

Press Release

2023年5月15日

京都大学アイセムス (高等研究院 物質-細胞統合システム拠点)

フラーレンに迫る電子受容能をもつ 平坦な一次元 π 共役炭化水素の開発

【本研究のポイント】

- ・優れた電子受容体であるフラーレンが、多数の電子を受容しても分解しない性質をもつのは、球状構造によるものと信じられてきた。
- ・フラーレン C_{60} の一次元部分構造をもつ平坦な炭化水素分子を開発し、この分子が C_{60} に迫る電子受容性をもつことを実証した。
- ・開発した炭化水素分子が、最大で五角形の数と同数の電子を受容できることを実証し、フラーレンの電子受容性には五角形の部分構造が重要であることを明らかにした。

京都大学アイセムス 深澤愛子教授、同 早川雅大 元特任研究員 (現 京都大学理学研究科助教)、同工学研究科 砂山尚之 元大学院生、高木 周 大学院生、同工学部 松尾 優 学部生は、名古屋大学 ITbM 山口茂弘 教授、同理学研究科 田巻明日佳 元大学院生、京都大学工学研究科 関 修平 教授らと協力し、フラーレン C_{60} の一次元部分構造をもつ新たな有機材料の開発に成功しました。

フラーレンは多数の炭素原子からなる球状分子であり、優れた電子受容体として有機エレクトロニクス材料への応用が検討されてきました。フラーレンは他の多くの有機材料とは異なり、多くの電子を受け入れても分解しないという特徴を有していますが、この性質はフラーレン特有の球状構造に起因すると長らく考えられてきました。

本研究では、フラーレンの電子受容体としての特徴を実現するためには五角形の部分構造が重要であるとの考えのもと、フラーレン C_{60} と五角形の連結様式が同じ一次元状の有機分子「オリゴビインデニリデン」を設計し、その合成に成功しました。この分子は、五角形の炭素骨格が一次元状に連なった構造をもち、 C_{60} よりも対称性ははるかに低く、個々の炭素原子も平坦な構造をもつにもかかわらず、五角形の数と同数までの電子を受容できることがわかりました。この成果を通して、フラーレンの電子受容体としての性質の根本を支えているのは五角形の部分構造であることを明らかにしました。

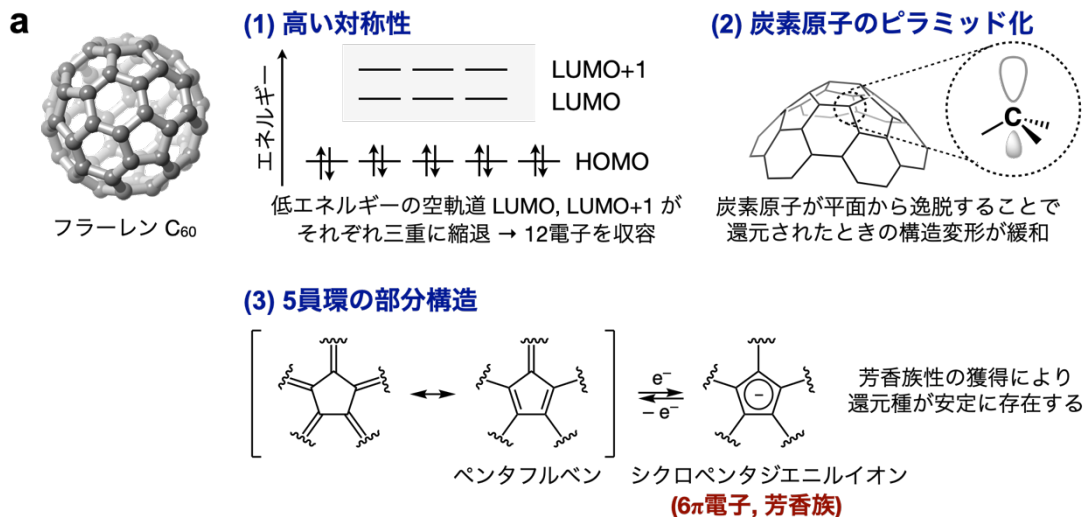
本研究で見出した分子設計手法は、炭化水素骨格のみで優れた電子受容性を実現できる新手法であることから、有機半導体や太陽電池、電池や触媒など、電子の輸送や授受がかかわる様々な機能性材料の開発につながることで期待されます。

本研究成果は、英国時間 2023 年 5 月 15 日 午前 10 時に英国科学誌 *Nature Communications* 誌でオンライン公開されました。

1. 背景

フラーレンは、黒鉛やダイヤモンド、カーボンナノチューブと並ぶ炭素の同素体でありながら、炭素原子が球状構造をなしている分子性の化合物です。代表格である C_{60} の発見以来、フラーレン類は様々な研究分野の科学者を魅了し続けてきました。ほかの分子性物質には類を見ない球状構造や、その対称性の高さ起因する特異な電子状態など、フラーレンの特徴は枚挙に暇がありませんが、中でも特筆すべき特徴は、フラーレンが**優れた電子受容体**^{※1} である点です。フラーレンは、炭化水素骨格からなる他の分子性物質とくらべて還元^{※2} されやすいことに加え、 n 型半導体として優れた性質をもつため、代表的な電子輸送材料の一つとして有機エレクトロニクス分野で盛んに研究されてきました。さらに、フラーレンは**多電子の還元を受けても安定に存在できる**という特徴があり、例えば C_{60} は溶液中では 6 電子、固体中では 12 電子までの還元が可能であることが報告されています。これほどの多電子還元に対しても安定な電子受容体は、少なくとも炭素骨格からなる分子性物質の中では存在しません。

フラーレンは、なぜこのように優れた電子受容性や多電子還元に対する堅牢性をもつのでしょうか。その理由として、これまでに主に以下の要因が提案されてきました。すなわち、「(1) フラーレンは球状構造起因して高い対称性を持ち、還元にかかわる空軌道が高度に縮退していること、(2) 球状構造をもつフラーレンの個々の炭素原子が、黒鉛やベンゼンにみられる平面状の炭素骨格と異なり、ピラミッド型の構造をもつこと、(3) フラーレンが五角形 (5 員環) の部分構造を持ち、還元されることで芳香族性を獲得すること」の 3 つです (図 1a)。ところが、この中で本当に必要最低限の要素は何であるのかは明らかではありませんでした。この謎に迫るためには、フラーレンの部分構造に相当する炭化水素 (※以下、"フラーレン断片分子") の研究が有効であるはずですが、これまでに知られているフラーレン断片分子の大半はボウル型の構造を有しています (図 1b)。これらの分子では、5 員環の部分構造を炭素骨格内部にもたせることで分子骨格に曲率が生じ、炭素原子まわりの構造のピラミッド化が起こるため、(2) と (3) を切り離して評価することができませんでした。



b これまでに報告されている C_{60} の断片分子の代表例

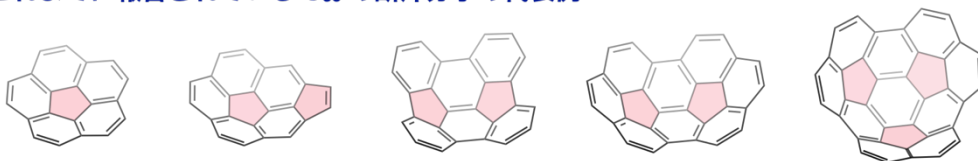


図 1 a. フラーレン C_{60} の多電子還元に対する安定性を説明する 3 つの説。b. これまでに報告されているフラーレン断片分子の例。

2. 研究内容と成果

研究チームは、フラレンの電子受容性をもたらす最小の構造要素を明らかにすることを目的に、新たなタイプのフラレン断片分子「オリゴビインデニリデン」を設計しました。フラレンの代表格である C_{60} の構造には 12 個の 5 員環が含まれますが、このうち 6 個は球の大円^{※3} を通って直鎖状に共役しています (図 2a 上)。この部分構造は、2 つの 5 員環が連結した構造であるビインデニリデン 3 つを環状に連結した構造であるとみなせることに注目しました。終端のない環状 π 共役オリゴマーは、分子の対称性や歪みの影響を除けば、同じ繰り返し単位からなる直鎖状 π 共役ポリマーと類似した性質をもちます。したがって、同じビインデニリデンを繰り返し単位とする鎖状分子を手にすることができれば、高い対称性や炭素原子のピラミッド構造の影響を排除した上で、5 員環の役割を解明できると期待されます (図 2a 下)。さらに、この分子では、ビインデニリデンの繰り返し数 n を変えることで、5 員環の数が受容可能な電子数に及ばず影響を帰納的に検証できるという利点もあります。このような考えのもと本研究では、繰り返し数 n が 1 から 3 までの分子の合成を達成し (図 2b)、その構造と性質の相関を明らかにしました。

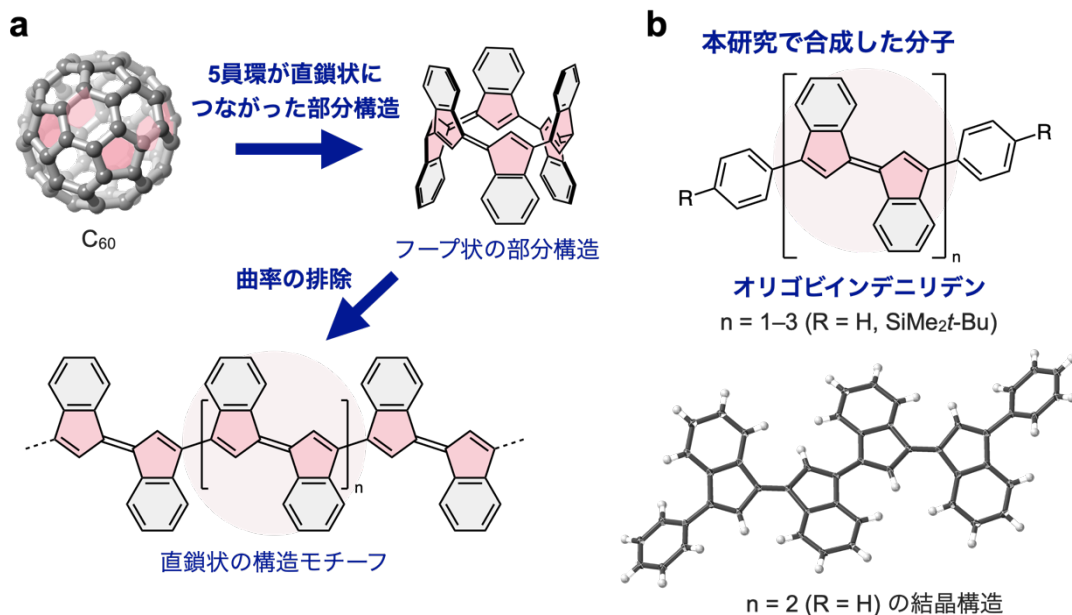


図 2 a. 本研究における分子設計のアイデア。b. 本研究チームが実際に合成に成功したオリゴビインデニリデンの分子構造。

合成したオリゴビインデニリデンのうち、 $n = 2$ の分子について大型放射光施設「SPring-8」^{※4} のビームライン (BL02B1) にて単結晶構造解析を行ったところ、 π 共役骨格を形成するすべての炭素原子は平面構造をもっており、 C_{60} や従来のボウル型断片分子の炭素原子とは異なり炭素原子のピラミッド化は起こっていないことが確認されました (図 2b 下)。また、電気化学測定により、オリゴビインデニリデンが低い LUMO 準位をもつことに加え、1 分子あたり主鎖の 5 員環の数と等しい個数までの電子を受け取っても分解しないことが確かめられました (図 3)。これらの結果により、フラレンの電子受容体としての性質の根本を支えているのは 5 員環の部分構造であることが明らかになりました。

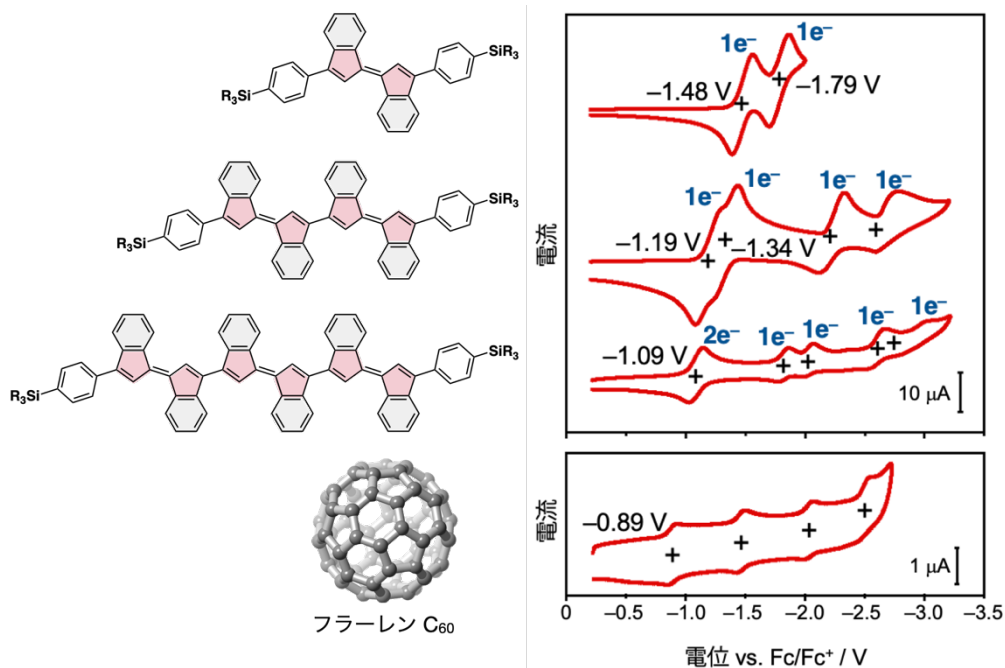


図3 鎖長が異なるオリゴビインデニリデンと C_{60} の THF 溶液中でのサイクリックボルタモグラムの比較 (スキャン速度: 0.1 V s^{-1} , 支持電解質: $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ (0.1 M), 電圧値はフェロセンの第一酸化電位を基準とする相対値)。オリゴビインデニリデンは、5員環の数と等しい数までの還元に対して安定性をもつ。

一方、オリゴビインデニリデンとフラレーンとの幾何構造の違いは、酸化還元挙動や光吸収特性に違いをもたらすことも明らかになりました。特に、紫外・可視・近赤外吸収分光法により、オリゴビインデニリデンが可視光領域全体をカバーする強い光吸収を示すことが明らかとなりました。フラレーン C_{60} の可視光領域での光吸収が極めて弱い事実とは対照的な結果であり、電子受容性と優れた光吸収特性を両立させる方法として期待できます。さらに、FP-TRMC 測定^{※5}により、鎖長の長いオリゴビインデニリデン ($n = 3$) が鎖内に沿って $0.06 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ という比較的大きな電子移動度を示すことが明らかとなり、電子輸送性をもつ分子ワイヤーとして有望であることも示唆されました。

フラレーンの美しい分子構造は科学者を魅了しつづけてきました。しかし、実際はその高い対称性や湾曲構造を取り除いても、5員環の部分構造を維持しておけば、フラレーンに匹敵する電子受容性や多電子還元に対する堅牢性を実現できることが明らかになりました。この発見は、炭化水素骨格だけで強力な電子受容体を設計するための指針としても役立つことが期待されます。

3. 今後の展開

本研究で見出した分子設計手法は、炭化水素骨格のみで優れた電子受容性を実現できる新手法であることから、有機半導体や太陽電池、電池や触媒など、電子の輸送や授受がかかわる様々な機能性材料の開発につながることを期待されます。

4. 用語解説

- ※1 電子受容体：他の物質から電子を受け取りやすい、すなわち還元されやすい化学物質。
- ※2 還元：電子を受け取ること。最低空軌道 (LUMO) のエネルギー準位が低い化合物ほど還元されやすい。
- ※3 大円：球面と、球の中心を通る平面とが交わる交線。地球上でいえば、赤道や経度線に相当する。
- ※4 大型放射光施設 SPring-8：兵庫県の播磨科学公園都市にある世界最高性能の放射光を生み出す理化学研究所の施設で、利用者支援等は高輝度光科学研究センター (JASRI) が行っている。SPring8 の名前は Super Photon ring-8 GeV (ギガ電子ボルト) に由来する。放射光とは、電子を光とほぼ等しい速度まで加速し、電磁石によって進行方向を曲げた時に発生する、指向性が高く強力な電磁波のこと。SPring-8 では、この放射光を用いて、ナノテクノロジーやバイオテクノロジー、産業利用まで幅広い研究が行われている。
- ※5 FP-TRMC 測定：FP-TRMC は Flash-Photolysis Time-Resolved Microwave Conductivity の略。光電荷分離過程をもちいて物質中に電荷キャリアを注入した上で、マイクロ波の誘電損失を測定することで、物質中の本質的な電荷移動度を定量する分析方法。

5. 研究プロジェクトについて

本研究は、日本学術振興会 (JSPS) 科学研究費助成事業の 基盤研究(B) (研究課題番号：21H01916)、基盤研究(A) (研究課題番号：18H03918)、学術変革領域研究 (A) 「高密度共役の科学：電子共役概念の変革と電子物性をつなぐ」 (研究課題番号：20H05864, 20H05862)、日本学術振興会 (JSPS) 特別研究員奨励費、および京都大学教育研究振興財団研究活動推進助成の支援を受けて行われました。

6. 論文タイトル・著者

“Flattened 1D fragments of fullerene C₆₀ that exhibit robustness toward multi-electron reduction”

(参考訳：多電子還元に対する堅牢性をもつ、フラーレン C₆₀ の平らな一次元フラグメント)

著者：Masahiro Hayakawa, Naoyuki Sunayama, Shu I. Takagi, Yu Matsuo, Asuka Tamaki, Shigehiro Yamaguchi, Shu Seki, Aiko Fukazawa
Nature Communications | DOI: 10.1038/s41467-023-38300-3