

機能性材料「フラロデンドロン」の フローマイクロ合成検討

Synthesis of Functional Materials
"Fullerodendron" with Microflow Systems

スペシャルティ事業部門
新事業創出室
Speciality Business Department,
New Business Creation Office

技術開発部門
技術企画室
Technical Development Division,
Technical Office



石田 則之
Noriyuki ISHIDA



室内 聖人
Masato MUROUCHI



高山 裕一
Yuichi TAKAYAMA



溝口 大剛
Daigou MIZOGUCHI

要 旨

サッカーボール形分子として知られるフラーレン(C₆₀)は、有機半導体材料・光電子変換素子および光触媒としての応用が期待されているナノマテリアルである。しかし、炭素材料特有の凝集力の高さから分散性・混和性が低く応用展開の妨げになっている。

近年、このような課題に対し、フラーレンへの修飾技術が盛んであり、特に岡山大学大学院 高口豊准教授らはフラロデンドロンの容易な合成技術を確立している¹⁾⁻³⁾。

本報では、高口らのフラロデンドロンの合成技術を用い、工業用大量生産を目的とし、フローマイクロ合成方法による反応時間の短縮化について検討した。

Abstract

Fullerene (C₆₀) is known as a ball-shaped molecule and nanomaterial which is expected to be applied in organic semiconductors, photovoltaic devices, and photocatalysts.

However the practical application of C₆₀ is difficult because of its very low dispersibility and miscibility arisen from the cohesive properties of carbon-based materials.

In this context, the functionalization of C₆₀ have been attracted many attention in the past two decades.

Recently, Yutaka Takaguchi, a professor of chemistry at Okayama University, and his colleagues established a facile synthesis of "Fullerodendron".

We found the efficient method (shorter reaction time and high efficiency of energy) using Microflow Systems to realize the industrial mass production of "Fullerodendron" by modifying the Takaguchi's method.

1. はじめに

近年、環境対応や安全面から太陽電池、有機EL部材そして水分解による水素発生等の研究開発が盛んである。そのキー材料の一つに、フラーレン(C₆₀)が挙げられる。フラーレンは、有機半導体材料・光電子変換素子および、光触媒として応用が期待されているナノマテリアルであるが、炭素材料特有の凝集力により分散性・混和性の低さが応用展開の妨げになっている。そのため、フラーレンを有機溶媒や水に可溶化するための化学修飾に関する研究例は多い^{4),5)}。

化学修飾の一つである図1に示すフラロデンドロン(Fullerodendron)は、フラーレン(Fullerene)とデンドロン(Dendron)の両者の特徴を有することから、次世代高機能性ナノマテリアルとして注目されている。ここで、デンドロンとは、光捕集機能や自己組織化能等の

機能性を有する樹木状多分岐構造化合物である。

フラロデンドロン合成手法に関しては多くの報告^{4),5)}があるが、中でも高口らは、酸や塩基の試薬を一切使用せず、混合のみで比較的高い収率でフラロデンドロンが得られており、分離・精製が容易な合成手法を確立している。換言すれば、工業用大量生産に最も適している合成手法であると考えられる。しかし、現状の合成手法では反応時間に多大な時間を要するために、工業用大量生産には課題が残っている。

本報は、高口らのフラロデンドロン合成手法に着目し、工業用大量生産を目的に反応時間短縮の可能性について検討した。

その結果、次世代合成手法の一つであるフローマイクロ合成装置を用い、反応時間短縮化の手法を確立したので報告する。

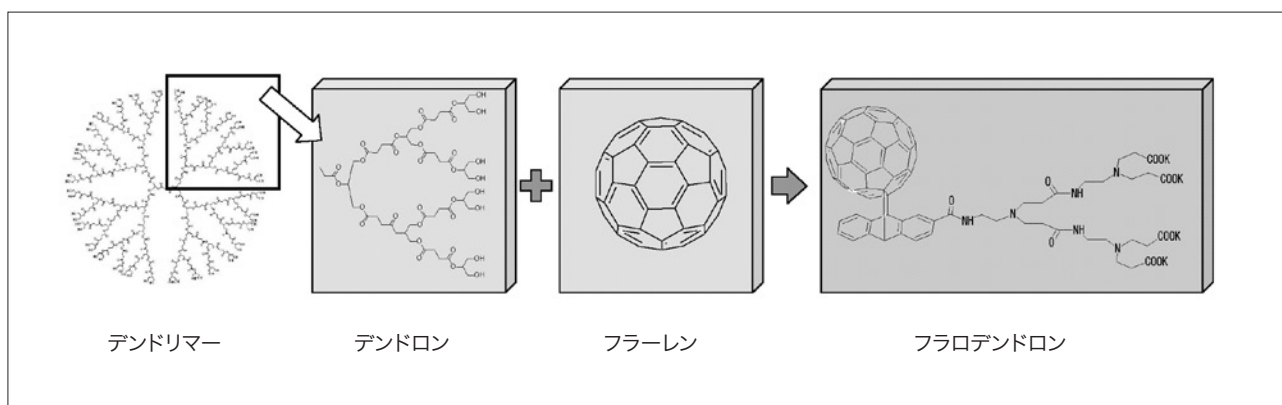


図1 フラロデンドロンとは

2. 実験

2.1 水溶性フラロデンドロンのフラスコ合成方法概要

高口らの合成方法の概要を図2に示す。出発原料である2-アントラセンカルボン酸**1**をナスフラスコへ入れクロロホルムおよびメタノール溶液とし、濃硫酸とともに窒素雰囲気下、45°Cで19時間攪拌し、2-アントラセンカルボン酸メチル**2**を得た(Fisherのエステル化反応)。

2のメタノール溶液とエチレンジアミンは、窒素雰

気下、45°Cで20時間攪拌することで、0.0世代ポリアミドアミンデンドロン[G0.0-(NH₂)]**3**を合成した。

そして、**3**のメタノール溶液とアクリル酸メチルを72時間、窒素雰囲気下45°Cで攪拌することで、0.5世代ポリアミドアミンデンドロン[G0.5-(COOMe)₂]**4**を得た。

さらに、**4**を再びエチレンジアミンと21時間、アクリル酸メチルと72時間反応させることで、1.5世代ポリアミドアミンデンドロン[G1.5-(COOMe)₄]**6**を合成した。

6はフラーレン(C₆₀)と1,2-ジクロロベンゼン中で、窒

素雰囲気下、45°Cで288時間攪拌することで、1.5世代フラロデンドロン(C₆₀[G1.5(COOMe)₄]) **7**を合成した(Diels-Alder反応)。

最後に、KOHと2時間反応させることで水溶性フラロデンドロン**8**を得た。

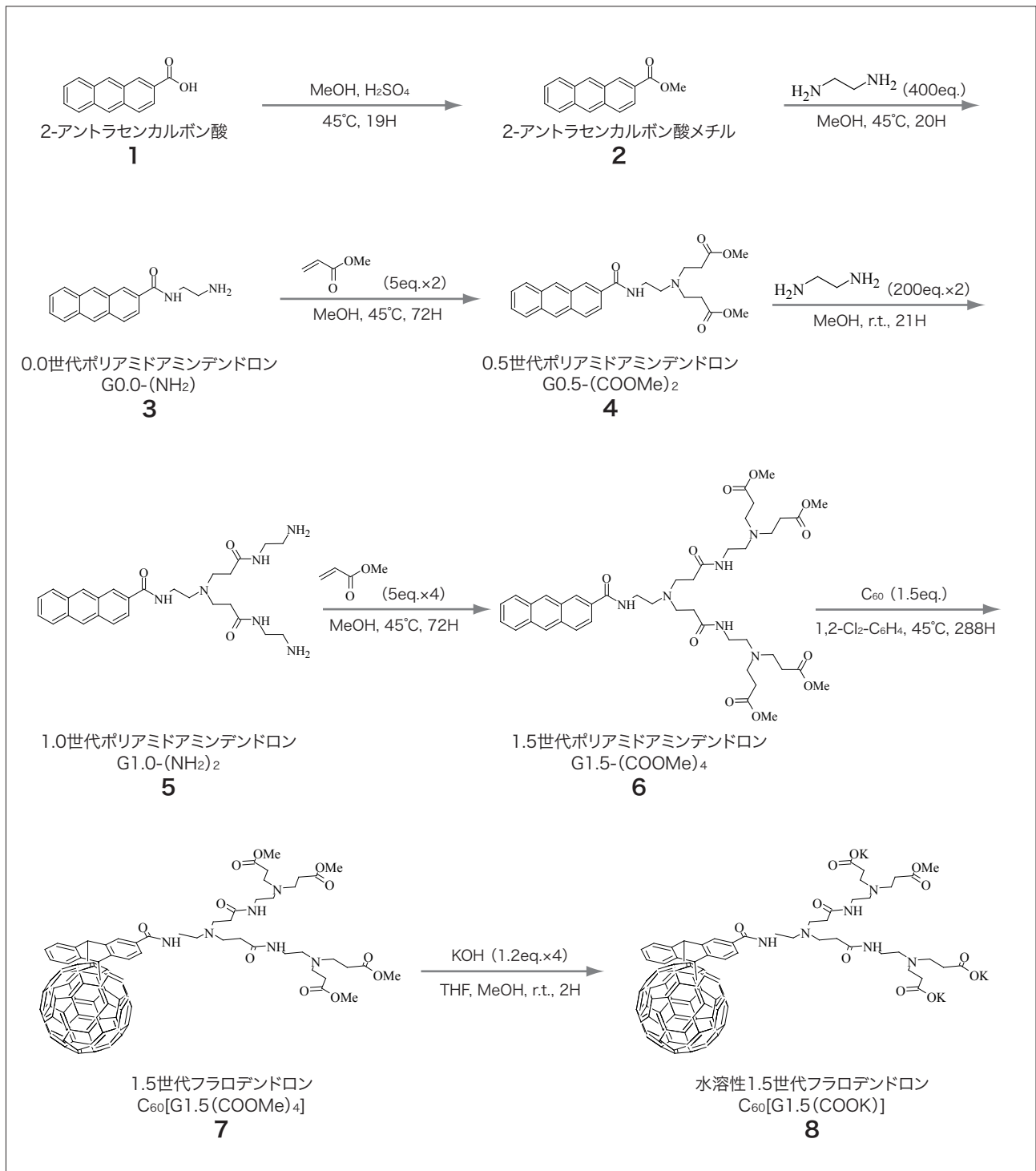


図2 水溶性フラロデンドロンのフラスコ合成フロー

2.2 反応時間短縮化検討

反応時間短縮を目的とし、フローマイクロ合成装置 KeyChem-L((株)ワイエムシー製)を用いて検討を行った。写真1に合成装置の外観を、図3に装置略図を示す。

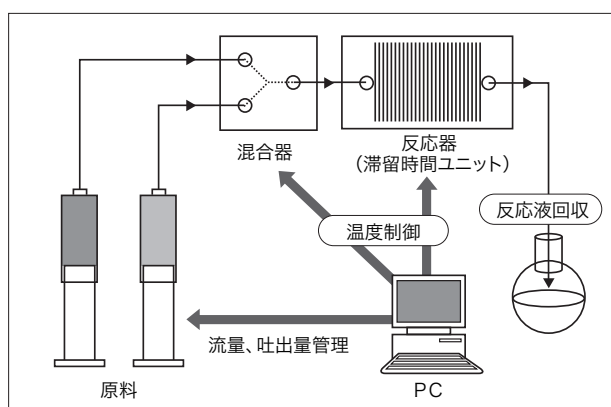


図3 フローマイクロ合成装置略図



写真1

フローマイクロ合成は、2つのシリンジに基質と付加物質をそれぞれセットした後、設定流速で順次送液する『2液混合法』と、すべての原料を事前に混合した1液で反応器に直接送り込む『1液混合法』を試みた。

シリンジから送られた試薬を混合器で混合し、反応器中(4.5ml)で反応を進行させた。混合するときの温度は混合器、そして反応温度は反応器で制御される。反応時間は混合液が反応器を通過する時間となり、シリンジから押し出される流速に依存する。

また、フローマイクロ合成は微細空間中の密閉系で行うため、窒素の使用は不要である。

2.3 測定

通常合成および、フローマイクロ合成とも得られた生成物の確認は、プロトン核磁気共鳴装置(1H NMR: 日本電子株式会社製AL300)を用い測定し(内部標準物質としてTMSを使用)構造決定を行った。

3. 結果と考察

3.1 フラスコ合成

フラスコ合成では、出発原料である2-アントラセンカルボン酸 **1** から1.5世代フラロデンドロン(C₆₀[G1.5(COOMe)₄]) **7**の合成は、全6段階反応で、総反応時間: 492時間(約20日間)、総収率は33%であった。

3.2 フローマイクロ合成

3.2.1 0.0世代ポリアミドアミンデンドロン [G0.0-(NH₂)] **3**の合成検討

2-アントラセンカルボン酸メチル **2**をメタノール溶液に溶解し、エチレンジアミンとの付加反応を試みた。しかし、**2**はメタノールに難溶であり、結晶がフローマイクロ装置の微細な管(直径約0.3mm)を閉塞するため、溶媒変更が必要となった。

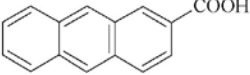
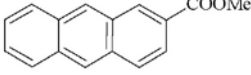
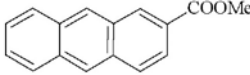
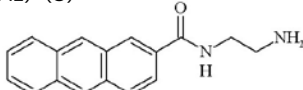
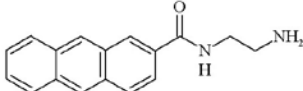
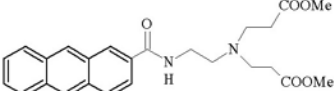
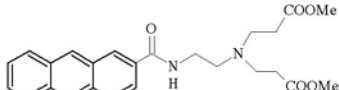
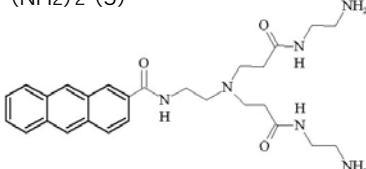
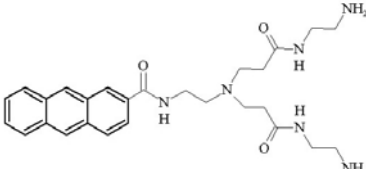
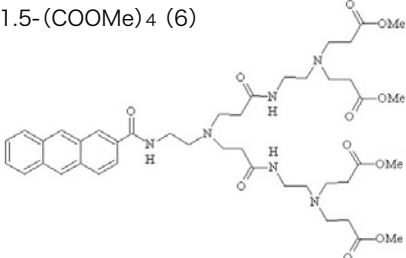
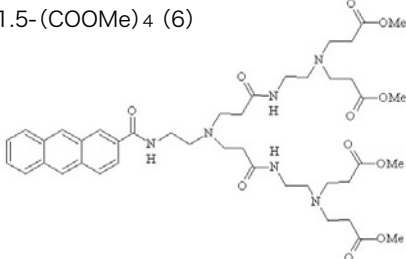
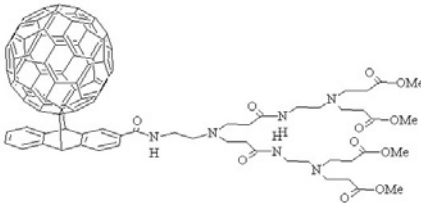
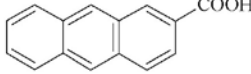
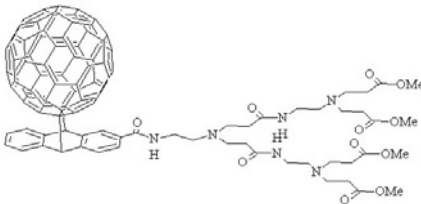
2の可溶性溶媒であるクロロホルムやメタノールとクロロホルムの混合溶媒では、系の閉塞は解消されたが目的生成物を得ることはできなかった。これは、用いた有機溶媒の極性が反応阻害したものと推測される。従って、本反応系ではフローマイクロ合成を適用することは困難と判断した。

3.2.2 0.5世代ポリアミドアミンデンドロン [G0.5-(COOMe)₂] **4**の合成検討

フラスコ合成で得たG0.0-(NH₂) **3**を出発原料とし、フローマイクロ合成を用いてアクリル酸メチルの付加反応条件検討を行った。

当量数、混合器形状、混合温度、反応温度、流速等様々な条件の検討を行った結果、最適反応条件を見出すことができた。

表1 フラスコ合成法による1.5世代フラロデンドロンの反応時間および収率

出発原料	目的生成物	反応時間	収率
2-Anthracencarboxylic acid (1) 	2-Anthracen methyl carboxylate (2) 	19H	98%
2-Anthracen methyl carboxylate (2) 	G0.0-(NH ₂) (3) 	20H	99%
G0.0-(NH ₂) (3) 	G0.5-(COOMe) ₂ (4) 	72H	82%
G0.5-(COOMe) ₂ (4) 	G1.0-(NH ₂) ₂ (5) 	21H	74%
G1.0-(NH ₂) ₂ (5) 	G1.5-(COOMe) ₄ (6) 	72H	83%
G1.5-(COOMe) ₄ (6) 	C ₆₀ (G1.5-COOMe) ₄ (7) 	288H	68%
2-Anthracencarboxylic acid (1) 	C ₆₀ (G1.5-COOMe) ₄ (7) 	total 492H	total 33%

基質とアクリル酸メチルの混合方法(混合器の形状、速度、温度)において、従来のフローマイクロ合成方法とは異なる手法を見い出した。

従来は、基質とアクリル酸メチルの2液を混合器で混合する2液混合法が一般的である。本反応では基質 G0.0-(NH₂) **3** をメタノールに溶解し、アクリル酸メチルとともに事前に混合し、55°Cに加熱した反応器に流通する1液混合法を試みた。

その結果、目的生成物を容易に得ることができ、反応時間をフラスコ合成の72時間から3時間に短縮することができ、収率は89%であった。

さらに、1液混合法にすることで装置自体の簡便化、操作の取り扱いやすさ、反応の清掃の容易さ等、多くの工業的に有用な装置構成条件も構築することができた。

3.2.3 1.0世代ポリアミドアミンデンドロン [G1.0-(NH₂)₂] **5**の合成検討

0.5世代ポリアミドアミンデンドロン G0.5-(COOMe)₂ **4** は、デンドロン鎖(世代)が伸びることによってメタノールに可溶となった。

同様に反応条件の検討を行った結果、アクリル酸メチル付加反応の様に、基質 **4** をメタノールに溶解し、エチレンジアミンとの混合溶液として調製した1液混合法で最も良好な結果を得た。フラスコ合成では21時間であった反応時間が、3時間に反応時間を短縮することができ、収率は定量的であった。

3.2.4 1.5世代ポリアミドアミンデンドロン [G1.5-(COOMe)₄] **6**の合成検討

3.2.2で述べた反応条件を適用した結果、ピーカー反応では72時間要した反応が、わずか3時間、収率78%で1.5世代ポリアミドアミンデンドロン[G1.5-(COOMe)₄] **6** を合成することができた。

この反応は基質とアクリル酸メチル、溶媒としてのメタノールのみを用いるので、精製および反応液中のメタノールや過剰なアクリル酸メチルの回収・再利用が容易で、工業的に非常に有用な反応条件である。

3.2.5 1.5世代フラロデンドロン (C₆₀[G1.5(COOMe)₄] **7**)の合成検討

6とフラレーン(C₆₀)とのDiels-Alder反応について、フローマイクロ合成の適用検討を行った。

フラレーンは有機溶剤に難溶で凝集傾向が高いため、溶剤の選択や使用量によってはフローマイクロ合成装置の微細な管内を閉塞する。

そこで、1,2-ジクロロベンゼン(*o*-ジクロロベンゼン)を用い、極力少ない溶剂量でフラレーンを溶解し、デンドロンとフラレーンの反応条件検討を行った。

その結果、反応時間がフラスコ合成では12日間かかっていたものが、15時間で目的生成物である1.5世代フラロデンドロン(C₆₀[G1.5(COOMe)₄] **7**)を、収率29%で得ることができた。

4. まとめ

図4にフローマイクロ合成方法の反応条件および収率を示す。

機能性材料フラロデンドロンの合成は、従来のフラスコ合成では492時間を費やしていたが、フローマイクロ合成方法によって反応時間を69時間に短縮することができ、約86%の反応時間削減が可能となった。しかし、総収率はフラスコ反応33%であるのに対し、フローマイクロ合成では約20%であり、さらなる反応条件の探索は必要である。

この次世代材料フラロデンドロンの合成時間短縮は、ファインケミカル材料を工業的に生産する基盤技術を構築することができた。

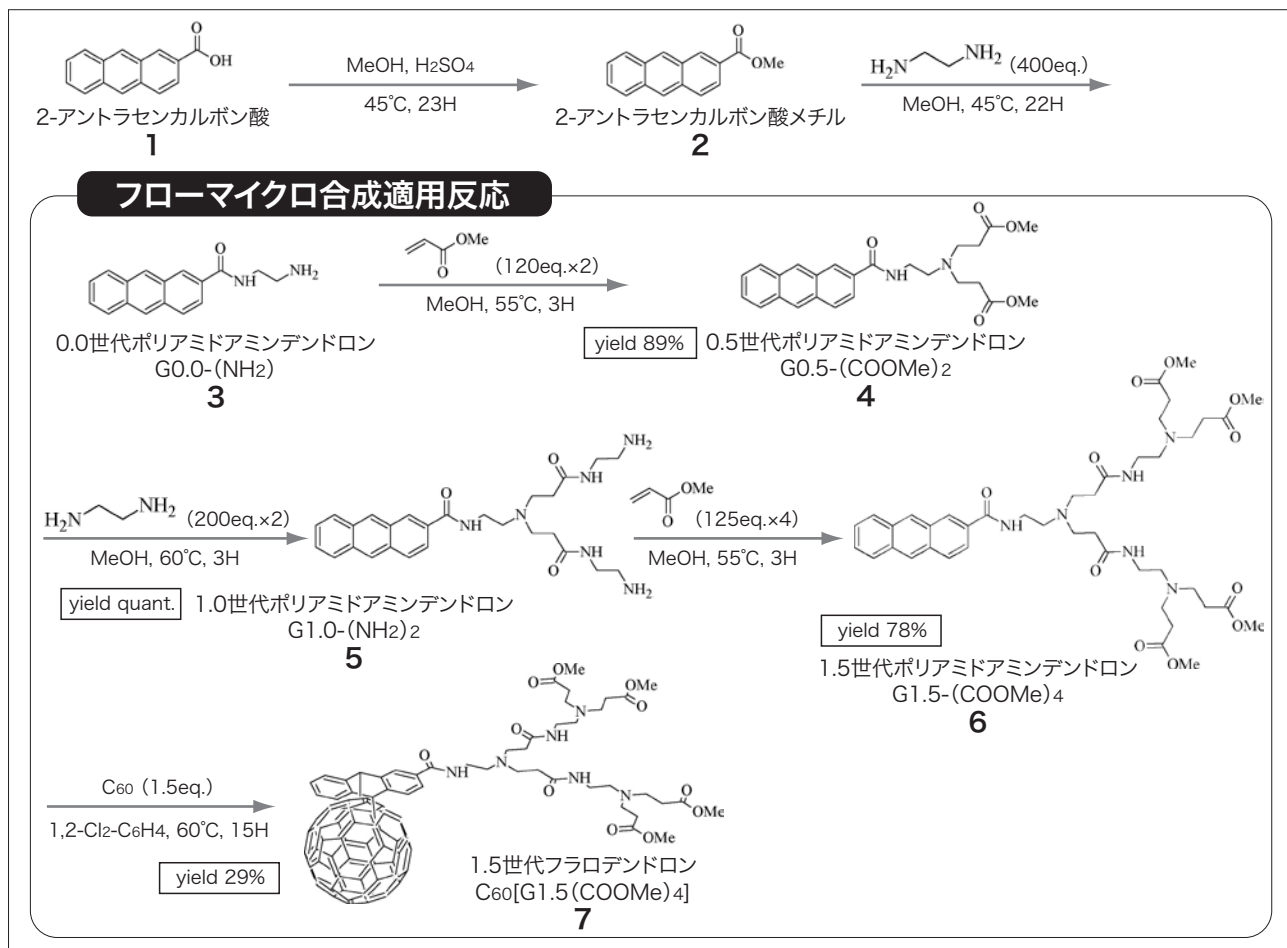


図4 フラロデンドロンのフローマイクロ合成フロー

5. 謝辞

本研究を行うにあたり、岡山大学大学院 環境生命科学研究科 有機機能材料学講座 高口准教授ならびに田嶋講師のご指導をはじめ、研究室の方々の多大なご協力に対しまして深く感謝いたします。

参考文献

- (1) Takaguchi, Y.; Tajima, T.; Ohta, K.; Motoyoshiya, J.; Aoyama, H.; Wakahara, T.; Akasaka, T.; Fujituka, M.; Ito, O., *Angew. Chem., Int. Ed.* 2002, 41, 817.
- (2) Takaguchi, Y.; Sako, Y.; Yanagimoto, Y.; Tuboi, S.; Motoyoshiya, J.; Aoyama, H.; Wakahara, T.; Akasaka, T., *Tetrahedron Lett.* 2003, 44, 5777.
- (3) 特許第4004976号「フラーレン誘導体」
- (4) 高口豊, 現代化学(株式会社東京化学同人), 381, pp54-60 (2002)
- (5) 高口豊, 機能材料(株式会社シーエムシー出版), 24, pp14-22 (2004)