位置を制御した二官能性誘導体の合成を目指す。

## 3. 研究の方法

マイクロリアクターはマイクロメートルオーダーの微小な流路を有する反応器であるが、高速混合、精密温度制御、滞留時間制御などの特徴を活かして、フラスコなどのバッチ式反応器で実現できなかった選択性を実現できることが示されてきている。

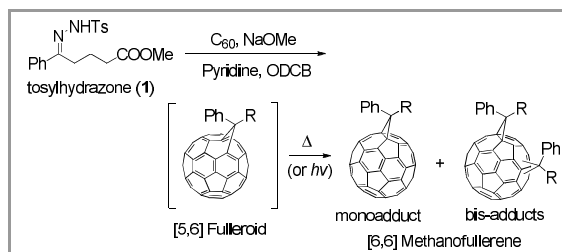
一官能性・二官能性フラーレン誘導体の連結基は多岐に渡っているが上記のようなマイクロリアクターを用いて合成することを前提に、導入する連結基、反応方法を検討する必要がある。マイクロリアクターを用いた合成では、不均一系の反応あるいは反応後に析出物を生じるような反応は流路の閉塞が予期されるため好ましくない。そこで、我々の最も取扱い経験の多い、トシルヒドラゾンを経験の多い、トシルヒドラゾンを前駆体とするメタノフラーレンの合成を中心にマイクロリアクター合成への適用を検討するとともに、マイクロリアクター合成

に適用可能なフラーレン誘導体の合成方法を調査・検討する。

また、二官能性フラーレン誘導体の置換基位置制御に関しては前駆体2分子を架橋するような構造を導入してフラーレンの官能基化の位置制御を試みる。また、C<sub>70</sub>分子の一官能基化において楕円形のC<sub>70</sub>分子の置換基導入位置に選択性のあることが報告されている。特にC<sub>70</sub>分子の頭頂部が優先して修飾されることから、反応条件の制御などによりC<sub>70</sub>分子の両極を選択的に二官能基化できる可能性がある。このような選択性を発現できる前駆体の分子設計などについても併せて検討する。

## 4. 研究成果

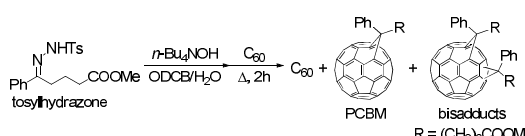
マイクロリアクターを用いた一官能性フラーレン誘導体の合成として、メタノフラーレンの一種である Phenyl-C<sub>61</sub>-butyric acid methyl ester (PCBM)の選択的合成に最初に取り組んだ。PCBMの合成に関しては、対応するトシルヒドラゾンをピリジン中NaOMeで処理した後、C<sub>60</sub>と共にODCB溶媒中で70℃、22時間反応させることでフレロイド型の生成物を得、さらにODCB溶媒中で加熱還流することによりメタノフラーレンへと変換する合成法が知られている(スキーム1)。この反応ではフラーレンとジアゾ化合物との[2+3]付加環化反応によるピラゾリン環の生成と、引き続き窒素の脱離によりフレロイドやメタノフラーレンが生成する。メタノフラーレン誘導体の合成にはこの方法が代表的な反応として用いられてきたが、未反応のC<sub>60</sub>やビスアダクトをはじめとするマルチアダクトとの分離が煩雑であるだけでなく、反応に長時間要すること、収率が30~40%と低収率であることなど添加剤や改質剤の合成という観点から効率的な反応とは言い難いものであった。加えて厳密な無水条件が必要であり、我々が追試したところ微量の水分が収率や反応生成物の構成比、あるいは反応の再現性に非常に影響を与えることを確認した。メタノフラーレンの合成をマイクロリアクターに適用するうえで、より簡便で再現性の良い合成法が必要であると考え、まず反応条件の再検討から着手した。



スキーム1 トシルヒドラゾンを原料とするPCBMの合成

Hummelen らの合成法をもとに反応溶媒や塩基について再検討したところ、水を溶媒とし、4級アンモニウムヒドロキシドを用いることで、これまでよりも収率よく PCBM を合成できることを見出した (表 1)。反応温度・試薬の等量などの条件を精査したところ、トシルヒドラゾンをつレーレンに対して 0.8~1.2 等量用い、110°C で反応させることにより 48~49% の収率で PCBM を合成することができた。Hummelen らは PCBM の合成を厳密な無水条件下で行っているが、トシルヒドラゾンのジアゾ化反応や [2+3] 付加環化反応などの一連の素反応は必ずしも無水条件を必要とするものではない。一方アルコールなどの極性溶媒はつレーレンに対して貧溶媒であるため、容易につレーレンが析出してしまうために用いることができない。ここでは水を溶媒として積極的に用いることでつレーレンを析出させることなく、簡便、短時間に PCBM の合成を行うことができた。

表 1 水系二相系反応による PCBM の合成

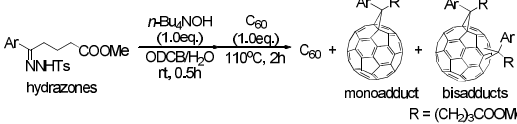


Entry	Tosylhydrazone (eq.)	n-Bu <sub>4</sub> NOH (eq.)	Temp. (°C)	LC yields (%)		
				C <sub>60</sub>	PCBM	bisadducts
1	0.8	0.8	110	36	49	14
2	1.0	1.0	110	24	49	19
3	1.2	1.2	110	16	48	26
4	1.5	1.5	110	8	42	36
5	1.0	1.0	70	41	47	11
6	1.0	1.0	90	26	52	20
7 <sup>a)</sup>	1.0	1.0	110	22 <sup>b)</sup>	52 <sup>b, c)</sup>	20 <sup>b, c)</sup>
8 <sup>a, d)</sup>	1.0	1.0	110	20 <sup>b)</sup>	49 <sup>b, c)</sup>	17 <sup>b, c)</sup>

a) Incandescent lamp(375W) was irradiated. b) Isolated yields.  
c) [5,6] Methanofullerenes were obtained.  
d) C<sub>70</sub> was used instead of C<sub>60</sub>.

ところで、新たに見出した反応条件で生成する PCBM は [5, 6] フレロイド型が主生成物である。添加剤や改質剤としての利用を考えた場合、より熱的に安定な [6, 6] メタノフラーレンであることが望まれる。Hummelen らは PCBM 合成の際に光照射を行うことで、ODCB 中で加熱還流を行なうことなく、[5, 6] フレロイド型の生成物が [6, 6] メタノフラーレンに変換されることを見出している。そこで我々も同様に光照射下での反応を試みたところ、2 時間の反応で [6, 6] メタノフラーレンのみを生成物として得ることができた (表 1、エントリー 7)。今回見出した水系二層系反応を我々の開発したチオフェン系芳香環を導入したメタノフラーレン誘導体の合成に適用することで本反応の有用性を確認することとした。その結果、これらのメタノフラーレンの合成においても、Hummelen 法を用いるよりも高収率で生成物を与えることを

表 2 水系二相系反応による PCBM の合成



Entry	Ar	C <sub>60</sub>	Yields (%) <sup>a)</sup>	
			monoadduct	bisadducts
1		30	50 (33) <sup>c)</sup>	18
2		30	44 (42) <sup>c)</sup>	19
3		26	46 <sup>b)</sup>	22 <sup>b)</sup>
4 <sup>d)</sup>		22	43 (32) <sup>c)</sup>	20

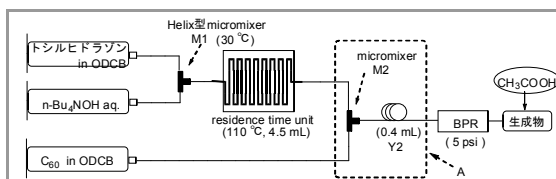
a) Isolated yields. b) [5,6]-isomers were obtained.  
c) Reported yields by Hummelen's procedure.  
(F. Matsumoto et al., *Bull. J. Org. Chem.*, 2008, 4, 33.)  
d) Incandescent lamp(375W) was irradiated.

確認できた (表 2)。

次いで、本反応条件のマイクロリアクター合成への適用について、(株)ワイエムシィ製の KeyChem-L 及び、市販のマイクロミキサーを用いて検討を行った (図 1)。反応は C<sub>60</sub> の ODCB 溶液、トシルヒドラゾンの ODCB 溶液、4 級アンモニウムヒドロキシド水溶液の 3 液混合系を設定し、ミキサーの種類、試薬混合の順序、滞留時間 (反応時間)、反応温度、流速、濃度などの各条件について条件の最適化を試みた (スキーム 2)。種々条件を変えて反応を試みたところ、トシルヒドラゾンと 4 級アンモニウムヒドロキシドを混合・加熱しジアゾ化合物を発生させた後に、0°C で C<sub>60</sub> と混



図 1 マイクロリアクター KeyChem-L ((株)ワイエムシィ製)

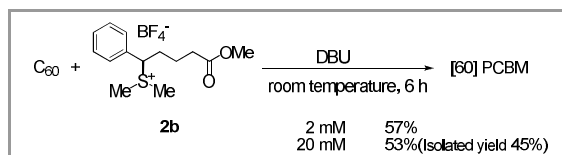
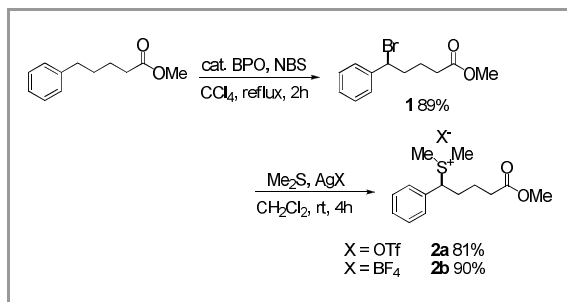


スキーム 2 マイクロリアクターを用いた PCBM 合成

合することにより、PCBM の収率を 55%と最大にすることができた。この時、ビスアダクトの生成が若干ながら抑えられたことからマイクロリアクターの高速混合による逐次反応の制御の効果が確認できたものと考えられる。今後マイクロリアクター合成のさらなる最適化により、より選択的なモノアダクトの合成が達成できるものと考えている。また、上述したようにトシルヒドラゾンから合成される PCBM は[5, 6]フレロイド型が主生成物であり、光照射によりメタノフラレンに変換される。我々はこの光異性化について、光反作用のマイクロリアクター (KeyChem-Lumino、(株)ワイエムシー製) を用いて検討したところ、10 分程度の光照射により完全に異性化が進行することを確認した。残念ながら、光反応リアクター部の容量が小さいため、トシルヒドラゾンと  $C_{60}$  の反応から光異性化までをワンフローで行うことには成功していないが、マイクロリアクターの装置構成を改良することで今後ワンフローでの合成法の確立を進める予定である。

一方、我々はヒドラゾンを経由するメタノフラレンの合成を検討するとともに、フレロイドを経由することなく直接メタノフラレンを合成できる手法の検討も並行して行ってきた。直接メタノフラレンを得る合成法としては、カルベンとの反応やマロン酸誘導体との付加-脱離反応を利用した Bingel 反応などが知られているが、我々は PCBM を最初の合成ターゲットとしていることから、硫黄イリドを経由する合成手法に焦点を当てて検討を行った。

硫黄イリドを用いた反応については、これまでに  $\alpha$  位がエステル基で安定化された安定イリドに関する例のみがフラレンとの反応においては報告されており、PCBM 合成に必要な芳香環を  $\alpha$  位に有する準安定イリドに関する反応例は知られていなかった。今回、対応するスルホニウム塩を新規に合成し (スキーム 3)、フラレンとの反応を試みた。反応に用いる塩基を種々検討したところ、DBU を用いることで反応は室温下でスムーズに



スキーム 4 スルホニウム塩を用いた PCBM 合成

進行し、一官能性アダクトであるメタノフラレン PCBM を良好な収率で合成することに成功した (スキーム 4)。

我々は各種フラレン誘導体の合成において、 $C_{60}$  のみならず  $C_{70}$  についてもその誘導体の合成を試みてきた。PCBM の  $C_{70}$  誘導体 [70]PCBM は既知化合物であるが、この [70]PCBM は楕円形の  $C_{70}$  の頂部が官能基化された  $\alpha$  体と胴体部が官能基化された 2 種類の  $\beta$  体の混合物であることが知られている (図 2)。我々は反応条件等を最適化することでより  $\alpha$  選択性を高めることができれば、置換基位置を制御した二官能性誘導体の合成が達成できるものと考え検討を進めることとした。具体的には硫黄イリドの前駆体であるスルホニウム塩の硫黄上の置換基を様々に変えた誘導体を合成し、得られた各誘導体と  $C_{70}$  の反応における  $\alpha$  選択性について検討した。

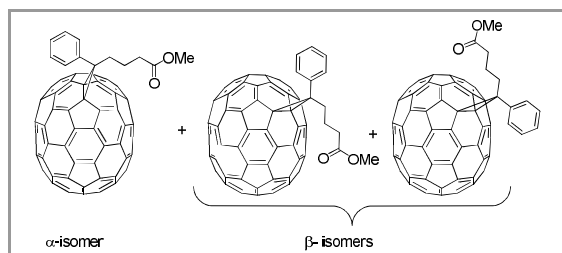


図 2 [70]PCBM の 3 種類の異性体

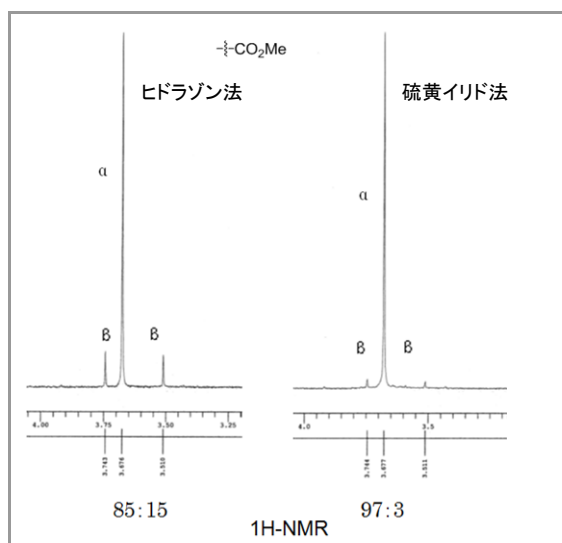


図 3 合成法による [70]PCBM の選択性の差

その結果、硫黄原子上的置換基を高くすることで選択性は向上し、最大 97 : 3 で  $\alpha$  体が得られることを見出した (図 3)。

$C_{70}$  を用いた二官能性フラーレン誘導体の合成についても検討を行い、スルホニウム塩を過剰に用いることでビスアダクトを混合物ながら 64% の収率で得ることに成功した。この混合物中の主成分の分離精製・構造確認については現在も進行中ではあるが、一官能性誘導体において高い  $\alpha$  選択性が観測されたことから、 $C_{70}$  分子の両頭頂部が官能基化された二官能性誘導体が主成分であるものと考えられる (図 4)。

今後、さらに様々な官能基を有するフラーレン誘導体の選択的合成を進展させるとともに高分子添加剤としての性能評価への展開が期待される。

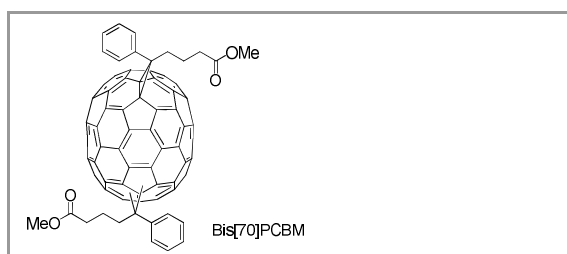


図 4 二官能性  $C_{70}$  誘導体 Bis[70]PCBM

#### 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 3 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、査読あり、77 巻、2012、9036-9043、DOI: 10.1021/jo3015159
- ② 森脇和之、松元深、高尾優子、清水大地、大野敏信、Synthesis and properties of novel methanofullerenes having ethylthienyl and/or n-pentyl group for photovoltaic cells、Tetrahedron、査読あり、66 巻、2010、7316-7321、DOI: 10.1016/j.tet.2010.06.089
- ③ 岩井利之、マイクロリアクターを用いた精密合成、科学と工業、査読あり、84 巻、2010、486-492

[学会発表] (計 17 件)

- ① 大野敏信、再生可能エネルギー利用の一

翼を担う有機太陽電池をめざして-新規アクセプター材料の開発を中心に-、独立行政法人日本学術振興会創造機能化学講演会、2012 年 06 月 12 日、学士会館 (東京都千代田区)

- ② 大野敏信、松元深、飛弾浩一、森脇和之、高尾優子、岩井利之、伊藤貴敏、水野卓巳、Development of Methanofullerene Derivatives as Acceptors for Organic Photovoltaic Cells、IUPAC 8th International Conference on Novel Materials and Synthesis (NMS-VIII) & 22nd International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers (FCFP-XXII)、2012 年 10 月 14 日~2012 年 10 月 19 日、陝西省西安 (中国)
- ③ 岩井利之、細川恵、岩澤哲郎、松元深、飛弾浩一、森脇和之、高尾優子、伊藤貴敏、水野卓巳、大野敏信、フローマイクロリアクターを利用したフラーレン誘導体 PCBM の選択的合成、日本化学会第 93 回春季年会、2013 年 03 月 22 日、立命館大学 (滋賀県草津市)
- ④ 伊藤貴敏、巴山佳祐、岩澤哲郎、松元深、岩井利之、飛弾浩一、森脇和之、高尾優子、水野卓巳、大野敏信、イオウイリドを利用するメタノフラーレン誘導体の効率的合成法、日本化学会第 93 回春季年会、2013 年 03 月 24 日、立命館大学 (滋賀県草津市)
- ⑤ 大野敏信、水系二層系反応を用いたメタノフラーレン誘導体の新規合成法、独立行政法人日本学術振興会創造機能化学第 116 委員会、2011 年 06 月 7 日、学士会館 (東京都千代田区)
- ⑥ 大野敏信、高尾優子、森脇和之、松元深、伊藤貴敏、岩井利之、Development of Methanofullerene Derivatives as Acceptors for Organic Photovoltaic Cells、第 5 回「機能性色素および先端材料に関する東アジアシンポジウム」(EAS5)、2011 年 9 月 27 日、杭州花港海航度假酒店 (中国杭州)
- ⑦ 岩井利之、松元深、森脇和之、高尾優子、伊藤貴敏、大野敏信、Improved synthesis of PCBM: reaction of p-tosylhydrazone with  $C_{60}$  in an aqueous two-phase system、2010 環太平洋国際化学会議 (PacifiChem 2010)、平成 22 年 12 月 17 日、ハワイコンベンションセンター (米国ホノルル)
- ⑧ 岩井利之、松元深、森脇和之、高尾優子、伊藤貴敏、大野敏信、水系二層系反応によるフラーレン誘導体 PCBM 類の合成、日本化学会第 91 春季年会、平成 23 年 3 月、日本化学会第 91 春季年会 (2011) 講演予稿集

〔図書〕(計2件)

- ① 松元深、大野敏信、シーエムシー出版、  
「有機薄膜太陽電池の研究最前線」(松尾  
豊監修)、ポリ(3-ヘキシルチオフェン)  
(P3HT)との相溶化を指向したフラー  
レン誘導体の設計、2012、78-91(総ペ  
ージ257)
- ② 吉川暹、大野敏信、辻井敬亘、シーエム  
シー出版、超高効率太陽電池・関連材料  
の最前線、第5章 新型太陽電池・材料  
1 有機薄膜太陽電池と超階層ナノ構造  
素子、2011、148-160(総ページ221)

〔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、水野卓巳、高尾優子、森  
脇和之、松元深、伊藤貴敏、岩井利  
之、吉川暹、佐川尚、若宮淳志、

権利者：大阪市立工業研究所、京都大学、住  
友化学

種類：特許

番号：特願2012-174755

取得年月日：2012年8月7日

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

大野 敏信 (OHNO TOSHINOBU)

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：30416292

### (2) 研究分担者

伊藤 貴敏 (ITO TAKATOSHI)

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：60416295

岩井 利之 (IWAI TOSHIYUKI)

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：20416291