

論文の内容の要旨

論文題目 Studies on FeCl₃-Mediated Synthesis of C₆₀ Derivatives and
Dumbbell-shaped C₁₂₀
(塩化第二鉄を用いた C₆₀ 誘導体およびダンベル型 C₁₂₀ の合成に関する研究)

氏名 橋口 昌彦

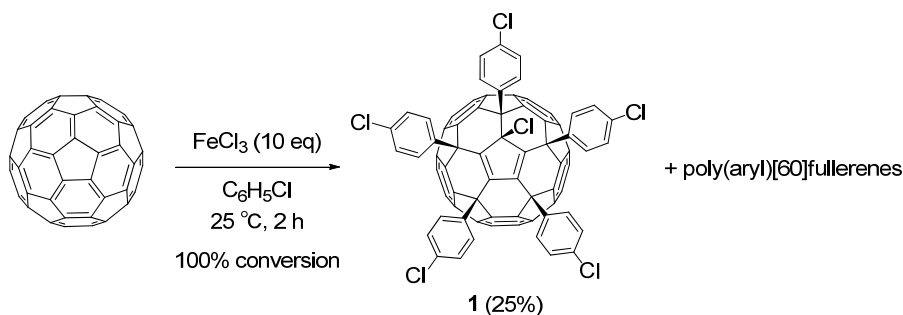
1. はじめに

C₆₀ 誘導体は数多くの興味深い特性を示すため、次世代の工業材料として期待されている。原料である C₆₀ は高価であるため、C₆₀ 誘導体の工業化のためには、低コストで簡便に実施できる合成プロセスの開発が要求される。現在までに、C₆₀ 誘導体の合成法は数多く報告されているが、特殊な金属試薬が必要な手法や、煩雑な操作が必要な手法が多く、工業化に適した製造法は数えるほどしかない。我々は、塩化第二鉄 (FeCl₃) を利用した簡便な合成法によって、新規 C₆₀ 誘導体やダンベル型 C₁₂₀ の合成法および C₆₀ 誘導体のレトロ反応を開発した。

2. FeCl₃ を利用したアリール化フラーレンの合成方法

我々は、安価で工業的に入手可能な試薬である FeCl₃ を利用し、各種 C₆₀ 誘導体を簡便に合成する手法を開発した。FeCl₃ は 1kg あたり 30~40 円¹⁾ で購入することができる、最も安価な金属試薬のひとつである。また、鉄は資源としては地球上に豊富に存在しており、環境負荷も小さい元素である。

我々は C₆₀ に FeCl₃ を作用させることで、化合物 **1** のような各種アリール化フラーレンが室温で簡単に合成できる手法を報告した (スキーム 1)²⁾。

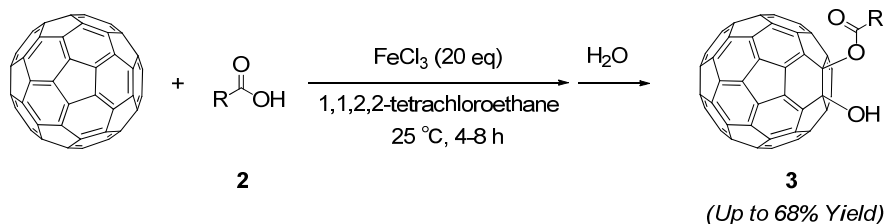


スキーム 1 FeCl₃ を用いたアリール化フラーレンの合成

これまで、化合物 **1** のような五重付加フラーレンを合成するためには、中村らが報告しているような CuBr と Grignard 試薬を用いる合成方法を用いていたが、我々の手法では、FeCl₃ を添加するだけで特別な温度管理も必要なく、目的のフラーレン誘導体が合成できる。目的化合物以外にもポリアリール化も起こるため、五重付加体のみの収率は 25% 程度だが、原料 C₆₀ の Conversion としては 100% であり、5~10 個のアリール基が付加された C₆₀ 誘導体を得ることが出来る。

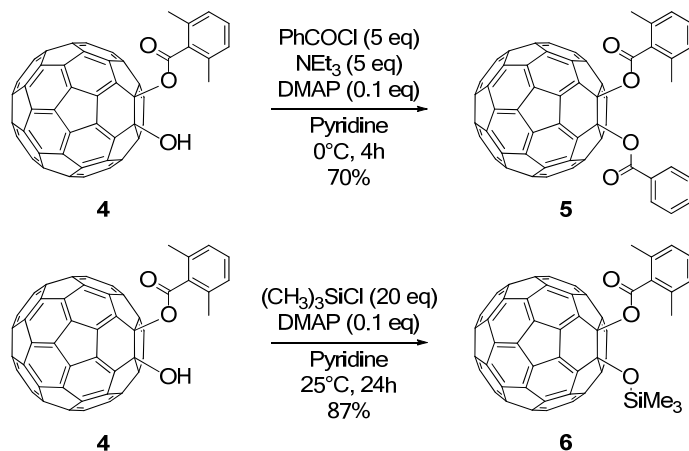
3. FeCl₃ を利用したフラーレニルエステル誘導体の合成方法

我々は、FeCl₃ を利用することで、各種フラーレニルエステル誘導体 **3** を合成できる手法を開発した (スキーム 2)。この誘導体の既知の製造法は、高価な試薬や多段階合成が必要であり、スケールアップ製造には適していない³⁻⁸⁾。一方この方法は、安価かつ汎用的な試薬のみを用い、また室温で攪拌するだけで目的化合物を 1 ポットで合成可能である⁹⁾。



スキーム 2 FeCl₃ を用いたフラーレニルエステル誘導体の合成

さらに、化合物 **4** を化学修飾し、新規アクセプター分子 **5, 6** を合成した (スキーム 3)。



スキーム 3 フラーレニルエステル誘導体 **5** および **6** の合成

化合物 **5**, **6** の CV 測定を実施したところ、これらの第一還元電位は有機薄膜太陽電池 (OPV) の標準材料である PCBM よりも低い還元電位を有しており、未修飾の C₆₀ とほぼ同等のアクセプター性を有することが判明した (表 1)。C₆₀ は極めて低い LUMO 準位を有する優れたアクセプター材料であるが、有機溶媒への溶解性が低いため、塗布法で膜を形成することは出来ず、製膜には蒸着装置が必須である。一方、化合物 **5**, **6** のようなフラーレンニルエステル誘導体は、C₆₀ とほぼ同等のアクセプター性を有していながら、有機溶媒に良好に溶解するため、安価な塗布法による薄膜形成が可能となる。

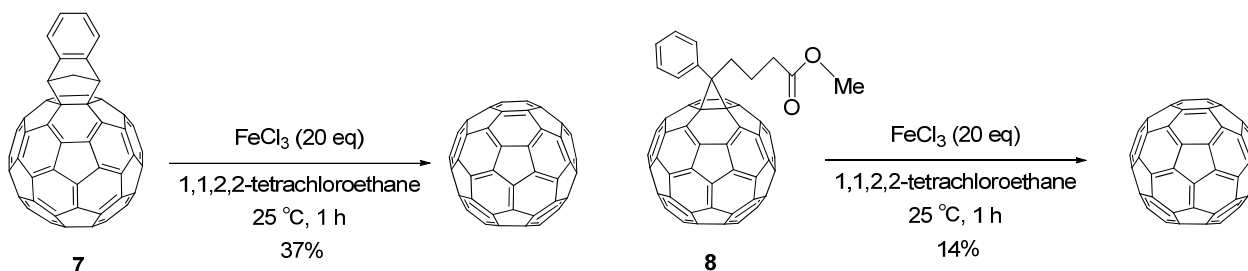
表 1 フラーレン誘導体の還元電位および算出された LUMO 準位

compound	$E_{1/2}^{\text{red}}$ (V vs Fc/Fc ⁺)			LUMO level (eV)
	E_1	E_2	E_3	
C ₆₀	-1.11	-1.49	-1.93	-3.69
5	-1.11	-1.49	-1.93	-3.69
6	-1.13	-1.50	-1.94	-3.67
PCBM	-1.19	-1.56	-2.05	-3.61

また C₆₀ 誘導体は、付加数を増加させることによって、段階的に LUMO 準位が高くなることが知られている。それゆえ、PCBM よりも高い LUMO 準位を有するフラーレン誘導体の開発は比較的容易であるが、逆に LUMO 準位を下げるアプローチは限定的であり、報告例は少ない。我々の手法を用いることで、様々な低 LUMO フラーレン誘導体群を効率的に合成することができるため、low-band-gap ポリマーのような低い LUMO 準位を有する新規ドナー材料との組み合わせを評価することが可能となり、有機薄膜太陽電池材料の新規ライブラリ構築に貢献できると考えている。

4. FeCl₃ を利用した各種フラーレン誘導体のレトロ反応

我々は、太陽電池材料として良く用いられる ICMA (**7**) や PCBM (**8**) が、FeCl₃ を作用させることでレトロ反応を引き起こし、未置換の C₆₀ に変換することを見いだした (スキーム 4)¹²⁾。



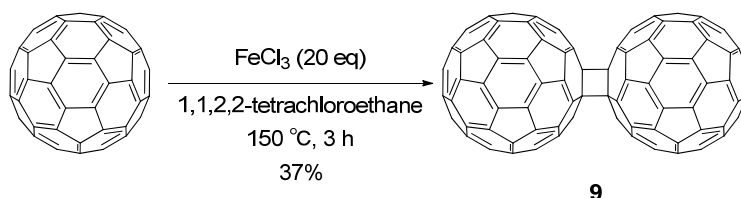
スキーム 4 FeCl₃ を用いたフラーレン誘導体のレトロ反応

この反応は通常の熱的なレトロ反応とは異なり、25°C というマイルドな条件下でも進行することが特徴的である。また、フラーレン誘導体の置換基によって、ある程度の選択性があるので、今後はフラーレン上の置換基を保護基のように利用できることも考えられる。

5. FeCl₃ を利用したダンベル型 C₁₂₀ の合成方法

FeCl₃ の存在下、C₆₀ を 1,1,2,2-テトラクロロエタン溶液中で 150°C で加熱することで、ダンベ

ル型 C₁₂₀ (9) を合成する手法を発見した(スキーム 5)。ダンベル型 C₁₂₀ の合成は、小松らによる固相合成法が報告されているが¹³⁻¹⁵⁾、我々の手法の特徴は、今まで困難であった液相での合成を簡便な手法のみで可能にした点である¹⁶⁾。またこの合成法では、温度条件や、添加する金属種を選択、溶媒の選択が非常に重要であることが分かった。



スキーム 5 FeCl₃ を用いたダンベル型 C₁₂₀ の合成

この手法によって、ダンベル型 C₁₂₀ の液相法での合成方法が確立していけば、基礎実験において様々なデータを採取することが容易となり、合成の最適化や多様化、およびさらなるアプリケーションへ道が開かれるであろうと考えている。

6. 結言

我々は、FeCl₃ を用いることにより、新規フラーレン誘導体の合成方法やフラーレン誘導体のレトロ反応、およびダンベル型 C₁₂₀ の液相合成の開発に成功した。これらの手法は安価な試薬と、簡便な操作と、マイルドな条件で実施可能なため、非常に工業化に適した合成方法であり、今後のフラーレン科学の発展に貢献するものと考えている。

参考文献

- 1) 15911 の化学商品, p127, 化学工業日報社 (2011)
- 2) M. Hashiguchi, K. Watanabe, Y. Matsuo, *Org. Biomol. Chem.*, **9**, 6417 (2011)
- 3) V. V. Zhdankin, K. J. Hanson, A. E. Kuposov, E. Blomquist, R. R. Tykwinski, *Mendeleev Commun.*, **11**, 51 (2001)
- 4) R. Bernstein, C. S. Foote, *Tetrahedron Lett.*, **39**, 7051 (1998)
- 5) Z. X. Chen, G. W. Wang, *J. Org. Chem.*, **70**, 2380 (2005)
- 6) G. W. Wang, F. B. Li, T. H. Zhang, *Org. Lett.*, **8**, 1355 (2006)
- 7) F. B. Li, T. X. Liu, Y. S. Huang, G. W. Wang, *J. Org. Chem.*, **74**, 7743 (2009)
- 8) S. Petrie, G. Javahery, H. Wincel, J. Wang, D. K. Bohme, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **138**, 187 (1994)
- 9) M. Hashiguchi, N. Obata, M. Maruyama, K. S. Yeo, T. Ueno, T. Ikebe, I. Takahashi, Y. Matsuo, *Org. Lett.*, **14**, 3276 (2012)
- 10) Y. Liang, Y. Wu, D. Feng, S. T. Tsai, H. J. Son, G. Li, L. Yu, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 56 (2009)
- 11) J. Hou, H. Y. Chen, S. Zhang, R. I. Chen, Y. Yang, Y. Wu, G. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 15586 (2009)
- 12) M. Hashiguchi, T. Ueno, Y. Matsuo, *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, in press (2013) [DOI:10.1080/1536383X.2012.742429]
- 13) G. W. Wang, K. Komatsu, Y. Murata, M. Shiro, *Nature*, **387**, 583 (1997)
- 14) K. Komatsu, G. W. Wang, Y. Murata, T. Tanaka, K. Fujiwara, K. Yamamoto, M. Saunders, *J. Org. Chem.*, **63**, 9358 (1998)
- 15) K. Komatsu, K. Fujiwara, T. Tanaka, Y. Murata, *Carbon*, **38**, 1529 (2000)
- 16) M. Hashiguchi, H. Inada, Y. Matsuo, *Carbon*, **61**, 418 (2013)