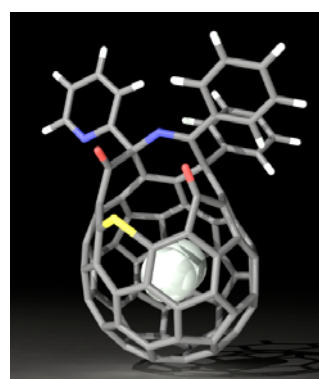


ディビジョン番号	6
ディビジョン名	有機化学

大項目	13. 有機化合物の構造と物性
中項目	13-3. 共役パイ電子系
小項目	13-3-1. フラーレン誘導体

#### 概要（200字以内）

光励起される電子供与体などをフラーレンに結合させて得られる光電変換機能は、太陽電池として応用される。また極性基による構造修飾は生理活性の利用に結びつく。フラーレンへの多重付加反応は液晶性の発現に加えて、金属錯体や発光材料としての応用面も期待される。開口フラーレンは小原子・分子のナノコンテナとなる他、分子手術法により新しい内包フラーレンの合成が可能となる。



#### 現状と最前線

##### 1. フラーレンの機能化

（以下、バックミンスターフラーレン（ $C_{60}$ ）をフラーレンと略称する。）

ポルフィリンや TTF などの電子供与体あるいはオリゴチオフェンのような電子供与性の分子ワイヤーとフラーレンとを連結させることにより、光励起により長寿命の電荷分離状態が達成されている。これは光電変換素子としてのフラーレンの応用の可能性を如実に示す結果であり、事実、太陽電池への応用が検討されつつある。

フラーレンを、エステルやカルボン酸残基をもつアルキル基などで構造修飾して水溶性にしたたり、オリゴヌクレオチドとの複合体として二重鎖 DNA に作用させた後、可視光照射で一重項に励起させた共存酸素により DNA の特定部位を切断する手法が、癌の治療法として検討されている。このような水溶性フラーレンは、HIV プロテアーゼの酵素活性を阻害する効果も有しており、その他、遺伝子治療薬としても臨床試験に向けて開発が進んでいる。

##### 2. フラーレンの多重付加体

フラーレンに対する位置選択的な五重付加により、種々の機能性部位をもつ誘導体が合成されている。長鎖アルキル部位をもつフェニル基が五重に付加したものはバドミントンの羽根

「シャトルコック」が重なった形状の液晶性を示す。また五重付加により孤立したシクロペンタジエン環はフェロセン状の金属錯体を形成する。

### 3. フラーレンの超分子化

フルーレンは、サンドイッチ型のポルフィリン二量体または、カリクサレンやコラニユレンなどを先端にもつピンセット型分子などによって、超分子的相互作用により錯体を形成する。特にポルフィリン二量体とフルーレン二量体との錯体においては、フルーレン二量体が温度および溶媒特性で制御できる振動子としての挙動を示す。

### 4. 開口フルーレン

フルーレンに開口部を設ける化学反応が見出され、特に開口部のサイズを制御することによって、内部に異なる小原子あるいは分子を導入することが可能となった。例えば 13 員環の開口部をもつ誘導体は水素分子 1 個を吸蔵するのに適しており、温度と圧力によって水素の吸蔵を制御できるナノコンテナーとしての性質をもつ。

さらに、水素を吸蔵（内包）したまま化学反応を用いて開口部を閉鎖することによって、いわゆる「分子手術」の手法で水素内包フルーレンが初めて合成されている。この手法は他の小原子、分子、例えばヘリウム、重水素などの内包にも応用されており、これらのゲスト種の単体としての諸性質が明らかにされつつある。

## 将来予測と方向性

### ・ 5 年後までに解決・実現が望まれる課題

1. フルーレンの光電変換機能の太陽電池としての応用面の実現と、それに際しての加工性などの諸問題の解決。

2. 多重付加体などを用いての発光素子としての応用面の開発。

### ・ 10 年後までに解決・実現が望まれる課題

3. フルーレン誘導体の癌治療薬、遺伝子治療薬などとしての実用化。

4. 分子手術法を用いた、金属内包フルーレンの大量合成と、その分子エレクトロニクス材料としての応用面の開発。

## キーワード

ポルフィリン、光電変換素子、液晶、超分子、分子手術

(執筆者： 小松紘一 )