

臭素化フラーレンを用いた多付加フラーレンの付加位置制御

(東邦大院理¹, ブルカーエイエックスエス²) 内山幸也¹, 森山広思¹, 与座健治²

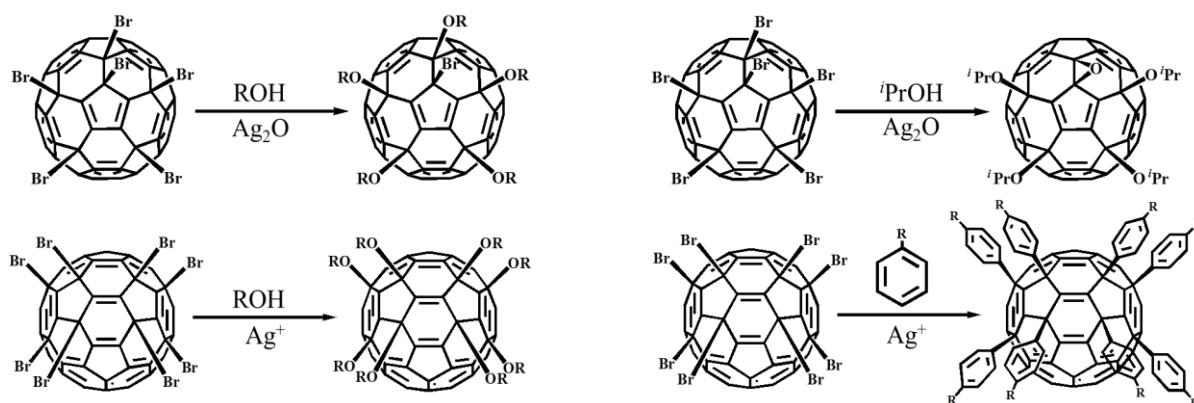
The control of addition pattern of multifunctionalized fullerene derivatives via bromofullerenes

(Toho Univ.¹, Bruker AXS²) Kouya Uchiyama¹, Hiroshi Moriyama¹, Kenji Yoza²

【序】分子内に多数の有機基を有する多付加フラーレンは、それらが有機基由来の性質を強く有することや、有機基の付加により分子内に新たに構築されたフラーレンの π 共役系由来の性質を発現するために、フラーレンが本来持ち得ない様々な物性を示す非常に魅力的な化合物群である。そのため、フラーレン骨格のある特定の位置に、決まった数の有機基を付加させることが可能な手法の確立を目指し、これまで盛んに研究が行われてきた。しかしながら、多付加フラーレンを合成する際に、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、多付加フラーレンの付加位置選択的合成は、いまだ困難な課題となっている。その問題を解決し、多付加フラーレンを合成する手法の一つとして、本研究では、臭素化フラーレン $C_{60}Br_6$ ¹⁾ および $C_{60}Br_8$ ¹⁾ の置換反応に着目した。 $C_{60}Br_6$ と $C_{60}Br_8$ 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、付加位置異性体を含まない単一の生成物として容易に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、臭素化フラーレンの熱安定性が低いことや有機溶媒への極めて低い溶解性のために、臭素部位の選択的な置換反応の報告はこれまでない。 $C_{60}Br_8$ および $C_{60}Br_6$ の置換反応の確立は、新たな多付加フラーレンの付加位置選択的合成法となり得るものであり、新たなフラーレン誘導体の有望な合成法であると考えられる。

本研究では、種々のアルコールおよびアリアルによる臭素化フラーレンの置換反応を検討した。アルコールの置換反応によって得られるアルコキシフラーレンは、用いるアルコールの種類を変えることにより、容易にアルキル鎖長を伸ばし、溶解度を向上させることが可能になる。また、アリアルによる置換反応により得られるアリアルフラーレンは、臭素化フラーレンの炭素-臭素結合を炭素-炭素結合へと変換することにより高い熱安定性が期待できる。

【実験】下記のスキームに従い、 $C_{60}(OR)_4$ 、 $C_{60}(OR)_5Br$ 、 $C_{60}(OR)_8$ 、 $C_{60}Ar_8$ を合成した。



Scheme 1.

【結果】 $C_{60}Br_6$ の一級アルコールによる置換反応により、五重付加型アルコキシフラーレン $C_{60}(OR)_5Br$ ($R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, C_5H_{11}$) を得た。これらは $C_{60}Br_6$ 中心の五員環上にある臭素の反応性が低いため、置換反応を特異的に受けず、フラーレン骨格内にこの臭素原子が残留することが明らかになった。それに対し、二級アルコールである 2-プロパノールによる $C_{60}Br_6$ の置換反応では、すべての臭素が脱離し、エポキシ化した四重付加型アルコキシフラーレン $C_{60}(O^iPr)_4O$ が得られるということがわかった。これらの結果から、 $C_{60}Br_6$ のアルコールによる置換反応ではアルコールの種類によって、四重付加型と五重付加型の、異なる多付加フラーレンが得られることが明らかとなった。

$C_{60}Br_8$ のアルコールによる置換反応では、臭素がすべてアルコールにより置換された八重付加型アルコキシフラーレン $C_{60}(OR)_8$ ($R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, C_5H_{11}, C_6H_{13}, C_7H_{15}, C_8H_{17}$) を得た。 $C_{60}(OCH_3)_8$ および $C_{60}(OC_2H_5)_8$ の単結晶 X 線構造解析の結果 (Fig. 1) から、これら八重付加型アルコキシフラーレンでは 4 個のアルコキシ基によって囲まれた中心の二重結合の結合長が顕著に短い (1.32–1.34 Å) という結果が得られた。これはこの二重結合がフラーレンの π 共役系から切り離されて、局在化していることに起因すると考えられる。さらに、 $C_{60}Br_8$ のアリアル (アニソール) による置換反応では、八重付加型アリアルフラーレン $C_{60}(4-MeOC_6H_4)_8$ が得られた。八重付加型アルコキシフラーレンとアリアルフラーレンでは、付加した有機基の違いから、電気化学的特性において顕著な違いが現れることが予想されたため CV 測定を行った。CV 測定の結果から、 $C_{60}(OR)_8$ ではフラーレン C_{60} よりも LUMO 準位が 0.1 eV ほど上昇することがわかった。これはフラーレンの 60π 系がアルコキシ基の付加により 42π 系まで縮小されたためであると考えられる。また、同じく 42π 系の $C_{60}(4-MeOC_6H_4)_8$ では、フラーレン C_{60} よりも LOMO 準位がさらに 0.3 eV ほど上昇するという結果が得られた (Fig. 2)。アルコキシ基は比較的強い電子求引性のために LUMO 準位を下げる効果があるが、アリアル基はアルコキシ基に比べ電子求引性が弱い。そのため、 $C_{60}(4-MeOC_6H_4)_8$ では $C_{60}(OR)_8$ よりも高い LUMO 準位となったと考えられる。

以上の結果から、本研究では $C_{60}Br_6$ および $C_{60}Br_8$ の置換反応を用いることにより、四重付加型、五重付加型、八重付加型の多付加フラーレンを単一生成物として得ることに成功した。さらに、八重付加型において、付加する有機基を変えることで多付加フラーレンの電気化学的特性を変化させることが可能になった。

【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.

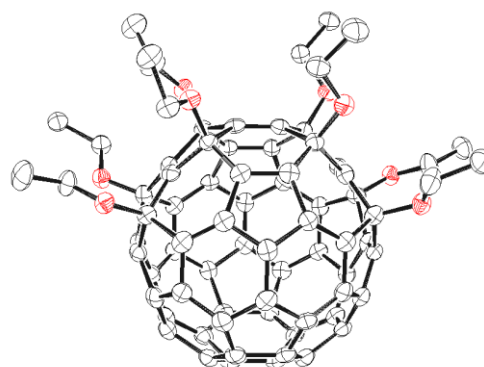


Fig. 1. ORTEP drawing of $C_{60}(OC_2H_5)_8$.

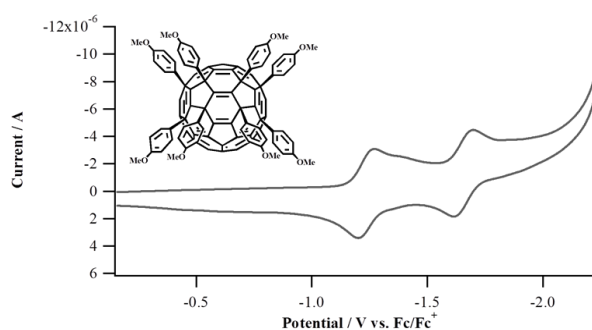


Fig. 2. Cyclic voltammogram of $C_{60}(4-MeOC_6H_4)_8$.