



研究ノート

# C<sub>60</sub> の誘導化及び機能化

今堀 博\*

## Derivatization and Functionalization of C<sub>60</sub>

**Key Words** : fullerene, derivatization, functionalization

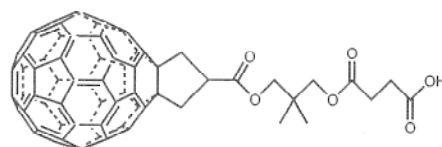
### 1. はじめに

1985年に発見され、1990年に大量合成が可能となったC<sub>60</sub>は超電導性や抗エイズ活性等の話題を提供し、フラーレンの科学の中心となってきた<sup>1,2)</sup>。その中でもC<sub>60</sub>の化学修飾は機能性材料開発の鍵を握ると見られることから、多数の反応が試みられてきたが、反応様式は出尽くした感がある。ここではこれらの反応を用いてどのようなC<sub>60</sub>の機能化が試みられているかを筆者の成果も含めて報告したい。

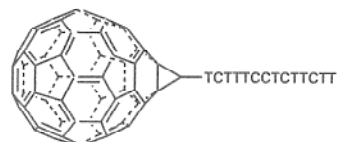
### 2. 生理活性

C<sub>60</sub>は水に溶解しないため、生理活性を呈示させるためには水溶性に誘導する必要がある。水溶性C<sub>60</sub>誘導体(1)は光照射により酸素存在下に一重項酸素を発生し、グアニン塩基部分でDNAを切断することがわかった<sup>3)</sup>。さらに選択性を上げるためにカルボン酸の代わりにDNAと相補的なオリゴヌクレオチドが導入された水溶性C<sub>60</sub>誘導体(2)が合成され、分子設計通り特定のDNA配列を切断することがわかっ

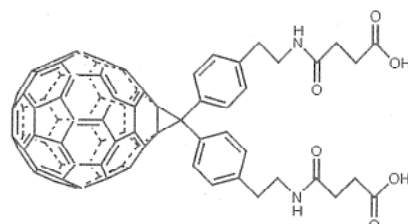
た<sup>4)</sup>。HIVプロテアーゼの活性部位に結合するようにデザインされた水溶性C<sub>60</sub>誘導体(3)は酵素活性阻害を示した<sup>5)</sup>。その他にもアミノ酸<sup>6)</sup>や糖<sup>7)</sup>を結合した水溶性C<sub>60</sub>誘導体が多数報告されている。



1



2



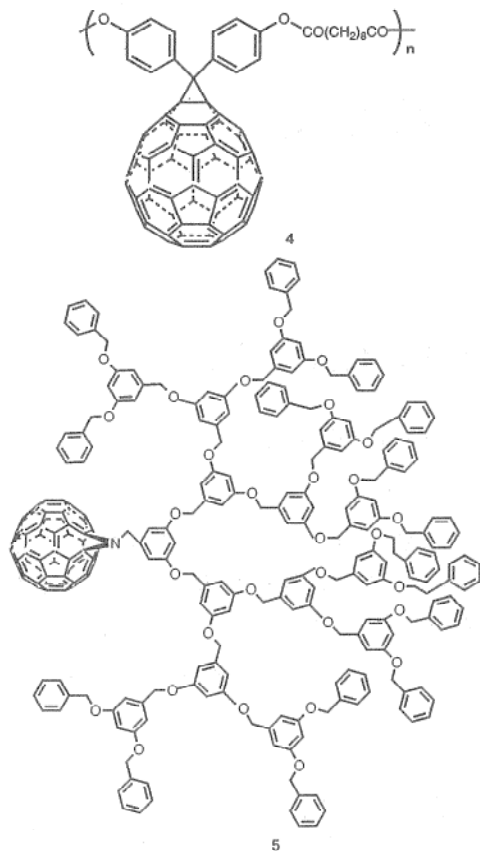
3

### 3. 高分子化

フラーレンの特徴を活かすためにC<sub>60</sub>を高分子鎖の一部として取り込む試みがなされている。セバコイルクロリドとC<sub>60</sub>ビスフェノールから得られたポリエステル(4)は有機溶媒に可溶であり、高分子中でC<sub>60</sub>の性質を保持していることが確認された<sup>8)</sup>。C<sub>60</sub>へのアジド誘導体のシクロ付加反応を利用して dendrimer (5) も合成されている<sup>9)</sup>。他にもC<sub>60</sub>を構成単位とした

\* Hiroshi IMAHORI  
1961年8月4日生  
京都大学大学院理学研究科博士課程修了  
現在、大阪大学産業科学研究所・機能分子科学研究部門・有機物性化学研究分野、助手、理学博士、有機化学  
TEL 06-879-8477  
FAX 06-879-8479  
E-Mail imahori@sanken.osaka-u.ac.jp

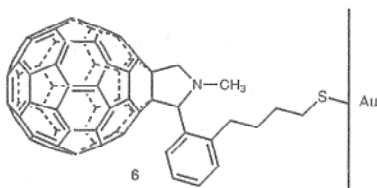




オリゴマー化<sup>10)</sup>が進められているが、生成物の溶解性の低さから困難を極めているようである。

#### 4. 単分子膜化

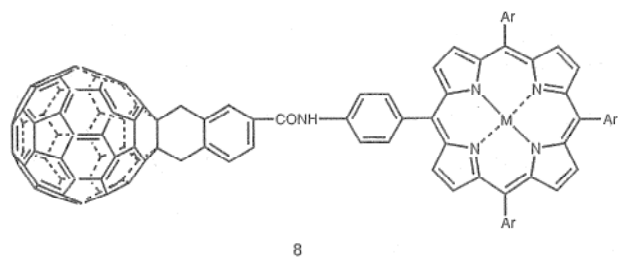
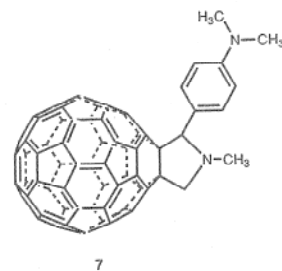
フラーレンの特異な構造や性質を引き出そうとした表面改質の例が報告されている。MerkinらはIn-Sn酸化物表面<sup>11)</sup>や金表面<sup>12)</sup>に自己集合単分子膜化したアミンを用いることにより、C<sub>60</sub>にアミノ基を反応させC<sub>60</sub>を単分子膜化するのに成功した(6)。Smithらも同様に石英やGe-Si多重相担体上にピリジル基を末端を持つアルキルシロキサンを集合させ、オスミウムC<sub>60</sub>錯体を単分子膜化している<sup>13)</sup>。



#### 5. 光材料

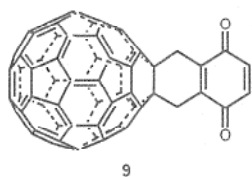
C<sub>60</sub>と共役高分子や電子供与体との光励起電

子移動が明らかにされ、フラーレンの光材料への応用が期待されている。これらの観点からC<sub>60</sub>と電子供与体を共有結合で連結した化合物が最近数例報告された。VerhoevenらはC<sub>60</sub>とジメチルアニリンを連結した化合物(7)を合成し、C<sub>60</sub>の励起一重項からジメチルアニリンへ分子内電子移動が起こることを明らかにした<sup>14)</sup>。筆者<sup>15)</sup>とGust<sup>16)</sup>らはポルフィリンにC<sub>60</sub>を連結した化合物を独立に報告した。筆者らの化合物(8)において亜鉛ポルフィリンの励起一重項からC<sub>60</sub>へ分子内電子移動が起こることがピコ秒過渡吸収スペクトル法により観測された。一方Gustらの化合物では亜鉛ポルフィリンの励起一重項からC<sub>60</sub>へ一重項エネルギー移動及びそれに続くポルフィリンからC<sub>60</sub>の励起一重項への分子内電子移動が時間分解蛍光スペクトル法により明らかにされた。他にC<sub>60</sub>に電子供与体としてジメトキシベンゼン<sup>17)</sup>、銅錯体<sup>18)</sup>、フタロシアニン<sup>19)</sup>、ルテニウム錯体<sup>20)</sup>を連結した例が知られているが、いずれも詳細な光物性の報告はない。

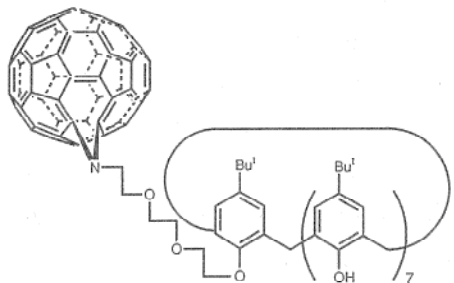


#### 6. 機能分子の付加

C<sub>60</sub>が電子が受け取りやすいことに注目して、キノン(9)<sup>21)</sup>、フェロセン<sup>22)</sup>、コバルト錯体<sup>23)</sup>をC<sub>60</sub>に連結した化合物が合成されている。これらは新しい触媒としても期待される。またホスト・ゲストの化学と関連してクラウンエーテ



9



10

ル<sup>24)</sup>やカリックスアレーン(10)<sup>25)</sup>を連結した化合物も報告されている。

### 7. 終わりに

紙面の都合で割愛したが、C<sub>60</sub>の多機能化を目指して二つ以上の部位を選択的に修飾する試み<sup>26)</sup>や金属内包フラーレンの特異な反応性を利用した新しい化学修飾の試み<sup>27)</sup>もなされている。今までのところ実用化に到っているものはないが、フラーレンの化学変換は無限の可能性を持っていることから、この過程で思いがけない発見・新物質が見出されることが期待される。これが新たな機能性フラーレン開発の契機となり、応用化への道が開けていくに違いないだろう。

### 参考文献

- 1) A. Hirsch, "The Chemistry of the Fullerenes", Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1994).
- 2) "Fullerenes", ed by K. M. Kadish and R. S. Ruoff, The Electrochemical Society, New Jersey (1994).
- 3) H. Tokuyama, S. Yamago, E. Nakamura, T. Shiraki, and Y. Sugiura, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 7818 (1993).
- 4) A. S. Boutorine, H. Tokuyama, M. Takasugi, H. Isobe, E. Nakamura, and C. Helene, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **33**, 2462 (1994).
- 5) S. H. Friedman, D. L. DeCamp, R. P. Sijbesma, G. Srdanov, F. Wudl, and G. L. Kenyon, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 6506 (1993).
- 6) L. Isaacs and F. Diederich, *Helv. Chim. Acta*, **76**, 2454 (1993).
- 7) A. Vasella, P. Uhlmann, C. A. A. Waldraff, F. Diederich, and C. Thilgen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **31**, 1388 (1992).
- 8) S. Shi, K. C. Khemani, Q. Li, and F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10656 (1992).
- 9) C. J. Hawker, K. L. Wooley, and J. M. J. Frechet, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 925 (1994).
- 10) H. L. Anderson, R. Faust, Y. Rubin, and F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **33**, 1366 (1994).
- 11) K. Chen, W. B. Caldwell, and C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 1193 (1993).
- 12) X. Shi, W. B. Caldwell, K. Chen, and C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 11598 (1994).
- 13) J. A. Chupa, S. Xu, R. F. Fischetti, R. M. Strongin, J. P. McCauley, Jr., A. B. Smith, III, J. K. Blasie, L. J. Peticolas, and J. C. Bean, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 4383 (1993).
- 14) R. M. Williams, J. M. Zwier, and J. W. Verhoeven, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 4093 (1995).
- 15) H. Imahori, K. Hagiwara, T. Akiyama, S. Taniguchi, T. Okada, and Y. Sakata, *Chem. Lett.*, 265 (1995).
- 16) P. A. Liddell, J. P. Sumida, A. N. Macpherson, L. Noss, G. R. Seely, K. N. Clark, A. L. Moore, T. A. Moore, and D. Gust, *Photochem. Photobiol.*, **60**, 537 (1994).
- 17) S. I. Khan, A. M. Oliver, M. N. Padon-Row, and Y. Rubin, *J. Am.*

- Chem. Soc.*, 115, 4919 (1993).
- 18) F. Diederich, C. D. -Buchecker, J. -F. Nierengarten, and J. -P. Sauvage, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 781 (1995).
- 19) T. G. Linssen, K. Durr, M. Hanack, and A. Hirsch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 103 (1995).
- 20) M. Maggini, A. Dono, G. Scorrano, and M. Prato, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 845 (1995).
- 21) M. Iyoda, F. Sultana, S. Sasaki, and M. Yoshida, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1929 (1994).
- 22) M. Maggini, G. Scorrano, and M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 9798 (1993).
- 23) M. Iyoda, F. Sultana, S. Sasaki, and H. Butenschon, *Tetrahedron Lett.*, 36, 579 (1995).
- 24) F. Diederich, U. Jonas, V. Gramlich, A. Herrmann, H. Ringsdorf, and C. Thilgen, *Helv. Chem. Acta*, 76, 2445 (1993).
- 25) M. Takeshita, T. Suzuki, and S. Shinkai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2587 (1994).
- 26) A. Hirsch, I. Lamparth, and H. R. Karfunkel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 33, 437 (1994); L. Issacs, R. F. Haldimann, and F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 33, 2339 (1994).
- 27) T. Akasaka, T. Kato, K. Kobayashi, S. Nagase, K. Yamamoto, H. Funasaka, and T. Takahashi, *Nature*, 347, 600 (1995).

