

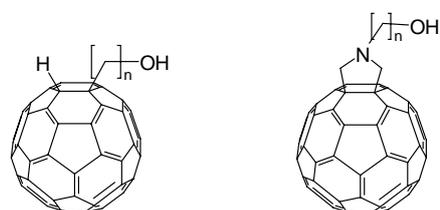
2P066

## 新奇な両親媒性化合物の合成を目指した硫酸化フラーレンの合成

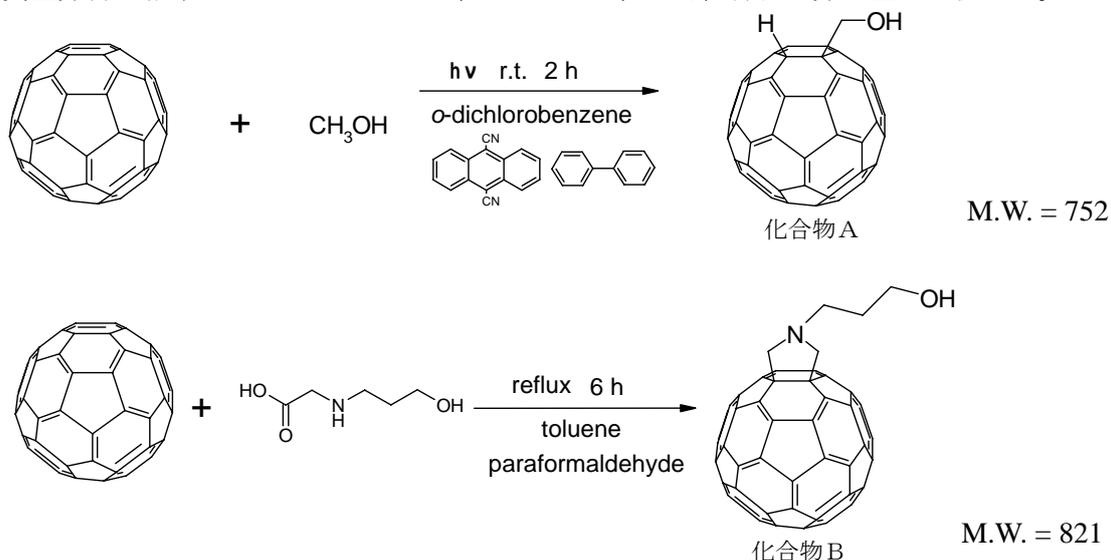
(愛知教育大) ○伊田智洋, 岩塚健司, 三浦浩治, 中野博文, 日野和之

【序】フラーレンは球状骨格を有する直径約 10 Å の炭素クラスターである。その構造に由来する光学的、電子的、そして化学的に特異な性質に興味をもたれている。しかしながら、フラーレンは分散相互作用によりランダムな集合体を形成するため、その特異な性質の発現が制限される。フラーレンの機能を効果的に発現させるため、これまでにフラーレンを化学修飾し、官能基によって集合構造を制御する試みがなされてきた。我々はフラーレンの極めて高い疎水性に着目し、親水基をフラーレンに導入することで界面活性効果をもつ両親媒性フラーレン誘導体を合成し、LB法によってフラーレン誘導体の配向性薄膜を作製することを着想した。親水基としては、親水性が高く、これまでに研究例の少ない硫酸基を選択した。

硫酸基を導入する方法として、ヒドロキシ基を硫酸化する方法を選択した。特に本研究では、温和な条件下でヒドロキシ基を硫酸基に置換する方法として有用である三酸化硫黄錯体による硫酸化を検討した。前駆体であるヒドロキシフラーレン誘導体については、構造の対称性やアルキル鎖の長さが膜形成に与える影響を調査するために図のような化合物を設計した。



【実験】構造が非対称的な系として、フラーレンとメタノールの光化学反応によって 1,2-dihydro-1-hydroxymethylfullerene(化合物A)を合成した。DMF 中で化合物Aに三酸化硫黄トリエチルアミン錯体を作用させ、ヒドロキシ基の硫酸化を試みたところ、分解生成物としてフラーレンが得られた。一方、より強力な硫酸化試薬であるクロロスルホン酸を化合物Aに作用させたところ、DMF に溶解する生成物Xを与えた。構造が対称的な系として、Pr A to 反応によって N-(1-hydroxypropyl)fulleropyrrolidine(化合物B)を合成した。ピリジン中で化合物Bに三酸化硫黄トリエチルアミン錯体を作用させたところ、難溶性の沈殿Yが得られた。化合物Aおよび化合物Bは、質量分析の結果それぞれ M.W. = 752、821 であり、目的化合物の分子量に一致した。



**【結果と考察】** 三酸化硫黄による化合物Aの反応では分解生成物としてフラレーンを与えたが、DMFやピリジンなど、N原子上に非共有電子対をもつ溶媒中に化合物Aを加えた場合にも同様の結果が得られた。これは、N原子上の非共有電子対が化合物Aのプロトンを引き抜き、フラレーンへと分解しているためと考えられる。三酸化硫黄錯体を用いたヒドロキシ基の硫酸化反応は一般にDMFやピリジン中で行われるため、化合物Aのようにフラレーンに直接プロトンが結合した化合物の硫酸化には適さないことがわかった。クロロスルホン酸による反応で得られた化合物Xについては、単離・精製が不十分であり、質量分析もイオン化条件が最適化できておらず、詳細な構造は不明である。一方、フラレーンをクロロスルホン酸と反応させたところ、トルエンやメタノールに溶解する反応生成物が得られた。質量分析の結果、この化合物はヒドロキシ基がフラレーンに直接、複数個付加した化合物であると考えられる。このことはクロロスルホン酸がフラレーン骨格に対して直接反応することを示しており、クロロスルホン酸と化合物Aの生成物Xが目的の化合物ではない可能性がある。しかしながら、反応の当量やスケールを調整することで、目的化合物を得ることができると考えられるので、今後その条件を検討する必要がある。

三酸化硫黄錯体による化合物Bの反応では、化合物Aの場合のように分解生成物としてフラレーンを与えることは無かったが、トルエン、クロロベンゼン、*o*-ジクロロベンゼン、THF、ヘキサン、メタノール、エタノール、アセトン、DMF、ピリジン、クロロホルム、ジクロロメタンいずれの溶媒にも溶解しない難溶性の沈殿Yを与えた。フラレーンの自己集合性の高さから、フラレーン自身も難溶性の沈殿を形成するので、この難溶性の沈殿Yが化合物Bの集合体であるか、あるいは反応生成物であるかは判断がつかない。いずれの難溶性成分も今後、IR吸収を測定、比較することで成分の特定を進める予定である。

