



応用化学専攻

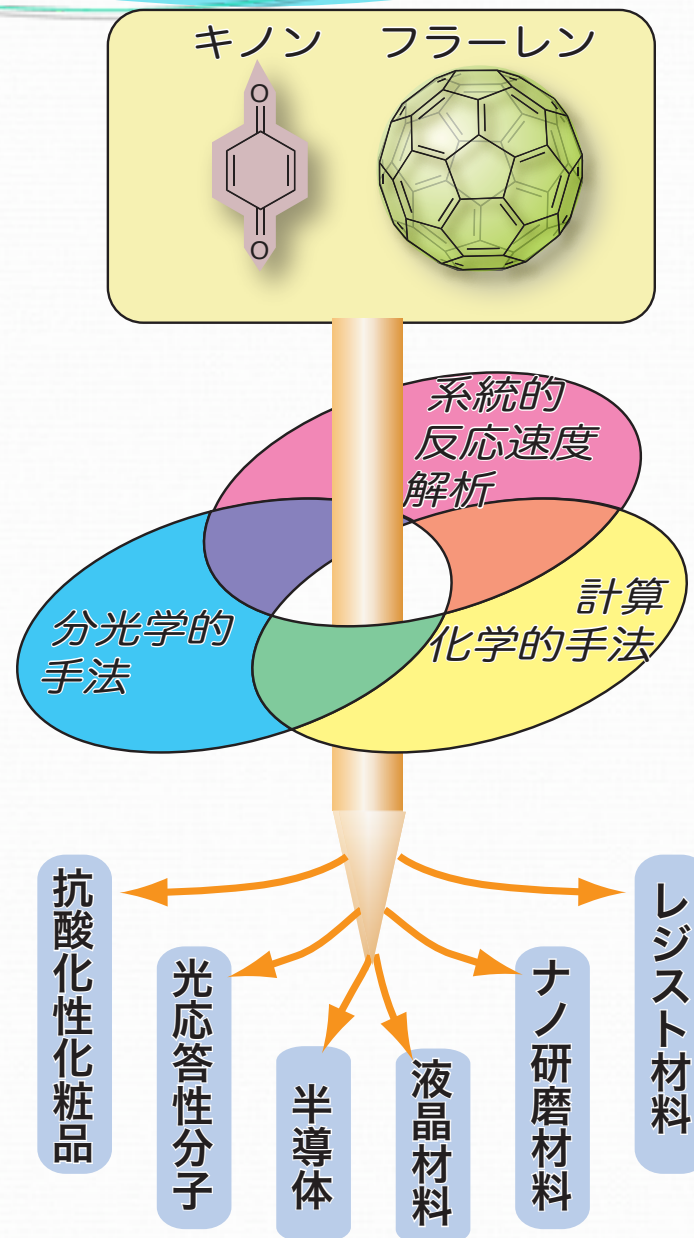
物質機能化学コース
物理有機化学領域

大島研究室

OSHIMA LAB.
Division of Applied Chemistry,
Graduate School of Engineering,
Osaka University
Since 1994

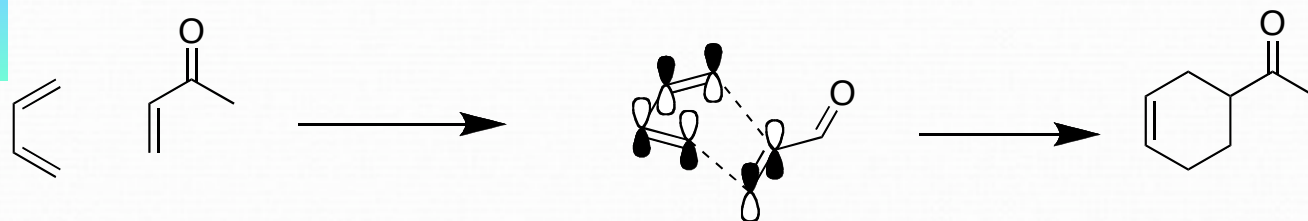
研究コンセプト

- キノンとフラレンを用いて、基礎的な反応解析と応用的な新規材料開発を目指す。
- 新規反応の機構解析
 - 分光学的手法(NMR, etc.)
 - 系統的反応速度解析
 - 計算科学的手法
- 新規機能性分子の合成
 - 化粧品・レジスト etc.

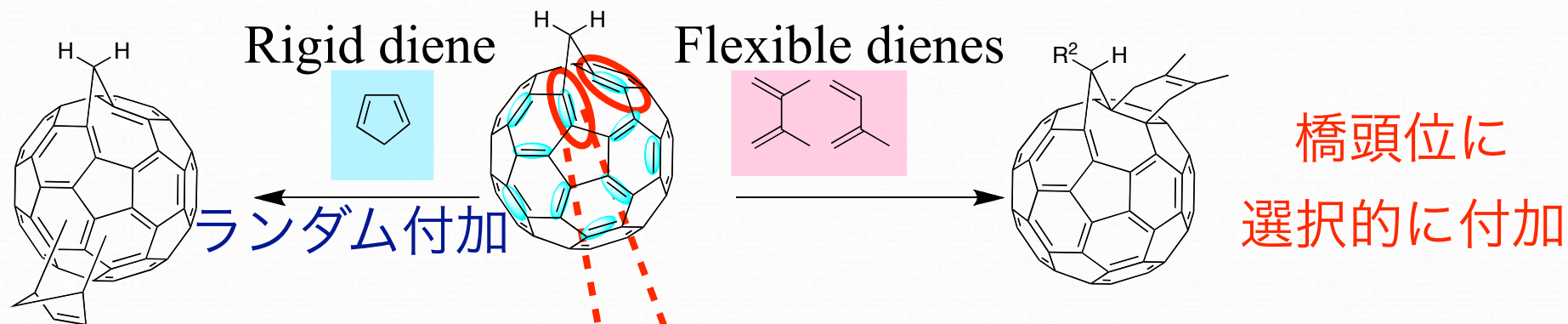


1. フラーレン誘導体のDiels-Alder反応

教科書では...



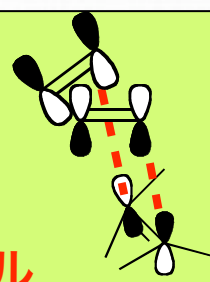
フラーレン誘導体（フレロイド）では？



Rigid Diene:
ねじれに
追従できない



ねじれたジエノフィル

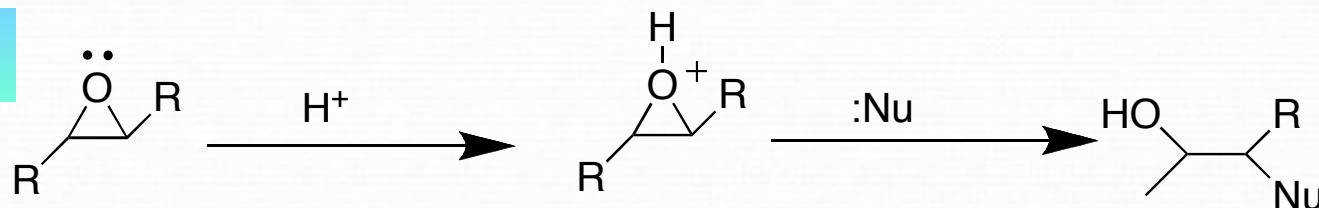


Flexible Dienes:
ねじれに追従でき
反応しやすい

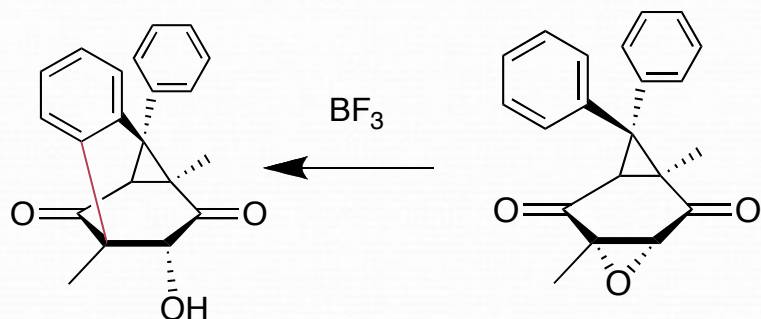
2. キノン類の電子受容能を利用した新規反応の開発

エポキシドの酸開裂反応

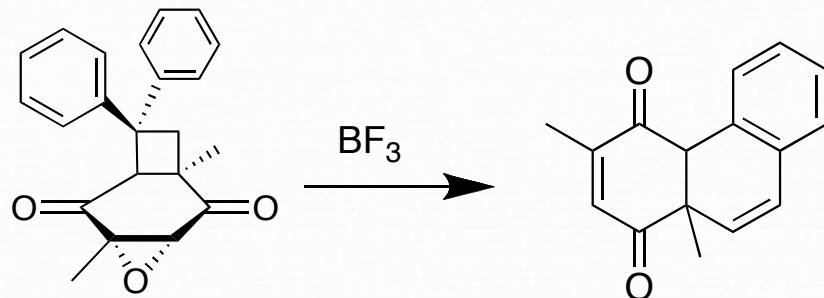
教科書では...



キノン誘導体では？



酸開裂と架橋化が
同時に起こる



全く異なる転移反応が
起こる

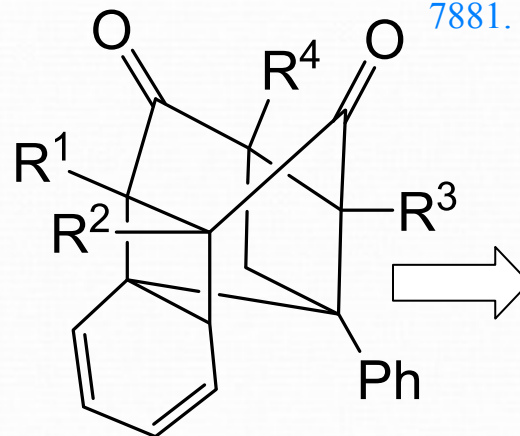
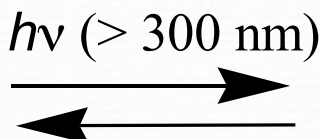
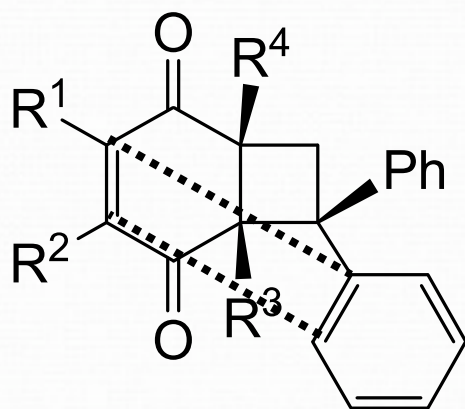
違いがなぜ生ずるのかを解明する

置換基・溶媒を変え、反応速度変化を解析→反応経路を推測できる

3. 分子軌道論に基づくかご状化合物の創成

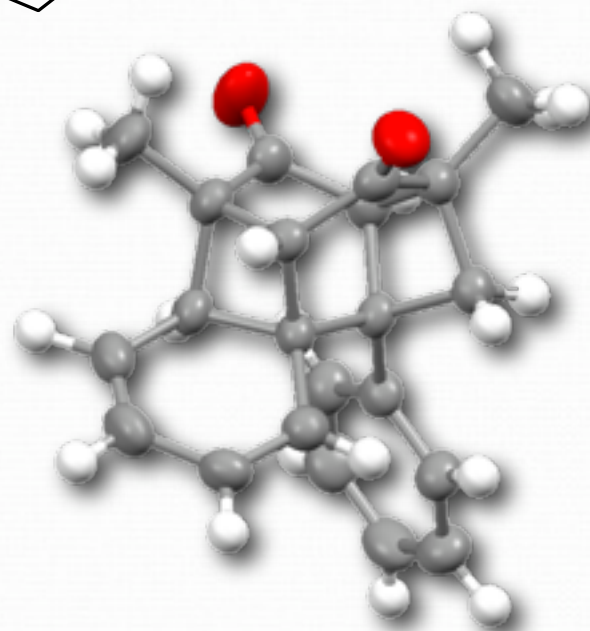
シクロブタン縮環キノンの[2+2]光付加環化反応

Tetrahedron Lett. 2006
7881.



さらに
骨格転位
が起こる

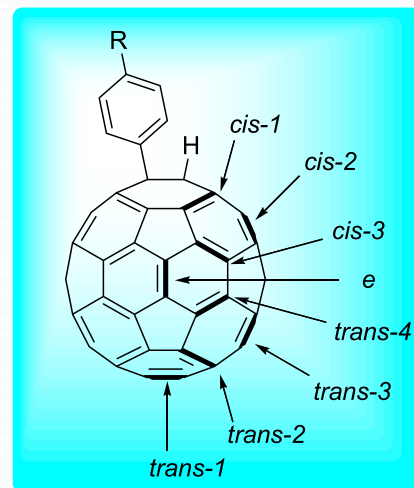
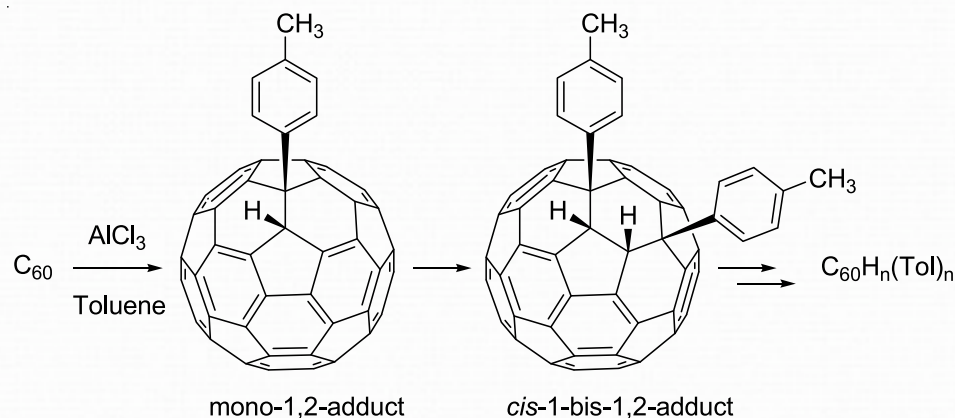
- 新規炭素骨格(かご状化合物)の構築
- X線回折法を用いた生成物の構造解析
- 置換基と反応性の相関
→ 分子軌道論的解明(HOMO-LUMO相互作用)
- 新規骨格転位反応へ
...楽しい化合物をどんどん創ろう！



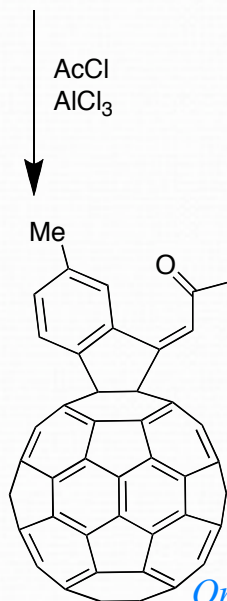
Enjoy! 2009 Oshima Lab.

4. 多付加フラーレンの構造ならびに反応性の解明

フラーレンと芳香族化合物のFriedel-Crafts多段階付加反応



- ・ 逐次的に一付加→二付加と生成
- ・ 異性体が多くできそうなのに、選択的に反応が進行する
- ・ 一付加体のアセチル化反応→ふしぎな環状化合物生成

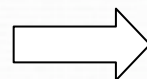


Organic. Lett. **2008**, 3335.

反応メカニズムを解析

置換基効果（クロロベンゼン等ではどうなるか？）

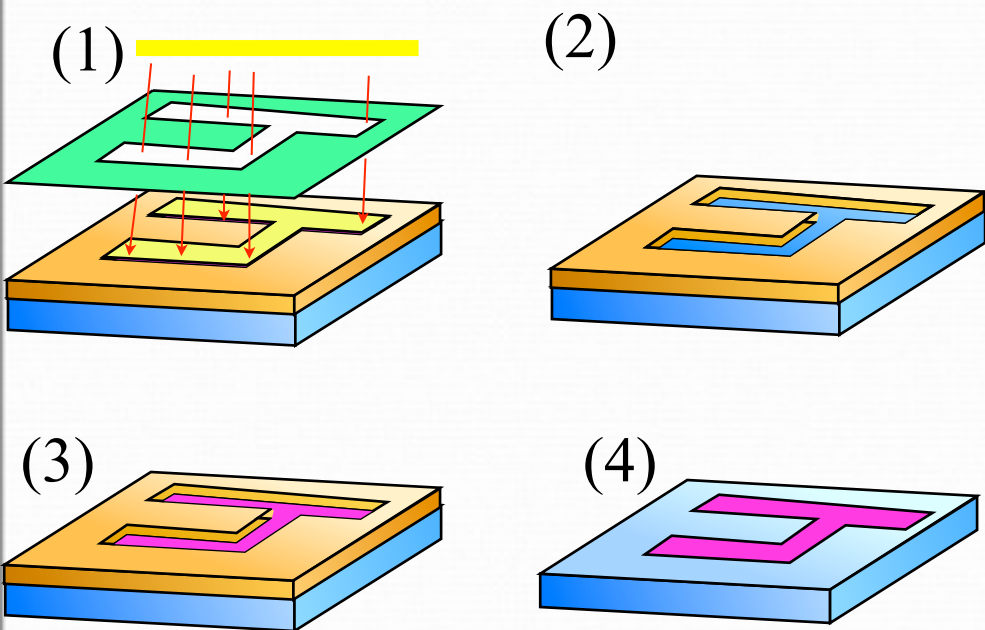
同位体標識法・分子軌道計算



生成物は有機溶媒への溶解性UP!
(半導体液浸露光レジスト材料へ)

Enjoy! 2009 Oshima Lab.

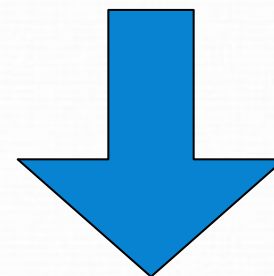
5. 多付加フラレンを利用したレジストへの応用



- (1)基板、レジスト(光と反応する物質)、マスクを積層させ、光照射する
- (2)溶剤で洗うと、光の当たった部分のみ溶け、基板が露出する(現像)
- (3)基板をとかす液・(またはイオンビーム)を当てると、レジストの溶けた部分の基板が溶ける
- (4)基板にパターンが刻まれる

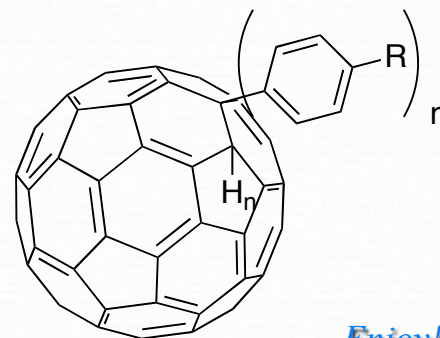
フラレン

イオンビーム耐性が良い
だが溶媒に溶けにくい



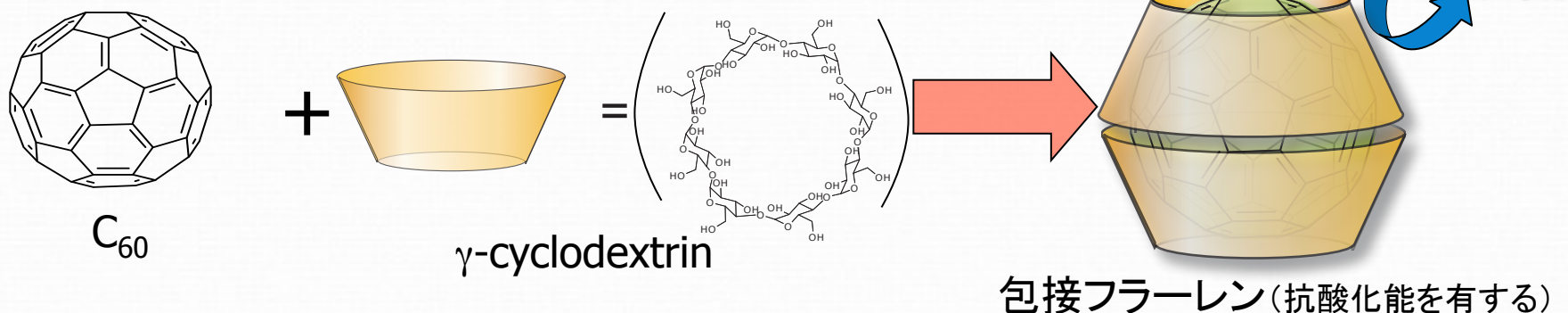
多付加フラレン

溶媒への溶解性が向上



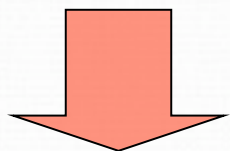
6. 水溶性フラーレンの簡便合成ならびに抗酸化能評価

- ・フラーレンのラジカル捕捉性を生かす
- ・ C_{60} は水に溶けないが γ -cyclodextrinで包接することで水溶化する

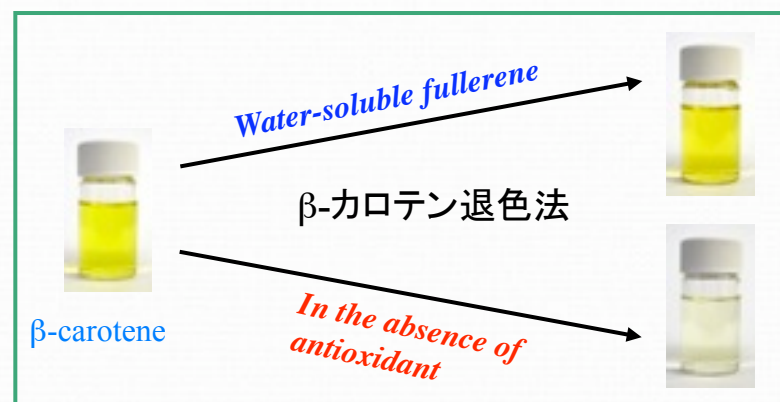


包接フラーレンの用途:

現在は、しみ・しわ・アクネ改善、美白効果などから化粧品に応用されており、今後さらなるライフサイエンス分野(医薬、健康食品など)への応用が期待されている



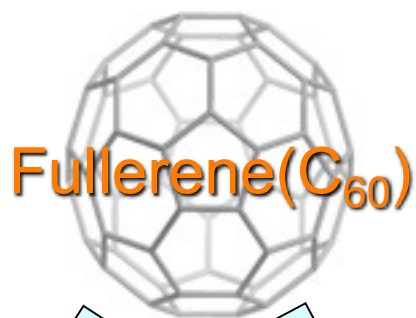
Biosci. Biotechnol. Biochem. **2006**
70, 3088.



本研究:

C_{60} だけでなく、その誘導体の包接体の合成およびその抗酸化能を β -カロテン退色法で調べ、抗酸化能が異なる原因を追究し、ライフサイエンスに役立てる

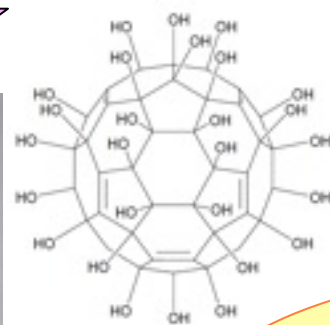
7. 水溶性水酸化フラーレンの簡便合成法の開発



化学的修飾
(フラーレンにOH基を付加)

現在の水酸化フラーレン

- ・水溶性でないもの
- ・水溶性であってもNaなどの塩を含むもの
- ・段階が多くコストのかかるもの



本研究

- ・Naなどの塩を含まず、一段階で簡便に水酸化フラーレンを合成する

In water

水には溶けない



In toluene
2.8x10⁴ mg/L

← トルエンなどの有機溶媒
中であれば、溶ける。



In water
5.9x10⁴ mg/L

特願2004-264664
ACS Nano 2008, 327.
Published.

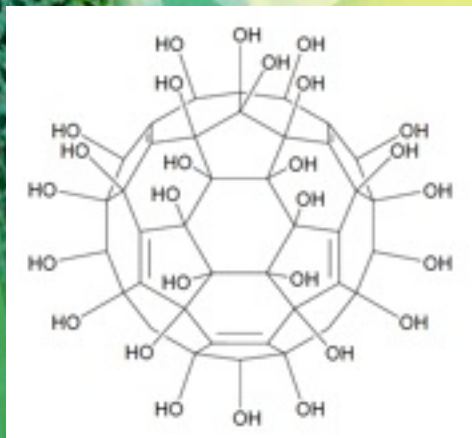
R. S. Ruoff et al.
J. Phys. Chem., 1993, 97, 3379.

[carbon revolution]

Nanocarbon Project

StarFullerenes

Fullerenes with over 30 hydroxyl groups



Fullerene Nucleus



Hydrophilic Site

フラーレン、水に溶けやすく

三菱商事と大阪大学はサ
ッカーボール状のナノテク
(超微細技術) 素材のフラ
ーレンの表面に最大四十個
の水酸基を結合したスター
フラーレンの開発に成功し
た。水酸基を媒介にして様
々な特性を持つ化学物質を
フラーレンに付着させるこ
とが可能になり、立体構造
を持つ三次元の有機化学に

三菱商事と阪大
の共同開発で、
フラーレンの用途開発を手
がけるヒタミナC 60 バイオ
リサーチ (東京・千代田、
松林賢司社長) と大阪大・
大学院工学研究科の大島研
究室で、共同で特許出願し
た。物質特許と製法特許の
両方を申請している。

他物質と結合容易
化粧品などに応用

スターフラーレンは老化
の原因とされる活性酸素を
消去する能力があり、化粧
品成分への応用が見込め
る。さらに、フラーレンは
水に溶けにくく、他の化学
物質とも結合しにくいとい
う制約があったが、水酸基
を付けることで水溶性が増
すほか、他の化学物質との
結合も容易になる。立体構
造のフラーレンが基本物質
になれば、化学の新たな領
域が広がるという。

日本経済新聞

10月14日
木曜日

第10版 日本経済新聞社
東京本社 1-3-5 丸の内
大阪本社 1-1-1 大正
名古屋本社 1-1-1 大正
福岡本社 1-1-1 大正
札幌本社 1-1-1 大正
仙台本社 1-1-1 大正
新潟本社 1-1-1 大正
金沢本社 1-1-1 大正
富山本社 1-1-1 大正
石川本社 1-1-1 大正
福井本社 1-1-1 大正
山梨本社 1-1-1 大正
長野本社 1-1-1 大正
岐阜本社 1-1-1 大正
愛知本社 1-1-1 大正
三重本社 1-1-1 大正
滋賀本社 1-1-1 大正
京都本社 1-1-1 大正
大阪本社 1-1-1 大正
兵庫本社 1-1-1 大正
奈良本社 1-1-1 大正
和歌山本社 1-1-1 大正
徳島本社 1-1-1 大正
高松本社 1-1-1 大正
松山本社 1-1-1 大正
高知本社 1-1-1 大正
福岡本社 1-1-1 大正
佐賀本社 1-1-1 大正
長門本社 1-1-1 大正
大分本社 1-1-1 大正
熊本本社 1-1-1 大正
鹿児島本社 1-1-1 大正
沖縄本社 1-1-1 大正

2004年

[carbon revolution]

Nanocarbon Project

フラレーンで
CPU速度3倍
阪大・三菱商事
大阪大学、三菱商事などの研究グループは、サッカーボール型の球状炭素分子（フラレーン）を使って、パソコンや携帯電話などの中核部品を高性能化する技術を開発した。CPU（中央演算処理装置）の動作速度やメモリーの記憶容量を、三倍以上引き上げられるという。三年以内の実用化

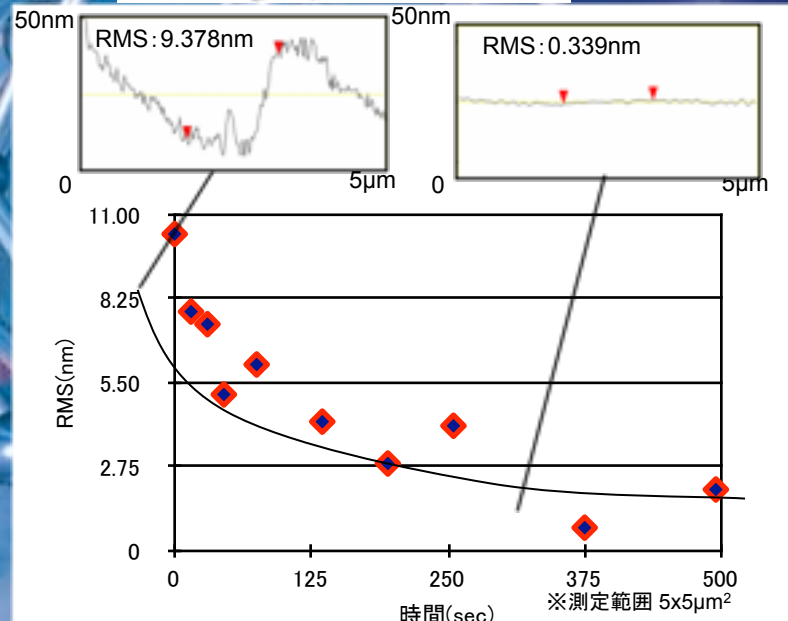
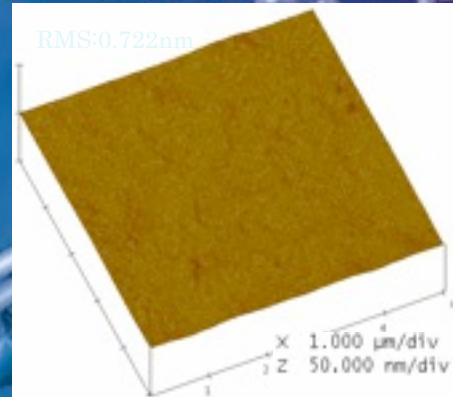
日本経済新聞
12月26日
月曜日

発行所 日本経済新聞社
東京本社 100-8000 東京都千代田区千代田1-9-5
大阪本社 540-0000 大阪府大阪市北区中之島2-1-1
名古屋本社 460-0000 名古屋市中区栄4-16-33
西日本支社 780-0000 岡山県岡山市中区2-16-1
札幌支社 060-0001 札幌市中央区北1条西5-1-2

を目指す。阪大の三好隆志教授、大島巧教授、ヒタミンC60バイオリサーチ（東京・千代田、松林賢司社長）との共同成果。直径一ナノ（ナ）は十億分の一、この程度のフラレーン製の研磨剤を使い、大規模集積回路（LSI）に組み込んだトランジスタなどを銅で配線する層を十層以上重ねられるようにした。従来より配線層が三層増えたことで、CPUの動作速度などが三・四倍向上する。



2005年



From Toyonaka

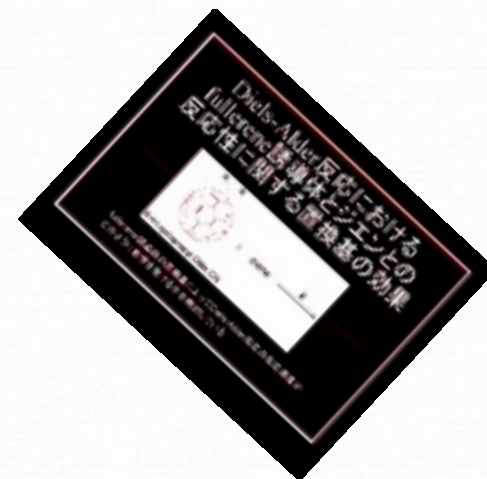


To Suita



有機化学と研究を
楽しみたい方に。

大島研究室



Enjoy! 2009 Oshima Lab.