

分子軌道論を援用した 高溶解性フラーレン多付加体の開発



研究ノート

小久保 研*

Development of Highly Soluble Fullerene Multiadducts
assisted by the Molecular Orbital Theory

Key Words : Fullerene Multiadduct, Molecular Orbital,
Antioxidant, Resist Material

1. はじめに

炭素材料は、軽量、フレキシブル、安価という魅力的な特徴を有しており、近年活発に研究されているナノカーボンや、すでに工業的に利用されているグラファイト、活性炭、カーボンブラック、炭素繊維等、その種類と用途は多岐に渡る。炭素原子の混成軌道が sp^2 か sp^3 によって大別され、 sp^2 性が高いグラフェン/グラファイト、カーボンナノチューブは導電性に優れ、 sp^3 性が高いダイヤモンド、カーボンブラックではその硬度や機械特性を活かした用途に利用されている。

1985年に発見された球状炭素分子フラーレンは、わずか20年ですでに数種の製品に利用されている¹⁾。一見、すべて sp^2 炭素で構成されるため導電性に優れるように思われるが、実際には球状分子(点)であるが故、カーボンナノチューブ(線)やグラフェン(面)には及ばず、むしろ n 型半導体的な特性を活かした有機薄膜太陽電池などへの応用が期待されている。湾曲した sp^2 炭素は sp^3 構造に近いため容易に変換されやすく、特にラジカル付加反応に対して高い反応性を示す。さらに、炭素100%の素材ながら分子であるため有機溶媒に溶解し、均一な膜として塗布が可能である。本稿では、分子軌道論的観点からフラーレンの特徴を考察し、様々な応用開発を目指した我々の研究成果について紹介する。

2. 分子軌道論から見たフラーレンの反応性

分子軌道の波動関数を用いて結合を扱う分子軌道論は、福井謙一によりフロンティア軌道論へと発展され、1981年のノーベル化学賞受賞に繋がった。フラーレンの高い反応性を分子軌道論で解釈すると、式1ならびに図1のように説明される。一般に、原子または分子軌道間の相互作用により生じる結合の安定化エネルギー ΔE は、Klopman と Salem の式によって決定される²⁾ (式1)。

$$\Delta E = - \sum_{ab} (q_a + q_b) \beta_{ab} S_{ab} + \sum_{k<l} \frac{Q_k Q_l}{\epsilon R_{kl}} + \sum_r \sum_s \frac{\text{occ. unocc.} - \sum_s \sum_r \frac{2(\sum_{ab} C_{ra} C_{sb} \beta_{ab})^2}{E_r - E_s}}{\text{occ. unocc.}} \quad (1)$$

q_a, q_b : 原子軌道 a, b における電子密度
 β, S : 共鳴積分と重なり積分
 Q_k, Q_l : 原子 k, l 上の全電子密度
 ϵ : 局部比誘電率 R_{kl} : 原子 k と l の距離
 C_{ra} : 分子軌道 r における原子軌道 a の係数
 r は一方の分子軌道、 s はもう一方の軌道
 E_r : 分子軌道 r のエネルギー準位

この式の第一項は、被占軌道間の閉殻反発を表し、第二項はイオン結合性のクーロン力を表す。そして、共有結合性を表す第三項(緑枠部)は、相互作用する二つの軌道間(反応の場合は二つの分子間のHOMO-LUMO)エネルギー準位差($E_r - E_s$)が分母に、その際に重なる軌道の係数の積($C_{ra} C_{sb}$)の2乗が分子項に寄与するため、 $E_r - E_s$ が小さいほど ΔE は大きくなり、軌道相互作用による安定化が大きくなる。ラジカルの場合、反応に関与する軌道はSOMOであり、SOMOはHOMO、LUMOの両方とも相互作用が可能であるため(図1(a))、より共役している分子ほどHOMO、LUMOとのエネ



* Ken KOKUBO

1972年3月生
 大阪大学大学院工学研究科分子化学専攻
 博士後期課程修了(1998年)
 現在、大阪大学 大学院工学研究科応用
 化学専攻(物質機能化学コース物理有機
 化学領域) 講師 博士(工学)
 有機ナノ材料化学
 TEL: 06-6879-4592
 FAX: 06-6879-4593
 E-mail: kokubo@chem.eng.osaka-u.ac.jp

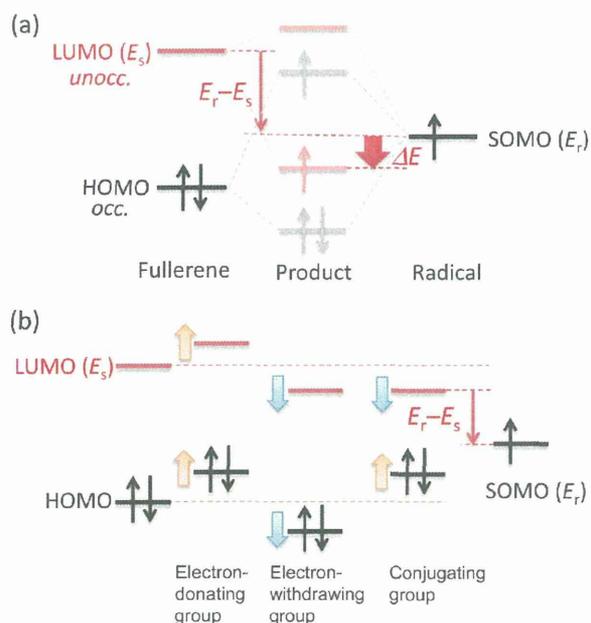


図1 (a) フロンティアオービタル理論概念図と (b) ラジカル SOMO のエネルギー準位相対図

ルギー準位差がいずれも小さくなり、反応性が向上する (図1 (b))。すなわち、60π系共役分子フラレンは、種々のラジカルに対して非常に反応性が高いことが理論づけられる。また、湾曲したフラレン球面では p 軌道のローブが外側により大きく広がっており、軌道係数が大きくなることからフラレンの反応性の高さは説明される。さらに、反応点の多さ (多付加体が生成すること) から、フラレンは “Radical Sponge” と呼ばれている³⁾。

3. 水溶性水酸化フラレンの開発

このような反応性の高さに着目し、酸素ラジカル種である活性酸素捕捉能や生理活性に関する研究が広く行われている。そこで望まれるのが、フラレンの水溶化である。実用化を見据えたとき、フラレンの長所は「溶ける」炭素材料という点である。ナノチューブやグラフェンでは高度に「分散」できても、フラレンほど分子レベルで「溶解」しているわけではない。もちろん、フラレンでも一見クリアな溶液に見えて、実は数十 nm レベルで凝集しているということが多々ある。医薬への応用を考えた場合、細胞にとっては分子サイズか凝集体かは効果・毒性において大きな違いがあると考えられる。

そこで我々は、生体適合性の高い水酸基を導入し、凝集せず高い水溶性を示すフラレン誘導体の開発を検討した。その結果、過酸化水素水を用いることで、非常に簡便に水酸基を平均 36 ~ 44 個導入することに成功した (図2)⁴⁾。これまでに、フッ素が多数導入された C₆₀F₄₈ というのが、最も置換基数の多いフラレン誘導体として知られている。水酸基の場合、立体障害により 48 個には及ばなかったが、我々の開発した C₆₀(OH)₄₄ は世界で最も水酸基数の多い水酸化フラレンとなり、予想通り高い水溶性を示した (図2 (b))。この水溶液について動的光散乱法 (DLS) を用いた粒径測定を行ったところ、ほぼ分子サイズに等しい 1 nm 付近の狭い範囲に粒径が分布していることを見出し、水中でもフラレンが分子サイズで単分散可能なことを明らかにした (図

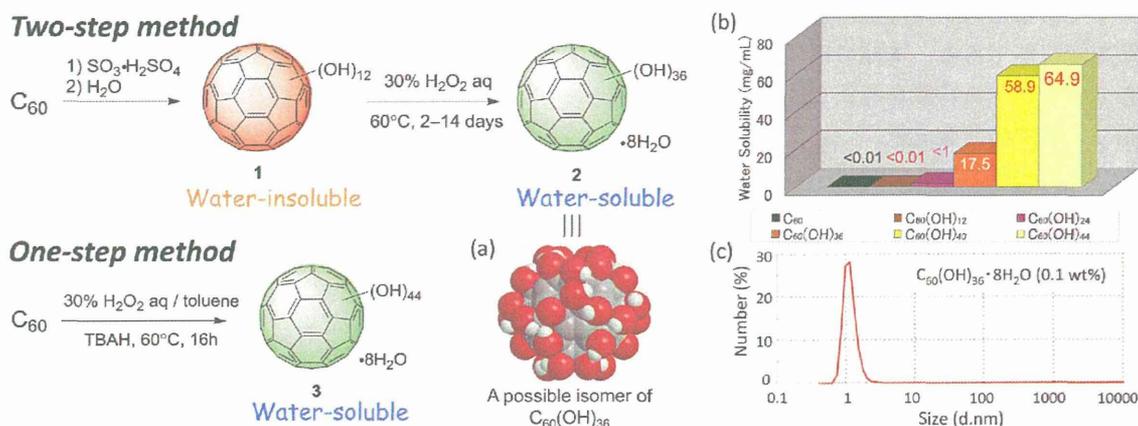


図2 新規水溶性水酸化フラレン C₆₀(OH)_n 合成法と (a) 分子軌道計算 3D モデル、(b) 水への溶解度ならびに (c) C₆₀(OH)₃₆ の水溶液中での粒径分布 (DLS)

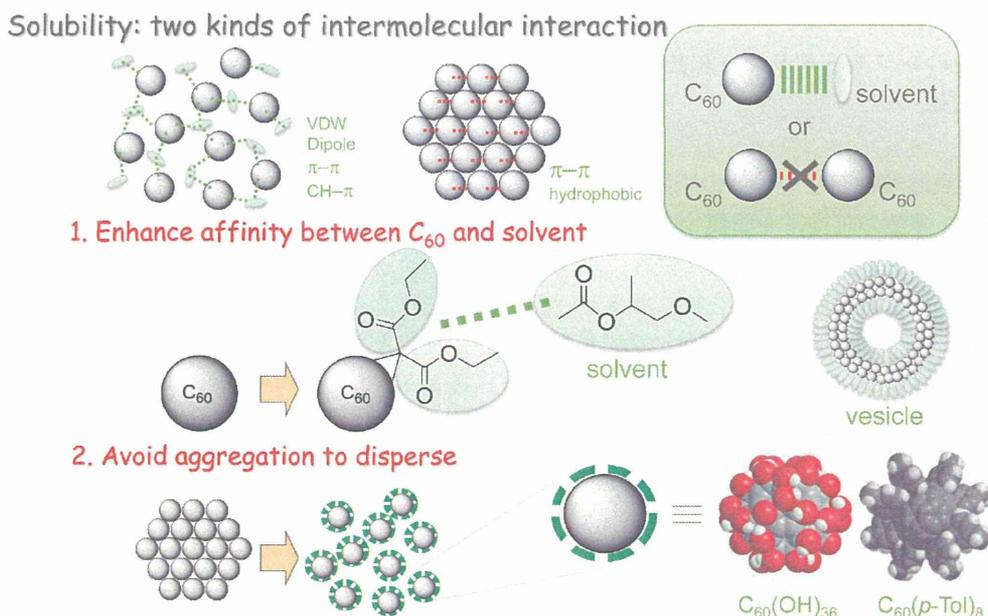


図3 高溶解性フラーレンの分子設計指針

2 (c) 4)。この水酸化フラーレンは、多くの共同研究者らの協力により、抗酸化能、抗菌活性、抗炎症作用などの生理活性を有し、また、半導体製造プロセスに用いられる銅 CMP 研磨のスラリー成分として 1 nm 以下の平坦性を達成できることなども見出された⁵⁾。興味深いことに、水酸基の導入に伴い共役が壊れ、ラジカル捕捉能が減少するかと思われたが、水酸基の電子求引効果や導入に伴う結合の歪みのため、これら水酸化フラーレンでも十分な抗酸化能が見られた。

4. 高溶解性フラーレンの用途展開

水酸化フラーレンの研究で得た知見を発展させ、さらに様々な用途・溶媒に対して「溶けるフラーレン」を「簡便な方法で合成」することを目指し、その分子設計指針を図3のように立てた。すなわち、溶解性の向上には、溶質-溶媒分子間の分子間力を強め、溶質-溶質間の分子間力を弱めることが重要であると考えた。「似たものどうしは良く溶ける」と言われるように、目的溶媒と極性が類似した置換基を分子に導入して溶解性を改善するのが一般的なアプローチである (図3-1)。しかし、フラーレンは球状 π 共役面が疎水的かつ π - π 相互作用により凝集しやすいため、置換基を一つ導入した程度ではミセルやベシクルのような凝集体を形成することが

知られている。別のアプローチとしては、フラーレン-フラーレン間の相互作用を断ち切るため、四方八方に多数の置換基を導入して立体的に凝集を妨げる方法である (図3-2)。まさに、上述した水酸化フラーレンがこれに該当する。そこで我々は、次に、芳香環を多数導入して種々の汎用溶媒、特に極性溶媒に対しても高溶解するフラーレン誘導体を簡便に合成することを検討した。その結果、塩化鉄を触媒に用いることで、穏和な条件下、芳香環が 6~16 個導入されたマルチアリアル化フラーレンを合成することができた (図4)⁶⁾。

トリル基の場合、多くの汎用溶媒に溶解しただけでなく、半導体レジスト材料に使用される PGMEA のような極性溶媒にも良好 (25 wt%) に溶解した。元素分析により、炭素含有量は 90% 以上とそのほとんどの結合が炭素-ヘテロ元素結合と比べて安定な炭素-炭素結合から構成されていたため、 CF_4 ド

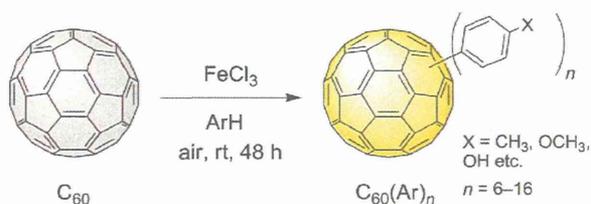


図4 マルチアリアル化フラーレン $C_{60}(\text{Ar})_n$ の合成

ライエッチング条件下でエッチング耐性を測定したところ、市販のレジストポリマーに比べ、40%の耐性向上が確認された。

5. その他の高溶解性フラーレンの開発

本手法では、多数の置換基を簡便・安価に導入できるというメリットの反面、決まった位置に置換基を導入できない、位置異性体の混合物になるというデメリットが伴う。工業用途としては、C₆₀よりも安価な混合フラーレン (C₆₀, C₇₀, 高次フラーレンの混合物) を用いるほうが好ましいため、異性体の混合物であることは大きな問題にならない。しかし、医薬などの用途には、単一異性体を取り出す必要がある。そこで我々は、位置選択的な高溶解性フラーレン多付加体の合成についても研究を行った。

C₆₀をナトリウムナフタレナイドで還元してフラーレン多価アニオンを発生させ、2-ブロモ-2-メチルマロン酸エステルと反応させると、マロン酸基6つがD_{3d}対称に導入される。我々は、この六付加体が1,4-および1,16-という2つの位置異性体二付加体のうち、副生成物の1,16-異性体を経由して得られることを明らかにした (図5)⁷⁾。この六付加体は興味深い緑色である上に、近赤外領域に大変強い吸収を有する。これは、このような対称性を有するフラーレンには、赤道上に [18]trannulene (all-trans annulene) 構造があり、特異的に HOMO-LUMO エネルギー準位差がかなり小さくなっているためである。そのため、C₆₀よりもさらにラジカルに対する反応性が高いことが分子軌道論から予想



図5 D_{3d}対称グリーンフラーレン六付加体の合成

される。

続いて、リチウムカチオンを内包した水酸化フラーレンの合成についても検討を行った。出発原料となる [Li⁺@C₆₀](PF₆⁻) は、最近、X線結晶構造解析によってその構造が証明されてから、著しく研究がなされている⁸⁾。電子アクセプター性のフラーレンが、カチオンを内包することでさらに強いアクセプターになること、塩であることからイオンの挙動を示すことなどに興味もたれる。検討の結果、発煙硫酸法によりリチウム内包水酸化フラーレン Li⁺@C₆₀O⁻(OH)₇の合成に成功した (図6)⁹⁾。リチウムの内包は、⁷Li NMRを用いてLi⁺のピークがフラーレンπ共役による遮へいのために-17 ppm付近へ大きく高磁場シフトしたことから確認された。また、Li⁺が内包されていない場合、水酸化フラーレンは多数の異性体混合物となるのに対し、Li⁺の内包により非常に位置選択的に水酸化が進行することがわかった。

このリチウム内包フラーレン [Li⁺@C₆₀](PF₆⁻) のイオン伝導度を有機溶媒中で測定したところ、電解質として用いられる [TBA⁺](PF₆⁻) よりも高い値を示した。そこで、電気化学的手法により還元を行ったところ、フラーレンラジカルアニオン Li⁺@C₆₀^{•-}の生成にも成功した¹⁰⁾。分子軌道計算によりその静電ポテンシャルマップを調べたところ、フラーレン表面全体に負電荷が非局在化し、ケージ内部に対カチオンを有する「カチオン内包アニオンナノ粒子」であることが確認された (図7)。このような対イオン内包型イオンは溶媒和の影響を大きく受けないと考えられ、今後、その挙動を詳細に調べると共に、位置選択的に合成された新しい高溶解性フラーレンについても新たな用途展開を模索する。

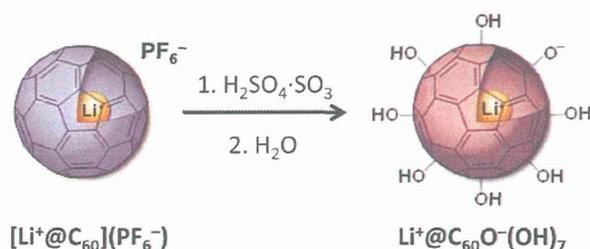


図6 リチウム内包水酸化フラーレン Li⁺@C₆₀O(OH)₇の合成

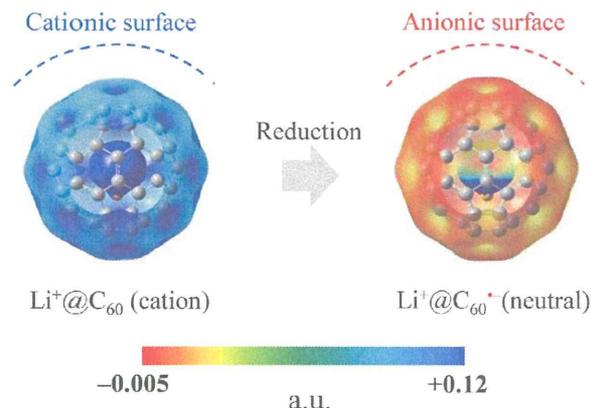


図7 リチウム内包フラーレン $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ (左) およびそのラジカルアニオン (右) の静電ポテンシャル図

6. おわりに

本稿では、高溶解性フラーレン誘導体の合成手法ならびに応用展開の状況について述べた。また、分子設計において分子軌道論の考え方やその計算手法が大変有用であることも示した。実は、これらのフラーレン誘導体は、多付加体になればなるほど、もはや元のフラーレンの性質とは全く異なる物質になっている。フラーレンの電子的特性に囚われず、反応性や球状・分子サイズを活かす用途に対しては、様々に修飾可能な新しいカテゴリーの炭素材料になりうると考えられる。

参考文献

1) 小久保研、*生産と技術*、**59**(2), 35 (2007).

- 2) G. Klopman, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 223 (1968); L. Salem, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 543 (1968).
- 3) P. J. Klusic, E. Wasserman, P. N. Keizer, J. R. Morton, K. F. Preston, *Science*, **254**, 1183 (1991).
- 4) K. Kokubo, K. Matsubayashi, H. Tategaki, H. Takada, T. Oshima, *ACS Nano*, **2**, 327 (2008); K. Kokubo, S. Shirakawa, N. Kobayashi, H. Aoshima, T. Oshima, *Nano Research*, **4**, 204 (2011).
- 5) Y. Takaya, H. Kishida, T. Hayashi, M. Michihata, K. Kokubo, *CIRP Annals – Manufacturing Technology*, **60**, 567 (2011); 田近英之、高谷裕浩、林照剛、田名田祐樹、小久保研、鈴木恵友、*精密工学会誌*、**14**, 69 (2009).
- 6) 小久保研 他、特開 2009-286761; 特開 2012-162506.
- 7) K. Kokubo, R. S. Arastoo, T. Oshima, C.-C. Wang, Y. Gao, H.-L. Wang, H. Geng, L. Y. Chiang, *J. Org. Chem.*, **75**, 4574 (2010).
- 8) S. Aoyagi, H. Sawa, H. Tobita *et al.*, *Nature Chem.*, **2**, 678 (2010).
- 9) H. Ueno, Y. Nakamura, N. Ikuma, K. Kokubo, T. Oshima, *Nano Res.*, **5**, 558 (2012); H. Ueno, K. Kokubo, E. Kwon, Y. Nakamura, N. Ikuma, T. Oshima, *Nanoscale*, **5**, 2317 (2013).
- 10) H. Ueno, K. Kokubo, Y. Nakamura, K. Ohkubo, N. Ikuma, H. Moriyama, S. Fukuzumi, T. Oshima, *Chem. Commun.*, **49**, 7376 (2013).

