

機能性エルボー型ナノカーボン材料の創製

Creation of Functional Elbow-Shaped Nanocarbon Materials

研究代表者 京都大学 化学研究所 助教 橋川 祥史

Yoshifumi Hashikawa

Fullerenes are one of carbon allotropes with a shape of sphere. Owing to their characteristics such as high electron-accepting ability, superconductivity, and anti-HIV activity, they have been a great topic of interest from wide research area along with their congeners including carbon nanotubes and graphenes. Herein, we demonstrated that open-fullerenes could be utilized as excellent building blocks to create novel nanocarbon materials such as near-infrared absorbing materials, π -extended fullerenes, chiral organic materials, electron transport materials, and molecular storages.

要旨

フラーレンは、炭素原子のみからなる球状物質であり、高い電子受容性や超伝導特性、抗HIV活性など多岐にわたる物性を発現するため、1990年代から盛んに研究されてきた。一方、同じ炭素同素体であるグラフェンやナノチューブも、その構造および電子的特性を生かした電子磁気デバイスへの応用が検討されている。近年、これらの特性を併せもつ複合物質として、炭素同素体間材料が提唱されているが、合理的な材料設計法や合成法が確立されていないのが現状である⁽¹⁾。著者はこれまで、開口型フラーレンを宿主分子とする超分子化学を研究対象としてきたが、この開口型フラーレン類は構造修飾性が高く容易に π 共役系の伸長が可能である。そこで、本研究課題では、開口型フラーレンを用いた新奇ナノカーボン材料の創製と物性開拓に取り組んだ^{[1]-[19]}。

1. まえがき

フラーレンは化学安定性および熱安定性が高い炭素ナノクラスターである。しかし、一般的な多環芳香族化合物に比べて電子受容性が極めて高く、環化付加反応や求核付加反応を受けやすい。著者らは多重環化付加反応による開口部の構築を報告しており、得られる開口型フラーレンは、特定の条件に付すことで、ひずみの解消を伴う選択的な構造変換が可能であることを明らかとしている⁽²⁾。未修飾フラーレンが選択性に乏しいことを考えると、開口型フラーレンの利用は材料設計性の観点から有効である。そこで本研究課題では、(1) 開口型フラーレンを基盤とする近赤外吸収色素の合成法、(2) π 拡張フラーレンの創製と機能、(3) キラル開口型フラーレンの

特性を見出し、(4) スズ系ペロブスカイト型太陽電池への応用を行なった。また、(5) 単一分子貯蔵庫としての利用を検討し、(6) フラーレン外壁と周辺分子との相互作用についても検証した。

2. 開口型フラーレンを基盤とする近赤外吸収色素の合成法^{[1][8][14]}

開口型フラーレンの高い電子受容性を考えると、電子供与性ユニットの導入により、狭いHOMO-LUMOギャップをもつ色素を容易に合成することができると考えられる。そこで、アニリンを求核剤に用いて、**1**との反応を行なったが、生成物は何も得られなかった。次に、求核性の向上を期待し、*p*位にジメチルアミノ基をもつアニリン誘導体を用いて反応を行なった(図1a)。その結果、望みの**2**に加えて、二付加体である**3**が少量得られることがわかった。興味深いことに、**3**はチアゾリンチオン環をもっており、精製に用いた二硫化炭素が環形成に関与していることが明らかとなった。**2**および**3**の電気化学測定の結果、第1酸化電位は+0.44および+0.26 Vに、第1還元電位は-1.05および-1.15 Vに観測された。**1**の第1酸化還元電位がそれぞれ+1.36および-1.03 Vであることを考えると、ジメチルアミノアニリンの導入は、顕著なHOMO準位の上昇をもたらしたことになる。その結果、最長波長吸収は近赤外吸収領域に見られ、吸収端はそれぞれ1100および1200 nmに達することがわかった(図1b)。

次に、アミンの同族元素誘導体であるホスフィンを用いた求核付加反応について検討した。その結果、**4**から**6**を**5**から**7**がそれぞれ得られた(図2a)。これらの生成物は zwitter イオン型の共鳴構造の寄与

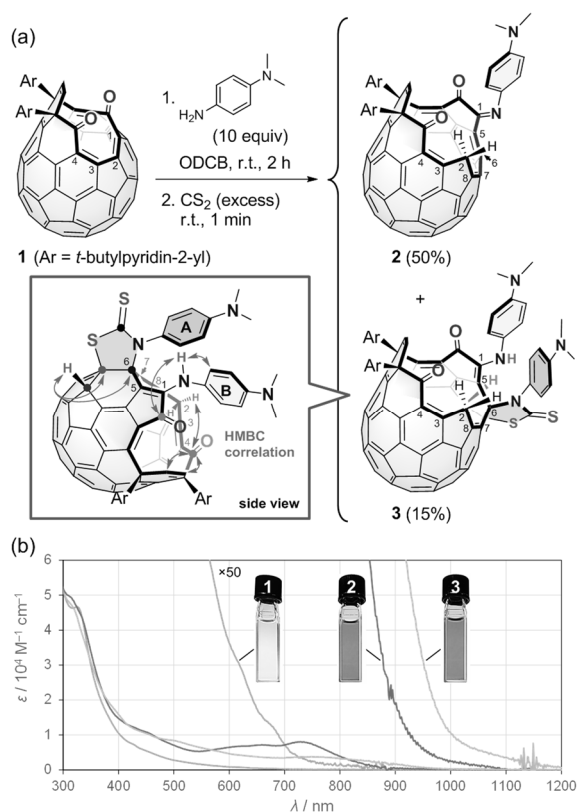


図1 アミンをドナー部位とする近赤外吸収色素の合成と吸収スペクトル (*o*-ジクロロベンゼン溶液)

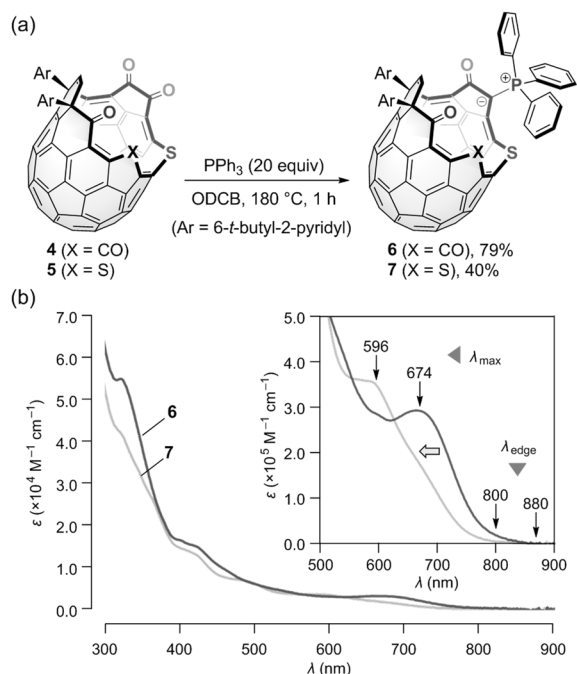


図2 両性イオン型近赤外吸収色素の合成と吸収スペクトル (*o*-ジクロロベンゼン溶液)

をもち、カルバニオンは隣接カルボニルとの間でエノラート様の共鳴安定化を受けている。したがって、

HOMO 係数は主にこの部位に局在化しており、一方 LUMO 係数はフラレーン骨格に広く分布する。そのため、**6** および **7** は分子内ドナー-アクセプター型色素と考えることができ、その吸収端は 880 および 800 nm に及ぶことがわかった (図 2b)。

さらに強い近赤外吸収をもつ色素の合成を目指し、金属錯体の合成を検討した。すなわち、**8** とシクロペンタジエニルコバルトジカルボニルとの反応を行った。その結果、予想外に二核錯体 **9** が高収率で得られた一方で、期待した単核錯体は得られなかった (図 3)。興味深いことに、シクロペンタジエニリデンが連結した開口型フラレーンが配位子となったハーフサイドウィッチ型の錯体 **10** が低収率ながら得られた。この反応では、メタセシス型の反応機構により **8** の炭素=炭素結合が切断され、開口部が 11 員環から 15 員環へと変換されることがわかった。**10** の溶液はエメラルドグリーンを呈し、その吸収端は 1500 nm に達した (図 3)。

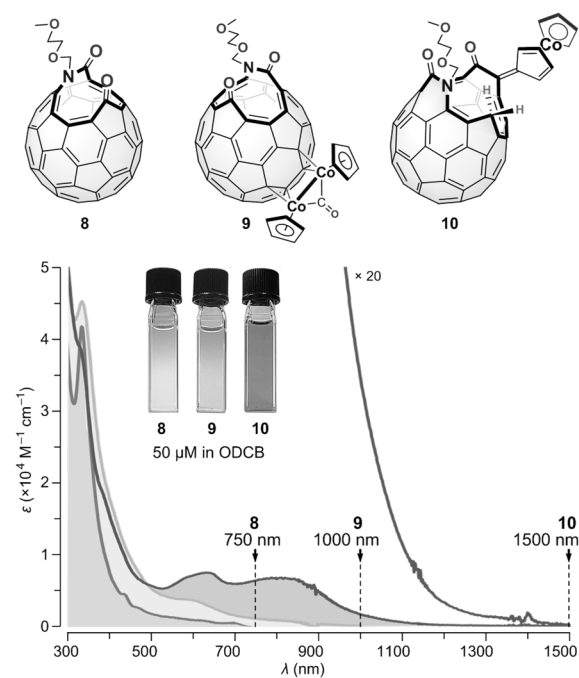


図3 コバルト錯体を基盤とする近赤外吸収色素の合成と吸収スペクトル (*o*-ジクロロベンゼン溶液)

3. π 拡張フラレーンの創製と機能^{[2][4][6][7][9]}

一端が開放された構造をもつ開口型フラレーンは、エンドキャップ型ナノチューブやナノホーン、ナノコーンなど種々のナノカーボン材料の部分構造と捉えることができる。開口型フラレーンを前駆体とし

て利用するためには、開口端からの逐次的な増炭反応が求められる。そこで、最も単純明快な構造をもつ11および12を用いてフェニルマレイミドとの反応を検討した(図4)。その結果、一般的な環化付加反応が進行するのではなく、2炭素挿入反応が起こることがわかった。しかし、挿入されたフェニルマレイミド部位の脱水素反応による π 共役系の拡張には至らなかった。これは、当該水素原子が立体的に遮蔽された環境に配置されており、いかなる酸化剤の接近をも許さないことに起因する。

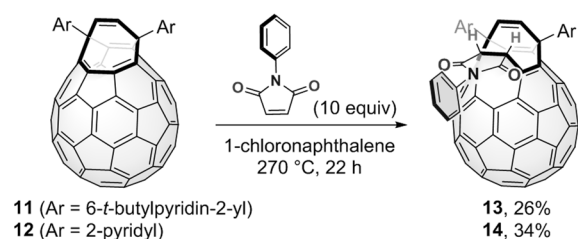


図4 増炭反応

そこで、 π 共役系の効果的な伸長を目指して、ジケトン部位をもつ開口型フラレンと芳香族ジアミンとの反応を行なった(図5a)。その結果、ジアミンが直接置換している6員環の芳香族性の大小に応

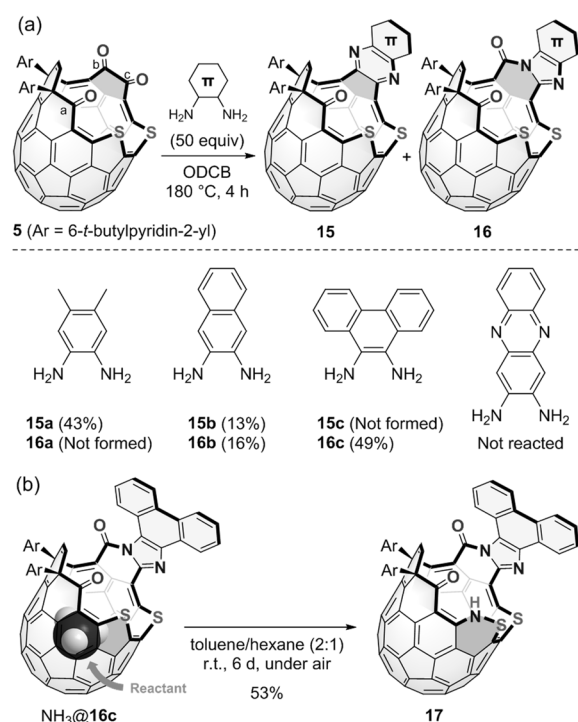


図5 ピラジンおよびイミダゾール縮環フラレン

じて、2種類の生成物が作り分けられることがわかった。15bおよび16cの構造は単結晶X線解析により明らかとなり、16cにはほぼ定量的にアンモニア

が内包されていることが¹H NMR測定によりわかった。アンモニアは、弱い芳香族性をもつフェナントレンジアミンの分解により生成したと考えられる。興味深いことに、NH₃@16cは時限式にアンモニアを放出し、定量的に開口部上に補足されることで、スルフェンアミド17へと変換されることがわかった(図5b)。これは、開口型フラレンに対するポスト機能化と見なすことができる。

上記の反応では、連続した求核付加および脱水縮合により生成物が得られたが、電子受容性の高い開口型フラレンを用いた場合には、求核付加をトリガーとする炭素=炭素結合切断を伴う縮環反応が起こる。例えば、18と芳香族ジアミンとの反応では、炭素=炭素結合切断と脱水縮合反応がそれぞれ1段階ずつ起こることで19が得られる(図6)⁽³⁾。これに対し、引き続きジアミンとの反応を行なうことで20が得られるが、ピリジン存在下さらに加熱するとアミン窒素の挿入反応によりイミダゾール縮環体21が得られた。この化合物は、原料である18に対して異なる部位にて二重に π 共役系が伸長した拡張フラレンである。

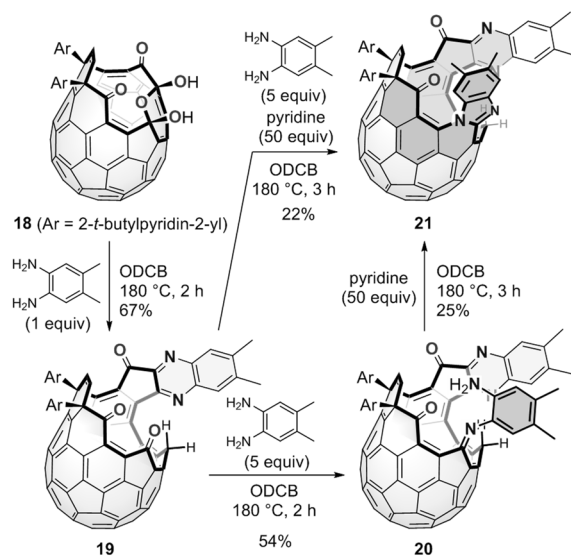


図6 二重 π 拡張

次に、開口型[70]フラレンを用いた検討を行なった。まず、1の[70]フラレン類縁体である22を用いて芳香族ジアミンとの反応を行なった(図7a)。その結果、2回の炭素=炭素結合を伴って対応するピラジン縮環体23および24が得られた。一方、18の[70]フラレン類縁体である25を用いた場合には、19の構造に対応する26が得られた(図7b)。し

しかし、**25**の構造異性体である**27**を用いた場合には、期待した π 拡張反応ではなく、**20**から**21**への変換反応と類似の機構により**28**が得られた(図7c)。**27**で炭素=炭素結合が切断されなかったのは、反応点となる結合が高いベンゼノイド性により不活性化しているためである。

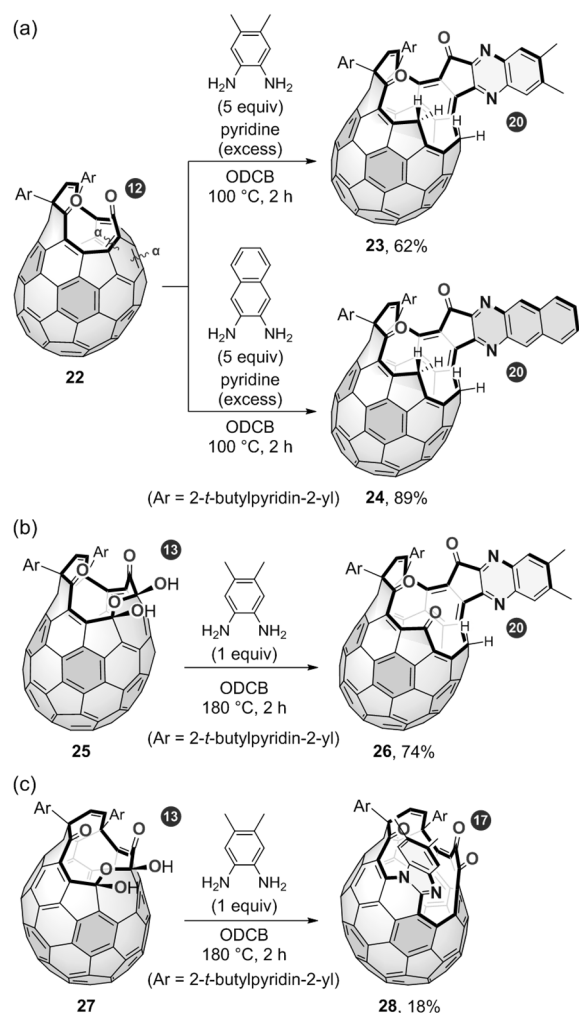


図7 π 拡張[70]フラーレンの合成

4. キラル開口型フラーレン^{[3][15]}

開口型フラーレンの中には、開口部の置換基の配列に基づき固有キラリティをもつものがある⁽⁴⁾。しかし、その特性については未だほとんど解明されていない。最近、著者らはキラル開口型フラーレンが優れたキラル光学特性を示すことを示した⁽⁵⁾。本研究では、**1**を用いて、ジメチルアミノエチレンをカルベン源とする新規開口部拡大反応を開発した(図8a)。得られた**29**は zwitter イオン型の共鳴構造の寄与をもち(図8b)、近赤外領域にキラル光学特性

を示すことがわかった。鏡像異性体は光学分割可能であり、円二色性スペクトルはミラーイメージを示した(図8c)。左右円偏光の吸収の差異を0~200%で示す指標として非対称因子が知られ、モル円二色性を吸光係数で除した値と定義される。ベンゾニトリル中において、**29**は820 nmの近赤外領域において12%という高い非対称因子をもつことがわかった。キラル有機分子材料の代表例であるヘリセンが0.01~0.1%程度の値に留まることを考えると、キラル開口型フラーレンはキラル材料として有望である。

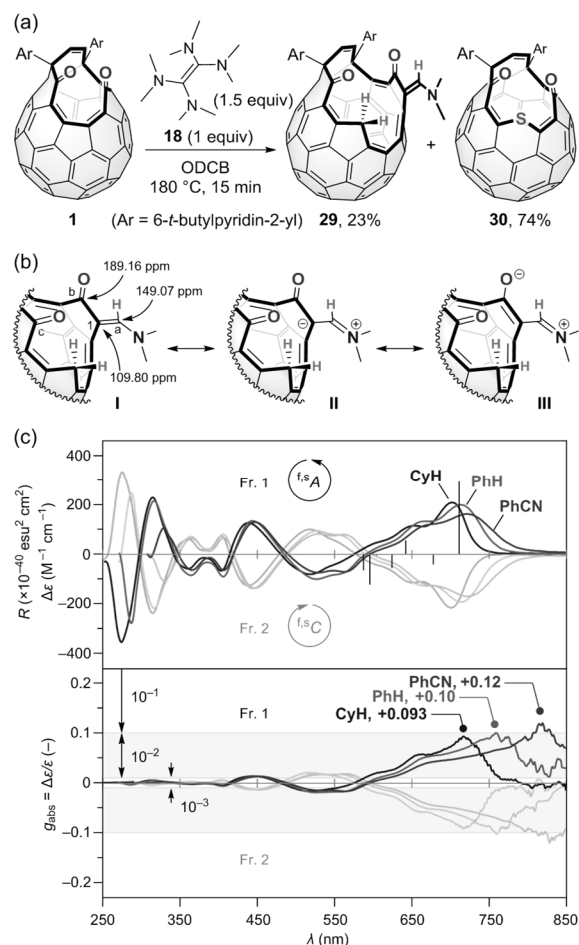


図8 近赤外吸収キラル開口型フラーレンと円二色性スペクトル

次に、**4**とトリメチルホスフィンとの反応を検討した。この反応では図2に示すように対応するホスフィンイリドが生成するが、当量数を制御することにより、**4**の二量化反応がワンポットで進行することがわかった(図9a)。得られた**31**は、2つの開口型フラーレンが二重結合によって連結された構造をもつ。理論計算によると $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移は、HOMOからLUMOへの $\pi-\pi^*$ 遷移に帰属された。この遷移は大きな旋

光強度をもち、非対称因子は674 nmにおいて21%を示した。これは、これまでに報告されているキラル有機分子の中で最大である。

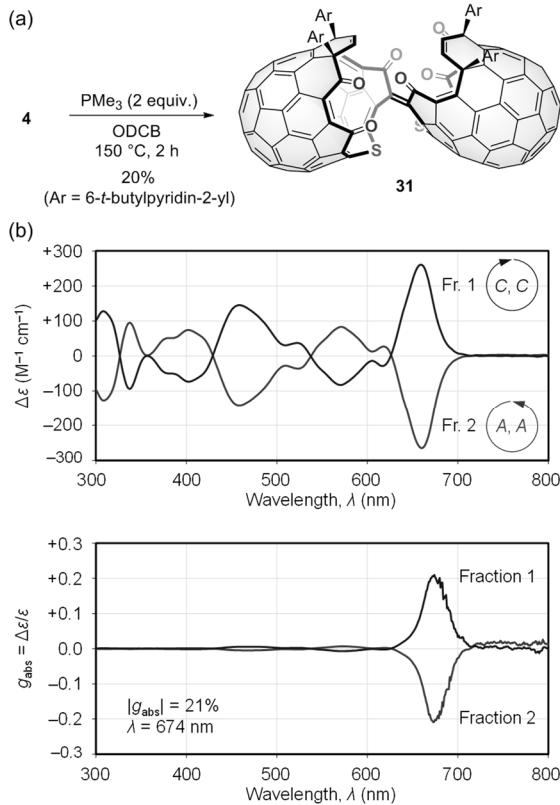


図9 キラル開口型フラーレン二量体と円二色性スペクトル (トルエン溶液)

5. スズ系ペロブスカイト型太陽電池への応用^[16]

一般的な電子輸送材料として、58π電子系である**32**や56π電子系である**33**が汎用されている(図10)。しかし、熱安定性の低い**32**は真空蒸着に適しておらず、**33**は複数の位置異性体混合物であることから、ロットや試薬会社によって組成がわずかに異なり安定した光電変換効率を得るのは難しい。一方、開口型フラーレン**11**は60π電子系を保ったまま2つのsp³炭素が架橋した構造をもつため、LUMO準位の精密調整など分子設計性に優れる。そこで、**11**の電子輸送材料としての性能を評価するために、スズ系ペロブスカイト型太陽電池を作製した。その結果、9.6%の光電変換効率を達成した。**32**および**33**を用いた参照デバイスでは5.3および11.6%となり、**11**は電子輸送材料として十分機能することがわかった(図10)。さらに**11**は熱安定性が高く、真空蒸着により作製したデバイスでも7.6%の光電変換効率を達成し

た。これらは開口型フラーレンを電子輸送層に用いた初めてのスズ系ペロブスカイト型太陽電池である。

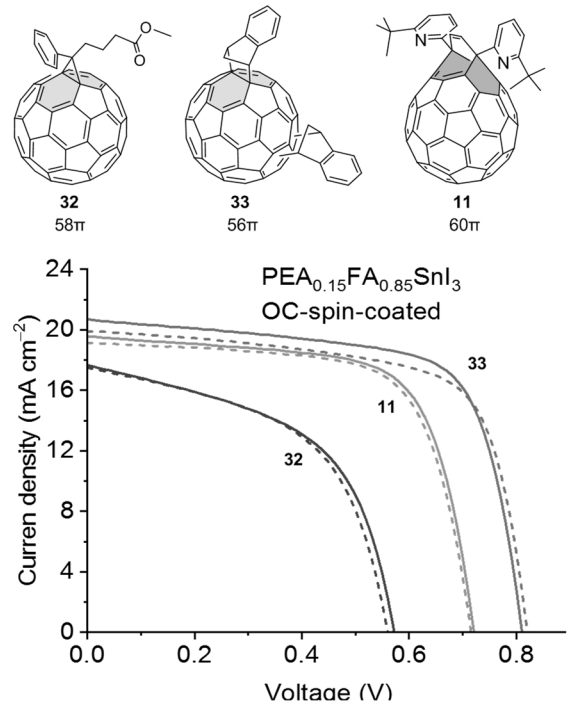


図10 電子輸送性材料と電流-電圧特性

6. 単一分子貯蔵庫としての利用^{[5][10][11][12][19]}

開口型フラーレンには、特異なサブナノスケール空間が存在しており、単一分子を外界から隔離可能なホスト分子としての機能がある。第3章で述べたように、π拡張フラーレンの合成において、開口部の拡大を伴う反応を見出ししている。**19**は単結晶X線構造解析の結果、内部に水分子や窒素分子を包接していることが明らかとなった(図11a)。より大きな分子の包接を目指し、メタノール存在下9000 atmで加熱したところMeOH@**19**が得られた。その内包率は¹H NMR測定により32%と見積もられた。**19**は20員環の開口部をもつが、さらに大きな開口部の構築を目指し、一電子還元剤との反応を検討したところ、21員環をもつ**34**が低収率ながら得られた(図11b)。興味深いことに、**34**は開口部上のアミド基を自己包接することが明らかとなった。また、**34**は低温下でアルゴン原子を効率的に包接可能である一方で、大気開放すると室温で容易にアルゴンを放出することがわかり、ゲスト分子の自在な出し入れが可能であることを示した。

次に、**34**とは異なり、一度包接したアルゴン原子

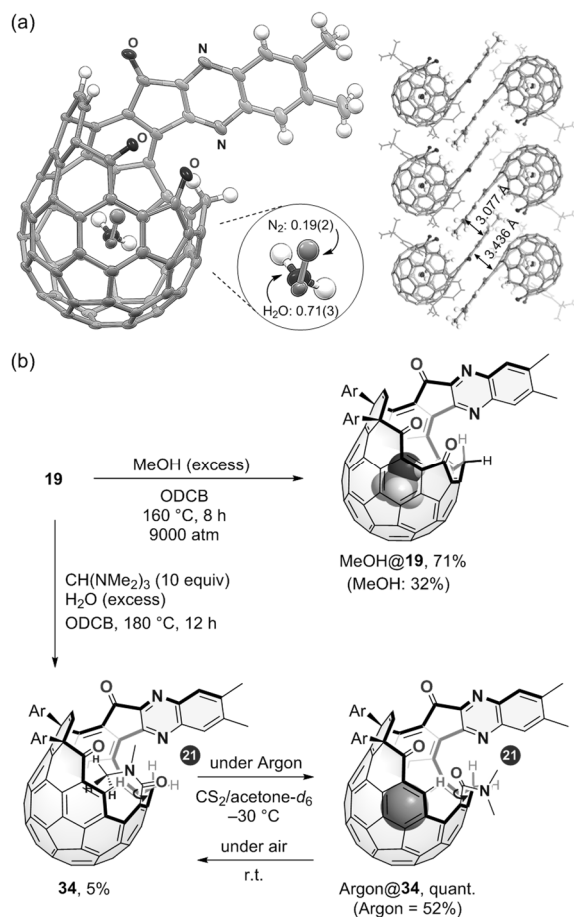


図11 メタノール内包分子と自己包接分子

を放出させないという設計で、Argon@36を35から一段階で合成した(図12a)。その内包率は76%であり、200 °Cのマスマクトル測定条件においても放出しなかった。これは、開口部に設けた2つの水酸基が効果的なストッパーとして機能したことを示している。また、Argon@36は固体中において分子間水素結合により二量化挙動を示すことが単結晶X線構造解析により示された。CS₂/CDCl₃溶液(1:1)を用いた¹H NMR測定により、会合定数は5×10⁻² M⁻¹であると見積もられた。

このような二量化挙動は他の水酸化開口型フラーレンにおいてもみられる。18は、1に対する*N*-オキシドによる求核的酸素化反応によって生成する36に、水分子が付加することで得られる(図13a)。一方、その構造異性体である38は、1に対する一重項酸素の付加反応によって生成する37に、水分子が付加することで得られる。これらの2つの水酸化開口型フラーレンは、35と同様に固体中において二量化挙動を示した(図13b)。特筆すべきことに、18は

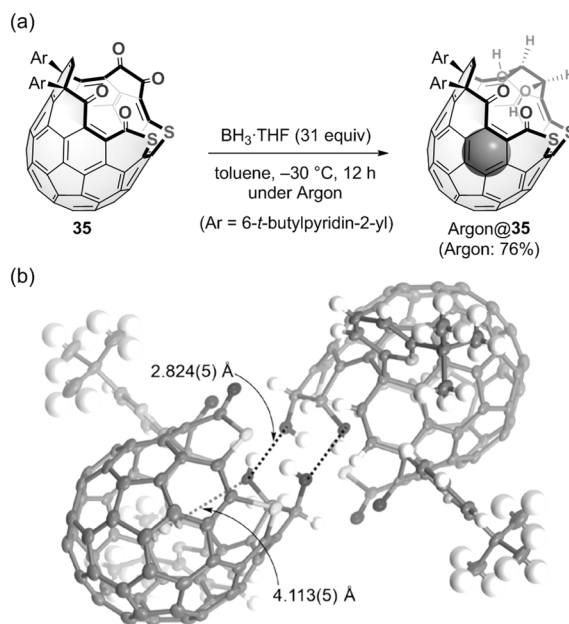


図12 アルゴン包接分子

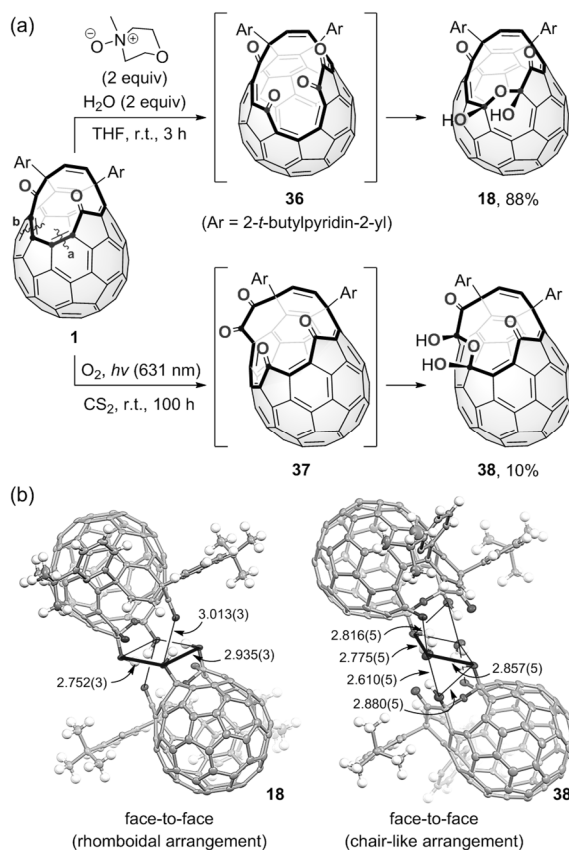


図13 水素結合性二量体

CDCl₃溶液中、300 Kにおいて22.2 M⁻¹と、35に比べて400倍以上高い会合定数を示すことがわかった。一方38は会合定数が異常に高く、CDCl₃に対してほとんど溶解性を示さなかった。

水酸化開口型フラーレンは、**4** の還元反応によっても得られる。内包種のおよぼす開口型フラーレンの二酸化挙動への影響を調べるために、**4** に二酸化炭素を包接させたのち、ただちに Luche 還元することで、CO₂@**39** および CO₂@**40** を得た (図 14a)。CO₂@**39** はさらなる Luche 還元により CO₂@**40** へと変換されたことから、**40** の中間体であることがわかった。単結晶 X 線構造解析により、CO₂@**40** は期待した通り固体中において二酸化構造をもつことがわかった (図 14b)。CDCl₃ 溶液中、300 K において CO₂@**40** は 15.6 M⁻¹ の会合定数をもつと見積もられた。この値は、非包接体 **40** の会合定数 (9.73 M⁻¹) よりも大きく、二酸化炭素包接により開口型フラーレンの二酸化挙動が変化することがわかった。理論計算および単結晶 X 線構造解析の結果、二酸化炭素による立体的要請により、開口部上の水酸基の配置が分子間水素結合により適した状態へと変化したことがわかった。

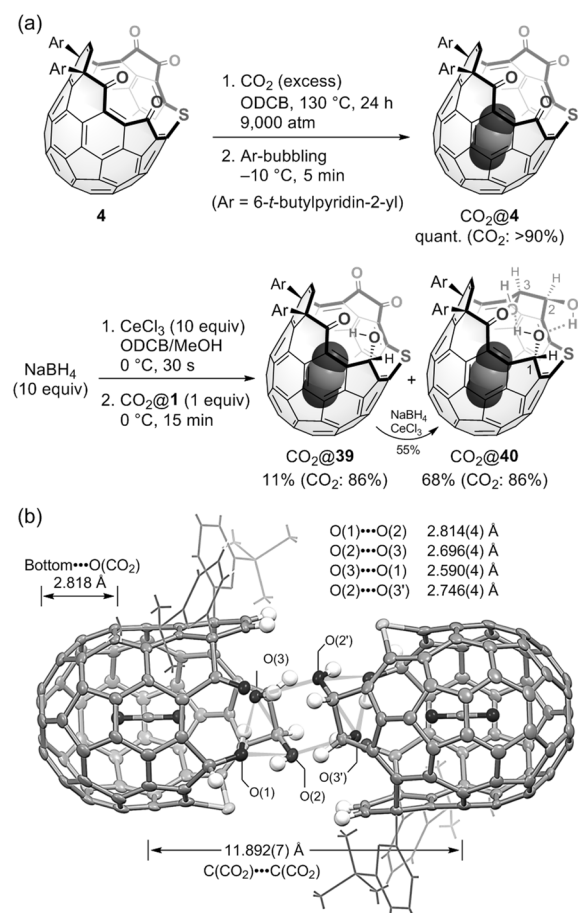


図 14 二酸化炭素包接分子

7. フラーレン外壁と周辺分子との相互作用^{[13][17][18]}

以上のように、開口型フラーレンは電子輸送材料

として機能することに加えて、近赤外色素やキラル有機分子材料としての利用可能性を示してきた。これらの応用のためには分子間相互作用の制御が重要となる。とりわけフラーレンの球面π共役系との相互作用に興味をもたれる。そこで、**41** と種々のベンゼン誘導体との相互作用について評価した結果 (図 15a)、πスタック相互作用は、非共有結合性の van der Waals 相互作用に大きく依存する一方で、会合定数の大小は、through-space 型の置換基-π相互作用で決まることがわかった。この他、湿度可変放射光 IR 分光法により、一般的な芳香族アルコールでは固体状態で水吸着が起こらないのに対し、**1**, **4**, **18**, **38**, **39**, **40** のπ表面上には効率的に水分子が吸着することも明らかとした。

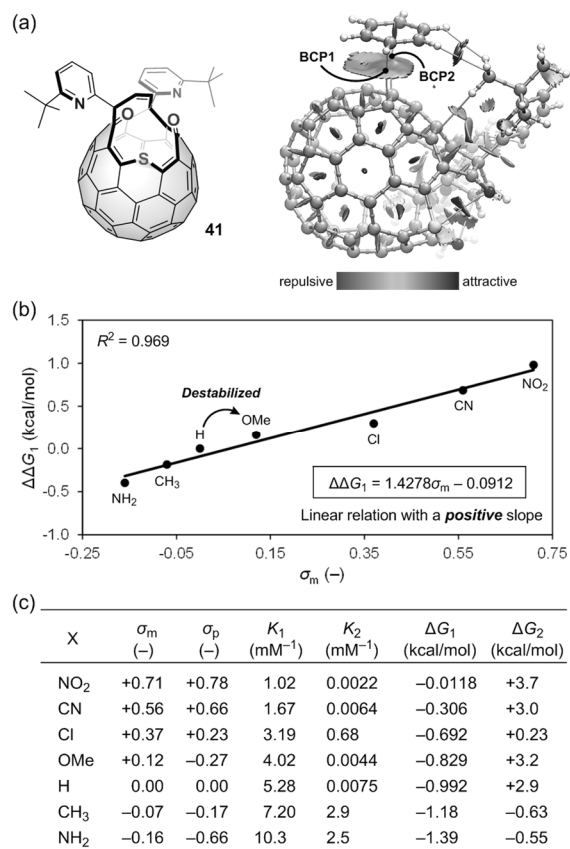


図 15 π-π相互作用

8. まとめ

新規ナノカーボン分子のジョイントになりうる開口型フラーレンを用いて、近赤外吸収色素やキラル有機分子、π拡張フラーレン、分子ナノ貯蔵庫の合成法を開拓した。また、電子輸送性材料としてスズ系ペロブスカイト型太陽電池への応用を実証した。

発表論文

- [1] Yoshifumi Hashikawa, Nana Fujikawa, Shu Okamoto, Yasujiro Murata*, Phosphorus Ylides of Cage-Opened Sulphide [60]Fullerene Derivatives. *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 17804-17808.
- [2] Yoshifumi Hashikawa, Nana Fujikawa, Yasujiro Murata*, π -Extended Fullerenes with a Reactant Inside. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 23292-23296.
- [3] Yoshifumi Hashikawa, Shumpei, Sadai, Shu Okamoto, Yasujiro Murata*, Near-Infrared-Absorbing Chiral Open [60]Fullerenes. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2023**, *62*, e202215380.
- [4] Yoshifumi Hashikawa, Yasujiro Murata*, C2-Insertion into a Fullerene Orifice. *Chem Commun.* **2023**, *59*, 1645-1648.
- [5] Yoshifumi Hashikawa, Shumpei Sadai, Yasujiro Murata*, Synthesis of Hydrogen-Bonded Open-[60]Fullerenol Dimers. *ChemPlusChem* **2023**, *88*, e202300136.
- [6] Shumpei Sadai, Yoshifumi Hashikawa, Yasujiro Murata*, π -Extended Open-[70]Fullerenes with a Fused Azaacene. *Org. Lett.* **2023**, *25*, 2815-2819.
- [7] Yoshifumi Hashikawa, Shumpei Sadai, Yasujiro Murata*, Synthesis of Open-[70]Fullerenes Bearing Huge Orifices. *Chem. Commun.* **2023**, *59*, 7387-7390.
- [8] Shumpei Sadai, Yoshifumi Hashikawa, Yasujiro Murata*, Open-[60]Fullerene-Aniline Conjugates with Near-Infrared Absorption. *RSC Adv.* **2023**, *13*, 14575-14579.
- [9] Yoshifumi Hashikawa, Shumpei Sadai, Yasujiro Murata*, Bilateral π -Extension of an Open-[60]Fullerene in a Helical Manner. *Chem Commun.* **2023**, *59*, 6560-6563.
- [10] Yoshifumi Hashikawa, Shumpei Sadai, Yasujiro Murata*, Construction of a 21-Membered-Ring Orifice on [60]Fullerene. *ChemPlusChem* **2023**, *88*, e202300225.
- [11] Guanglin Huang, Yoshifumi Hashikawa, Yasujiro Murata*, Synthesis of an Open-Cage C₆₀ Derivative with a Double Stopper. *ChemistrySelect* **2023**, *8*, e202304880.
- [12] Yoshifumi Hashikawa,* Shumpei Sadai, Yasujiro Murata*, Molecular CO₂ Storage: State of a Single-Molecule Gas. *ACS Phys. Chem. Au* **2024**, DOI: 10.1021/acspchemau.3c00068.
- [13] Yoshifumi Hashikawa,* Shumpei Sadai, Yuka Ikemoto, Yasujiro Murata*, Open-[60]Fullerenols with Water Adsorbed both Inside and Outside. *Chem. Commun.* **2024**, *60*, 1261-1264.
- [14] Yoshifumi Hashikawa,* Yasujiro Murata*, Cobalt-Functionalized Open-[60]Fullerenes. *Organometallics* **2024**, *43*, 227-232.
- [15] Yoshifumi Hashikawa,* Shu Okamoto, Yasujiro Murata*, Synthesis of Inter-[60]Fullerene Conjugates with Inherent Chirality. *Nat. Commun.* **2024**, *15*, 514.
- [16] Wentao Liu, Guanglin Huang, Chien-Yu Chen, Tiancheng Tan, Harata Fuyuki, Shuaifeng Hu, Tomoya Nakamura, Minh Anh Truong, Richard Murdey, Yoshifumi Hashikawa, Yasujiro Murata,* Atsushi Wakamiya*, An Open-Cage Bis[60]fulleroid as an Electron Transport Material for Tin Halide Perovskite Solar Cells. *Chem. Commun.* **2024**, *60*, 2172-2175.
- [17] Yoshifumi Hashikawa,* Yasujiro Murata*, Direct Through-Space Substituent- π Interactions in Noncovalent Arene-Fullerene Assemblies. *Chem. Asian J.* **2024**, DOI: 10.1002/asia.202400075.
- [18] Yoshifumi Hashikawa,* Shumpei Sadai, Yuka Ikemoto, Yasujiro Murata*, Water Adsorption on π -Surfaces of Open-Fullerenes. *J. Phys. Chem. A* **2024**, *in press*.
- [19] **Review:** Yoshifumi Hashikawa,* Yasujiro Murata*, Water in Fullerenes. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2023**, *96*, 943-967.

口頭発表、受賞等

- (1) 貞井 俊平, 橋川 祥史, 村田 靖次郎, “穴あきフラーレン: 小分子内包と外部骨格変換”, 産業総合研究所, 筑波, 11月, 2022年.

参考文献

- (1) Tao Wei, Frank Hauke, Andreas Hirsch, Covalent Inter-Synthetic-Carbon-Allotrope Hybrids. *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 2037-2045.
- (2) Yoshifumi Hashikawa, Hui Li, Yasujiro Murata*, Reactions of C₆₀ with Pyridazine and Phthalazine. *Chem - Eur. J.* **2021**, *27*, 7507-7511.
- (3) Yoshifumi Hashikawa, Shumpei Sadai, Yasujiro Murata*, Amino-Functionalized Cage-Opened C₆₀ Derivatives. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 9586-9590.
- (4) Jan C. Hummelen, Majid Keshavarz-K, Joost L. J. van Dongen, René A. J. Janssen, E. W. Meijer and Fred Wudl, Resolution and circular dichroism of an asymmetrically cage-opened [60]fullerene derivative. *Chem. Commun.* **1998**, 281-282.
- (5) Yoshifumi Hashikawa, Shu Okamoto, Shumpei Sadai, Yasujiro Murata*, Chiral Open-[60]Fullerene Ligands with Giant Dissymmetry Factors. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 18829-18833.