

フラーレン多付加体の化学：高溶解性フラーレン

Chemistry of Fullerene Multi-Adducts: Highly Soluble Fullerenes

大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻

小久保 研

我が国では、これまでに石炭構造解析の研究が活発になされてきました。炭素の塊、複雑な混合物からなる石炭は、様々な分析手法を駆使し、右図のような平均化学構造として表されてきました。

原子力発電が危ぶまれる現在、石炭は我が国の発電量の25%を担っており、ガス化などを通じて燃焼効率・発電効率を高め、その過程において石炭の平均化学構造が役立っています。

Osaka Univ.
The World Most Abundant Carbon Material

What's this?

The average chemical structural unit of **Akabira Coal**
 by solid ¹³C NMR, element. anal., pyrolysis-GCMS etc.
 M. Nomura et al. *Fuel Process. Technol.* 1992, 31, 169.

Osaka Univ.
Old One to New Carbon Materials

25% of electricity generation in Japan

Coal
 ↓
 gasification
 liquefaction

For combustion

Nano Diamond

Fullerene

Carbon Nanotube

Graphene/Graphite

Many applications

	cost	ε	solv.
Nano Diamond	◎	×	△
Fullerene	△	△	◎
Carbon Nanotube	◎	◎	△
Graphene/Graphite	◎	◎	△

Fullerene is the only carbon material which can dissolve clearly

燃やすだけの炭素材料から、現在では多くの用途が期待されるナノ炭素材料が数多く研究されています。なかでもフラーレンは、その美しくて魅力的な球形状への興味だけでなく、コストや電気伝導性などではナノチューブやグラフェンに劣るものの、唯一の「溶解」する「化学修飾容易」な炭素材料として、有機太陽電池への応用など、多くの可能性を秘めています。

いかに「高溶解」するフラーレンをデザインするか？それには、2つの分子間力

1. 溶媒分子とフラーレン分子間
2. フラーレン-フラーレン分子間

を考慮する必要があります。

最も単純には、溶媒分子と良く似た極性置換基を導入することが考えられますが、一見均一に溶解したようでも、ベシクルとして凝集していることが知られています。もう一つは、ランダムに多数の置換基を導入する、すなわち多付加体の合成です。

Osaka Univ.
Molecular Design for High Solubility

Solubility: two kinds of intermolecular interaction

1. Enhance affinity between C₆₀ and solvent

2. Avoid aggregation to disperse

C₆₀(OH)₃₆ C₆₀(p-Tol)₈

このような多付加体は、構造が複雑で多くは異性体などの混合物であり、単離同定が困難なだけでなく、フラーレン特有の π 電子的特性が失われるため、あまり研究がなされてきませんでした。

しかしながら、安価に合成・精製ができ、高溶解性や置換基数による物性のチューニングが期待されるなど、フラーレン最大の特徴である「球」を活かした材料としては、実用化には最も適しているといえます。

Osaka Univ. **Chemistry of Fullerene Multi-Adduct**

Disadvantage

- > Complex mixture
- > Difficult structural analysis (especially NMR)
- > Difficult to isolate
- > Poor reproducible synthesis
- > Poor electronic property

→ **Difficult material for research**

Advantage

- > Low cost
(Applicable to C_{60}/C_{70} mixed fullerene, facile purification)
- > Highly soluble / Less aggregation
- > Spherical 3D molecule
- > Variation / Tunable

→ **Good material for practical use**



Osaka Univ. **Synthesis of Water-Soluble Fullerenols**

Two steps

C_{60} $\xrightarrow[2) H_2O]{1) SO_3+H_2SO_4}$ **1** $(OH)_{12}$ **Water-insoluble** $\xrightarrow[60^\circ C, 2-14 \text{ days}]{30\% H_2O_2 \text{ aq.}}$ **2** $(OH)_{36}$ **Water-soluble** $\cdot 8H_2O$ $n = 36$

One step

C_{60} $\xrightarrow[Phase \ transfer \ cat.]{30\% H_2O_2 \text{ aq.} / \text{toluene}, TBAH, 60^\circ C, 16h}$ **3** $(OH)_{44}$ **Water-soluble** $\cdot 8H_2O$ $n = 44$

K. Kokubo, T. Oshima et al., JP2004-264664.
K. Kokubo et al., ACS Nano, 2004, 2, 327.

K. Kokubo, T. Oshima et al., JP2007-031090.
K. Kokubo et al., Nano Research, 2011, 4, 204.

そこで我々は、まず、最も困難と思われる「水」にフラーレンを溶解させることから研究を着手しました。その結果、左図のように安価な過酸化水素を基軸とする合成法を開発することに成功いたしました。初めは C_{60} から二段階で合成していた手法を、後には一段階かつ短時間で合成できる方法へと改良することができました。

得られた $C_{60}(OH)_{44}$ というのは、世界で最も多い水酸基数を有する水酸化フラーレンでありました。

この合成法は、トルエンなどの有機相に溶解した C_{60} を、相間移動触媒の添加により、水相の過酸化水素と反応させることで達成されます。60℃、16時間後には、上部有機相の C_{60} は完全に消失し、下部水相に水酸化フラーレン $C_{60}(OH)_n$ が移動してきます。水相に溶ける成分だけを取り出すため、水に対して高溶解性な水酸化フラーレンとなるわけです。

Osaka Univ. **One-Step Synthetic Method**

before C_{60} in toluene

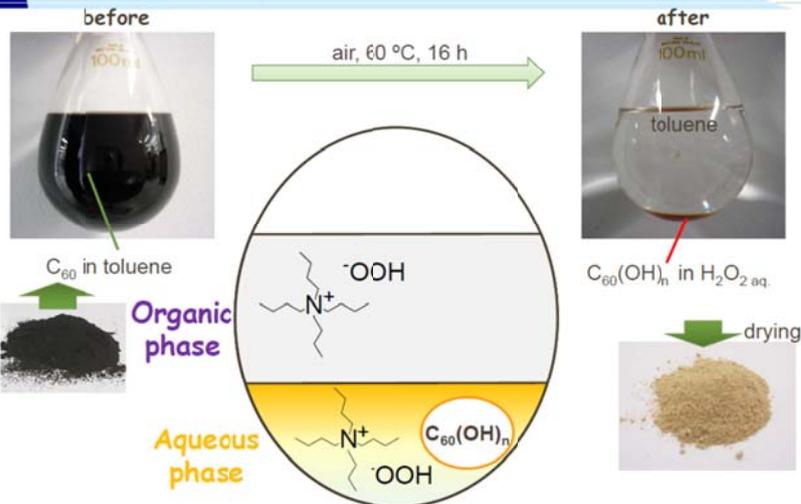
air, 60 °C, 16 h

after $C_{60}(OH)_n$ in $H_2O_{2, \text{aq}}$

Organic phase N^+ ^-ODH

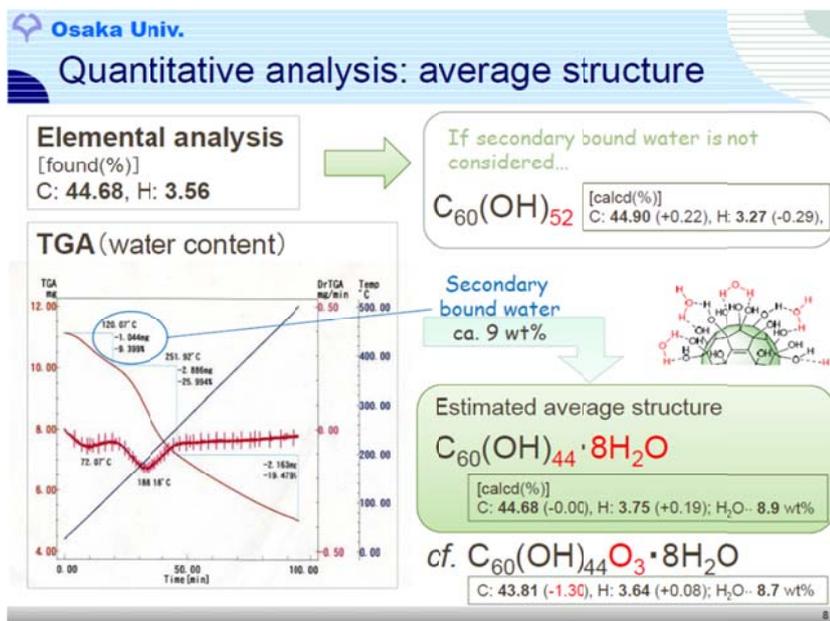
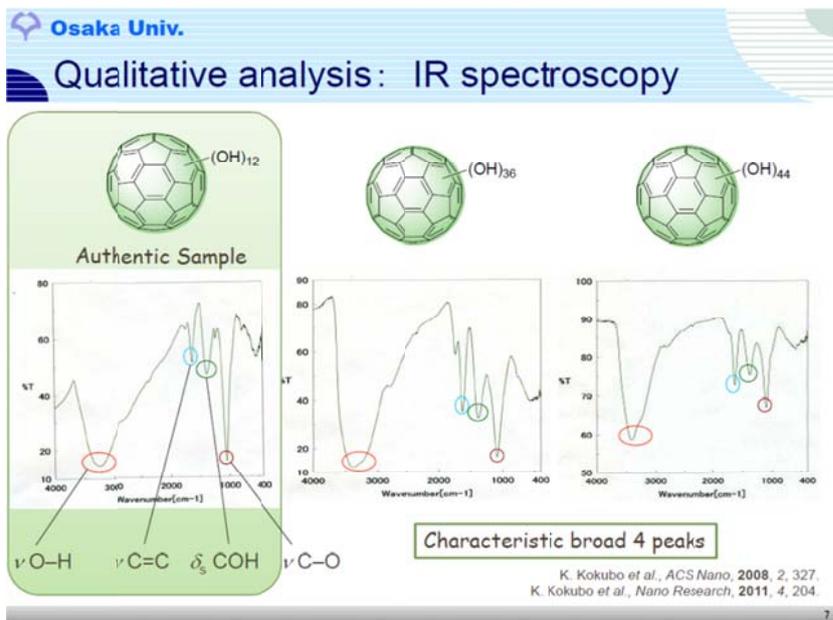
Aqueous phase N^+ OOH $C_{60}(OH)_n$

drying



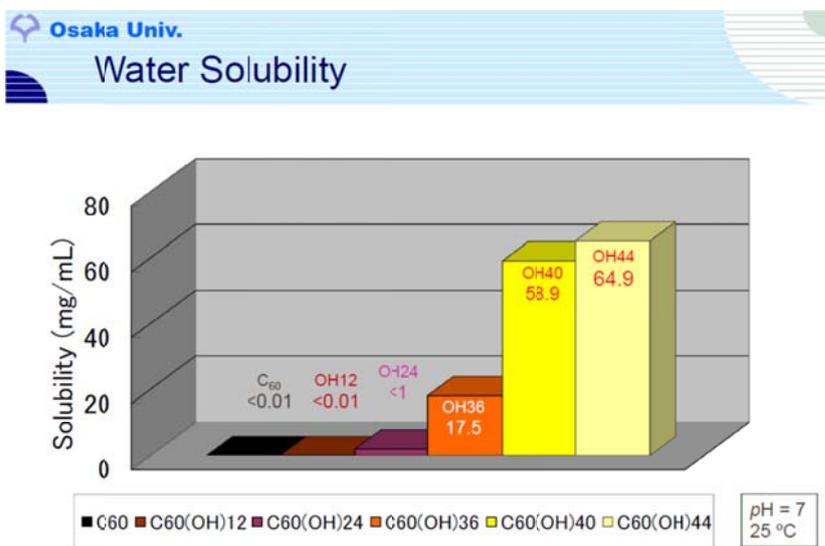
水酸化フラーレンの構造は、定性的には IR スペクトルを用いて確認します。4本の特徴的なブロードの吸収を、文献既知化合物と比較することで、その生成を確認できます。

水酸基数の変化に応じ、その相対強度比は変化しますが、スペクトルパターンはほぼ同じとなります。もし、他の置換基、例えば C=O を含むものが混在していれば、その吸収の有無から判断できます。



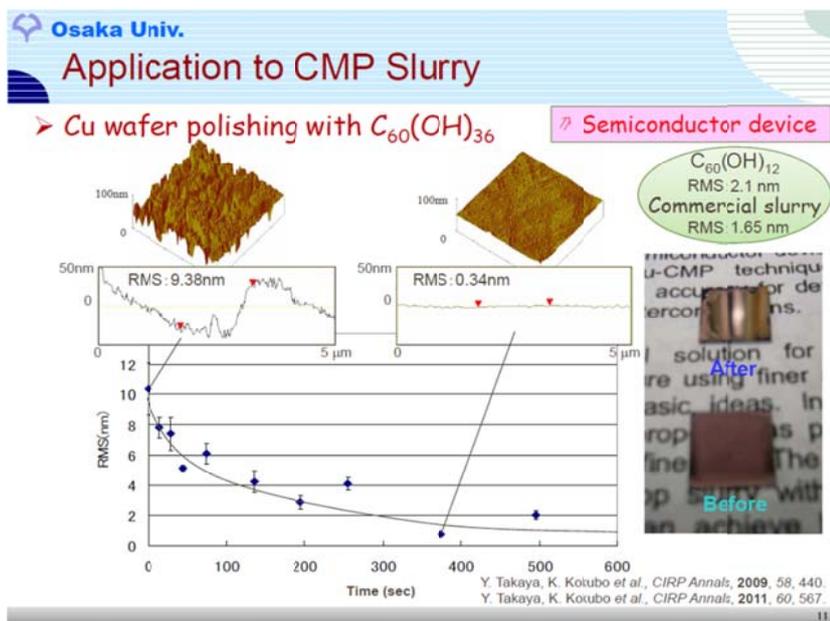
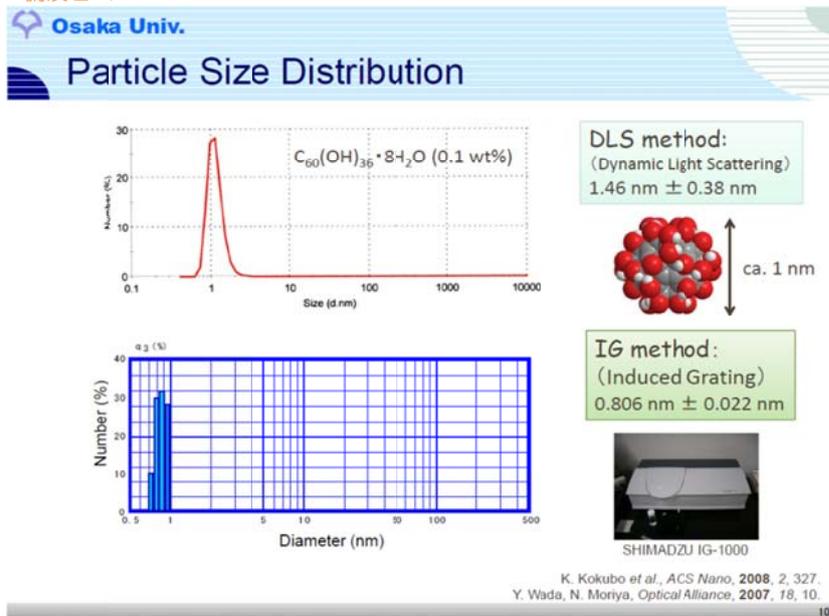
定量的な水酸基数の決定は、一般的には元素分析または XPS を用いてその構成元素の組成比から求めます。しかし、高極性の水酸化フラーレンになると、その分子中に、強固に保持された二次結合水がふくまれるため、TGA などによる水分測定値を考慮して水酸基数を決定しないと、実際とは大きく異なる結果を与えてしまうので、注意が必要です。

こうして得られた水酸基数が30以上の水酸化フラーレンの水への溶解度を測定したところ、水酸基数の増加に伴い溶解度も増加し、最高で64.4 mg/mL という高い値となりました（ちなみに C₆₀ はトルエンに対しては3 mg/mL 程度しか溶解しませんし、水に対しては全く溶解しません）。水酸基数 24 程度のは、合成法（同定法）によっては水に溶解するものも知られています。



一見溶解しているように見えても、実際は凝集している可能性があります。そこで、一般的な DLS 法と、最近開発された IG 法の両方を用い、水中での本水酸化フラーレンの粒径分布について、測定を行いました。

その結果、いずれの方法においても、分子サイズとほぼ等しい、およそ 1 ナノメートル程度の狭い粒径分布を示しました。よって、本水酸化フラーレンは分子レベルで分散・溶解していることが確認できました。

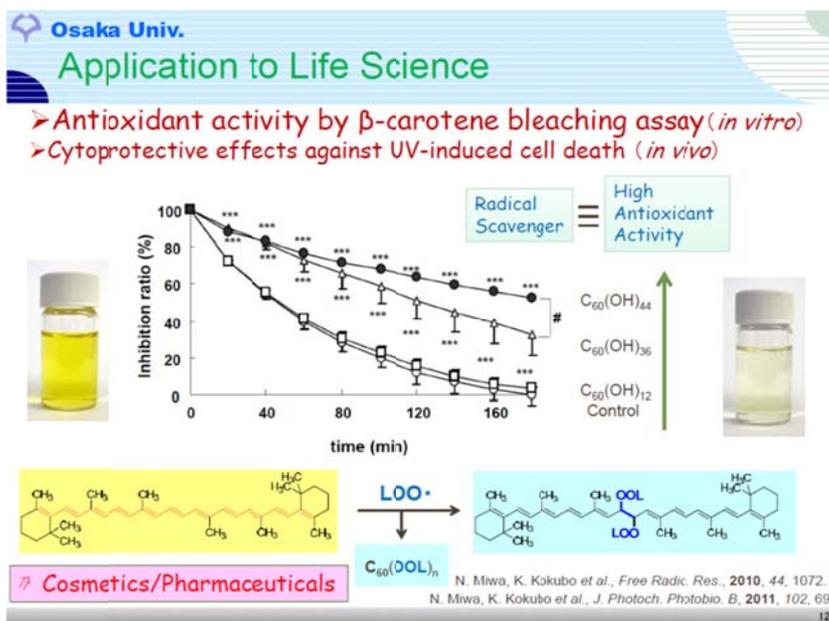


そこで、水にナノレベルで溶解する粒子として、半導体製造分野に用いられている CMP 研磨スラリーへの応用を大阪大学高谷裕浩教授のグループと共同で検討いたしました。

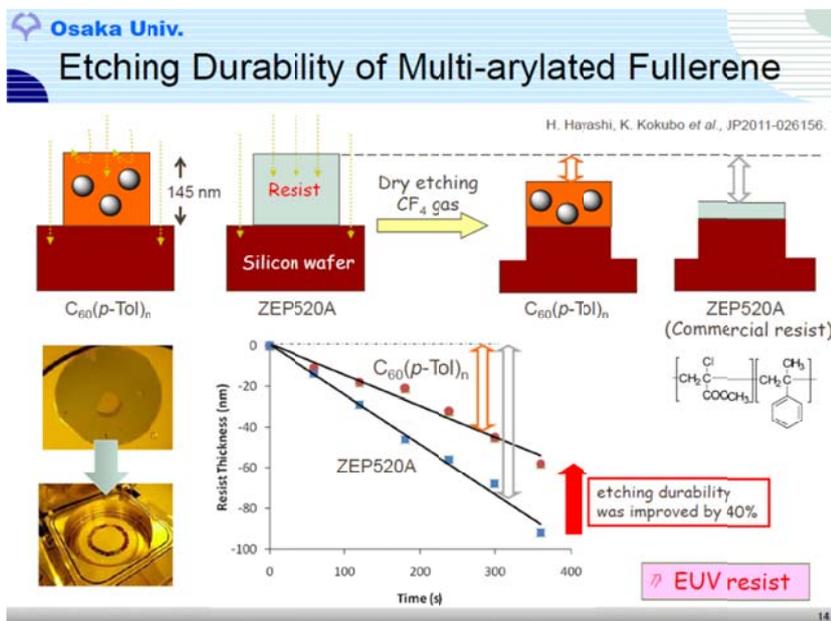
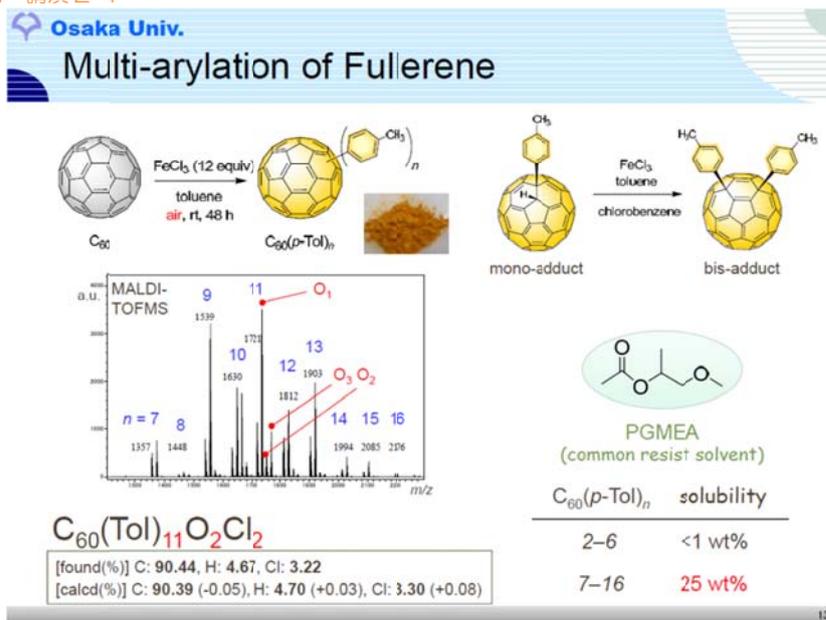
本水酸化フラーレンを基に調製した研磨スラリー存在下、銅ウエハの CMP 研磨を行いましたところ、市販のスラリーを用いた場合よりも良い値で、ナノレベルでの高い平坦性が達成されることを見出しました。

また、フラーレンはラジカル捕捉能が高いため、活性酸素消去能を活かしたライフサイエンスへの応用研究が活発になされています。

そこで、本水酸化フラーレンについても、ビタミン C60 バイオリサーチ株式会社や広島県立大学三羽信比古教授らと共同で評価した結果、抗酸化活性や抗菌活性、UV 細胞死抑制効果などが見られることも見出しました。今後、さらなる生理活性についても報告予定です。



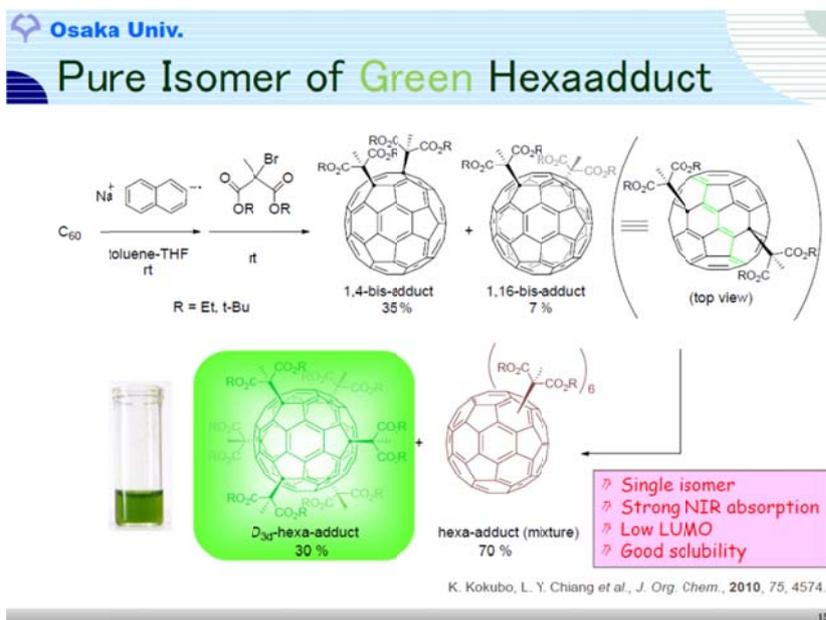
水酸基以外の置換基として、芳香環を多数有する多付加体の合成についても検討いたしました。右図のように、塩化鉄(III)触媒存在下、トルエンに溶解したC₆₀を室温で二日間攪拌することで、トリル基多付加体が定量的に得られました。MALDI-TOFMSや元素分析、さらには一付加体、二付加体の別途合成により、その平均構造を決定・確認しました。PGMEAへの溶解度は、置換基数の増加に伴い、増大いたしました。



そこで、このトリル多付加体がレジスト材料に応用できるかどうか検討すべく、そのエッチング耐性について、大阪大学古澤孝弘教授と共同で測定を行いました。

シリコンウエハ上にトリル多付加体の薄膜を形成し、CF₄ガス存在下でプラズマ照射し、膜厚の減少割合を市販のZEP520Aと比較しました。その結果、市販レジストに比べてエッチング耐性が40%向上していることを見出しました。

その他の多付加体として、エステル基を有する誘導体も、マサチューセッツ大学L.Y.Chiang教授と共同で研究しております。この反応では、異性体混合物の六付加体に交じり、X線結晶構造解析により構造決定された単一の位置異性体を得られます。この6つの置換基が対称に導入された誘導体は、その緑色に加え、近赤外領域での吸収や低いLUMOが特徴的です。



ここで、フラーレン多付加体の構造決定を行うための、我々が実践する以下のルールを提案します。

1. 定性および定量分析の両方を行うことに加え、
2. 共結晶溶媒を考慮すること、
3. 一付加体や二付加体のような低付加数の異性体を単離し構造を確認しておくこと、
4. 合成法だけでなく、精製法についても再現性を確立すること、そして、
5. できれば質量分析を行い、構造に矛盾がないか確認することです。

Osaka Univ.

Our rules for Multi-Adduct Structural Analysis

- #1. Need both qualitative and quantitative (C,H: $\pm 1\%$) analyses
 $C_{60}(OH)_{44}?$ $C_{60}(OH)_{44}?$
- #2. Consider co-crystal solvent (secondary bound water)
 $C_{60}(OH)_{44} \cdot 8H_2O$
- #3. Confirm the addend by isolation of mono/bis-adduct
 $C_{60}(OH)_2$ $C_{60}(C_6H_4CH_3)_2$
- #4. Establish a reproducible synthesis and purification
Solvent amounts for purification, procedure order, times...
- #5. Try to obtain the mass spectrum and check the consistency

16

Osaka Univ.

Summary: Fullerene Multi-Adducts

Left: $C_{60}(p-Tol)_n$ ($n = 7-16$)
 Highly organic solvent-soluble >20 wt% (250 mg/mL)
 Photoresist, Hard mask, Polymer additive

Middle: C_{60}
 3 mg/mL in toluene
 Multi-adducts: estimated average structure, highly soluble materials

Right: $C_{60}(OH)_{36-44}$ ($m = 8-9$)
 Highly water-soluble up to 65 mg/mL
 CMP Slurry, Antioxidant, Antimicrobial

17

以上、本研究をまとめますと、我々のグループでは、フラーレンに多数の水酸基や芳香環を導入することに成功し、これらの多付加体が、それぞれ水や極性有機溶媒に高溶解することを見出しました。

これらの多付加体は、もはやフラーレンではなく、多数の置換基が放射状に伸びた新しい球状ナノ炭素材料として、すでに見いだされた様々な応用用途と共に、今後さらなる価値を創出していく所存です。

最後になりましたが、本研究を遂行し、フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会第八回大澤奨励賞（2011年度）を受賞するにあたり、扱いにくい混合物の研究に根気よく付き合ってくれた共同研究者の学生諸氏、惜しみないご協力を賜った大島巧教授、伊熊直彦助教、阪大職員の方々をはじめ、多大なるご尽力を賜った共同研究に関係した多くのの方々、学会関係者の皆様に厚く御礼申し上げます。

Osaka Univ.

Published Papers and Patents

<p>Synthesis of Fullereneol <i>Nano Res.</i> 2011, 4, 204-215. <i>Fuller, Nanotub. Carbon Nanostruct.</i> 2009, 17, 440-456. <i>ACS Nano</i> 2008, 2, 327-333.</p>	<p>Green Fullerene <i>J. Org. Chem.</i> 2010, 75, 4574. <i>J. Macromol. Sci. Part A</i> 2009, 46, 1176. <i>Org. Lett.</i> 2008, 10, 3335.</p>
<p>CMP Slurry <i>CIRP Arn - Manuf. Technol.</i> 2011, 60, 567-570. <i>CIRP Arn - Manuf. Technol.</i> 2009, 58, 495-498. <i>J. Jpn. Precis. Eng.</i> 2009, 75, 489-495.</p>	<p>Applied Patents JP2011-026156, JP2010-025303, JP2009-179615, JP2008-021554, JP2007-031090, JP2005-380036, JP2005-263163, JP2004-264664</p>
<p>Antioxidant Activity <i>J. Photoch. Photobiol. B</i> 2011, 102, 69-76. <i>Free Radic. Res.</i> 2010, 44, 1072-1081. <i>J. Jpn. Cosmetic Sci. Soc.</i> 2009, 33, 149-154. <i>Nanoscale Res. Lett.</i> 2008, 3, 237-241. <i>Biosci. Biotechnol. Biochem.</i> 2006, 70, 3088-3093.</p>	<p>Acknowledgement Prof. Takumi Oshima (Osaka Univ) Assist. Prof. Naohiko Ikuma (Osaka Univ) All Students and Staffs Collaborators: Prof. Y. Takaya, Dr. T. Hayashi, Prof. Y. Tsutsumi, Dr. Y. Yoshioka, Prof. S. Inui, Prof. T. Kozawa (Osaka Univ), Prof. I. Honma, Dr. S. Itoh (Tohoku Univ), Prof. N. Miwa, Dr. Y. Saitoh (Hiroshima Pref Univ), Prof. T. Shibata (Fukui Univ Tech), Dr. H. Moriwaki (Shinshu Univ), Prof. L. Y. Chiang (UMass), Mitsubishi Chemical, Frontier Carbon, VC60 BioResearch, Total, Flox, Nacalai Tesque, Shimadzu Corp.</p>
<p>Antimicrobial Activity <i>Biocontrol Sci.</i> 2009, 14, 69-72.</p>	
<p>Allergen Removal <i>Kagakuouchi</i> 2010, 7, 49-53</p>	

18