

アルコキシフラーレンの選択的合成†

(東邦大院理¹, Bruker AXS²) 内山幸也¹, 森山広思^{*1}, 与座健治²

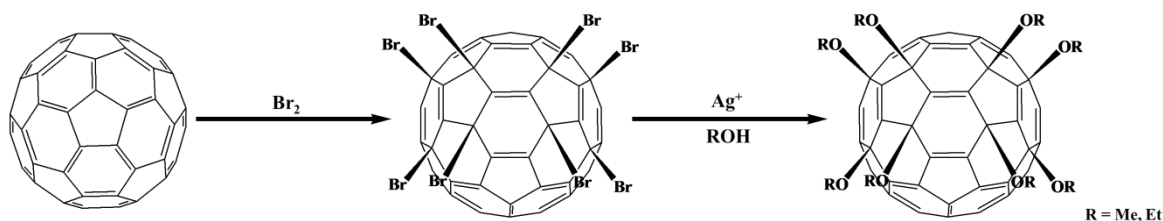
Selective synthesis of alkoxyfullerene†

(Toho Univ.¹, Bruker AXS²) Kouya Uchiyama¹, Hiroshi Moriyama^{*1}, Kenji Yoza²

【緒言】分子内に多数の有機基を有するフラーレン誘導体は、それらがフラーレン骨格由来の性質に加えて、有機基由来の性質も強く有するために、フラーレンが本来持ち得ない様々な性質を有する魅力的な化合物である。しかしながら、多付加体を合成する際に、有機基がフラーレン分子内の様々な位置に付加し、多くの付加位置異性体を生じてしまうという問題がある。そのため、多付加フラーレン誘導体の選択的合成はいまだ困難な課題となっている。その問題を解決し、多付加体を合成する手法の一つとして、これまでハロゲン化フラーレンの置換反応が研究されてきた。ハロゲン化フラーレンの中には、 $C_{60}Cl_6$ のように付加位置異性体を含まない単一の物質として得られているものがあり、それらは比較的弱い炭素-ハロゲン結合を有するため、求核剤によってハロゲン部位の置換反応を受ける。それにより、ハロゲン化フラーレンの付加形態を保持したまま、付加位置異性体を含まない、新たな多付加体の合成が可能である。そこで本研究では、臭素化フラーレン $C_{60}Br_8$ ¹⁾の置換反応に着目した。 $C_{60}Br_8$ は1992年にBirkettらによって初めて報告されたフラーレン誘導体であり、容易に単一の生成物として得ることができるため、前駆体物質として有望であると考えられる。しかし、その一方で、有機溶媒への極めて低い溶解性のために、 $C_{60}Br_8$ の臭素部位の選択的な置換反応の報告はこれまでない。 $C_{60}Br_8$ の置換反応の確立は新たな多付加体合成法となり得るものであり、有望なフラーレン誘導体の合成法であると考えられる。

本研究ではアルコールによる $C_{60}Br_8$ の置換反応により、アルコキシフラーレン $C_{60}(OR)_8$ の合成を検討した。現在報告されているほとんどのアルコキシフラーレンはハロゲン化フラーレンの置換反応によって合成されているが、選択的な合成は非常に困難なフラーレン誘導体である。また、近年ではアルコキシ基は有機薄膜太陽電池の *n* 型半導体材料として用いるフラーレン誘導体の有機基としても研究されており²⁾、アルコキシフラーレンの研究は材料科学の観点から重要な研究分野であると考えられる。

【実験】以下のスキームに従い、 $C_{60}(OR)_8$ の合成を試みた。



Scheme 1.

【結果と考察】 $C_{60}Br_8$ のアルコールによる置換反応により、アルコキシフラーレン $C_{60}(OMe)_8$ および $C_{60}(OEt)_8$ を合成し、 1H および ^{13}C NMR スペクトル、紫外可視吸収スペクトルによって同定した。 $C_{60}(OMe)_8$ と $C_{60}(OEt)_8$ の ^{13}C NMR スペクトルでは、ともにフラーレン骨格に由来する 17 本の吸収が観測され、有機基の吸収と合計し、 $C_{60}(OMe)_8$ では 19 本 (Fig. 1)、 $C_{60}(OEt)_8$ では 21 本の吸収が観測された。これは、 C_{2V} 対称性から予想されるスペクトルと一致している。

また、 $C_{60}(OMe)_8$ では良質な単結晶が得られたため、単結晶 X 線構造解析に成功し、 $C_{60}(OMe)_8$ は確かに $C_{60}Br_8$ の付加形態を保持していることが明らかになった。(Fig. 2) $C_{60}(OMe)_8$ と $C_{60}(OEt)_8$ の紫外可視吸収スペクトルは 239.5 nm に極大吸収を持ち、ほぼ一致したスペクトルを与えた。フラーレン誘導体の紫外可視吸収スペクトルはその付加形態に大きく依存することで知られており、このことから $C_{60}(OEt)_8$ は $C_{60}(OMe)_8$ と同じ付加形態、すなわち $C_{60}Br_8$ と同様の付加形態を示唆している。 $C_{60}Br_8$ と同様の付加形態を有するフラーレン誘導体はこれまでに $C_{60}Me_8$ ³⁾を除いて報告されておらず、 $C_{60}(OMe)_8$ と $C_{60}(OEt)_8$ は構造的にも非常に興味深いフラーレン誘導体である。

以上のことから、本研究は $C_{60}Br_8$ の置換反応による付加位置選択的な多付加体の合成により、新規アルコキシフラーレン $C_{60}(OR)_8$ (R = Me, Et) の合成に初めて成功した。

【参考文献】

- 1) P. R. Birkett, P. B. Hitchcock, H.W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton, *Nature* **1992**, 357, 479–481.
- 2) Z. Xiao, Y. Matsuo, I. Soga, E. Nakamura, *Chem. Mater.* **2012**, 24, 2572–2582.
- 3) H. Al-Matar, A. K. Abdul-Sada, A. G. Avent, P. W. Fowler, P. B. Hitchcock, K. M. Rogers, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2002**, 2, 53–58.

† This work was supported by a MEXT-Supported Program for the Strategic Research Foundation at Private Universities.

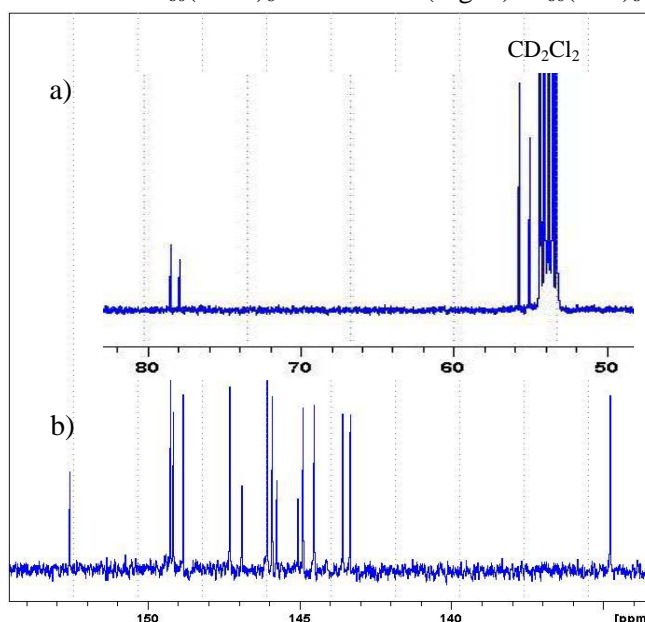


Fig. 1. ^{13}C NMR spectra of $C_{60}(OMe)_8$. (a) Higher magnetic field b) Lower magnetic field)

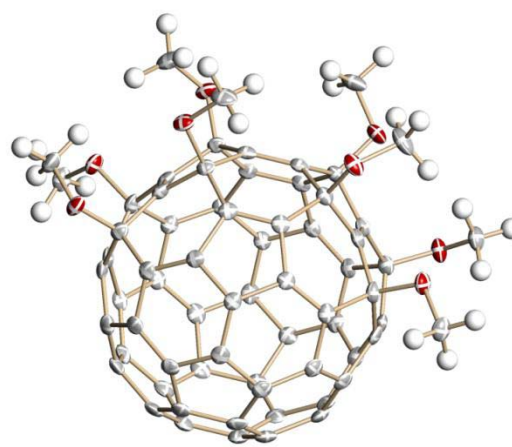


Fig. 2. Crystal structure of $C_{60}(OMe)_8$.