

### 3C11

## ハロゲン化フラーレンの位置選択的置換反応による付加位置制御された多付加フラーレン誘導体の合成と構造

(東邦大理<sup>1</sup>, Bruker AXS<sup>2</sup>) 森山広思<sup>1</sup>, 内山幸也<sup>1</sup>, 五十嵐望紀<sup>1</sup>, 渡邊敬太<sup>1</sup>, 与座健治<sup>2</sup>

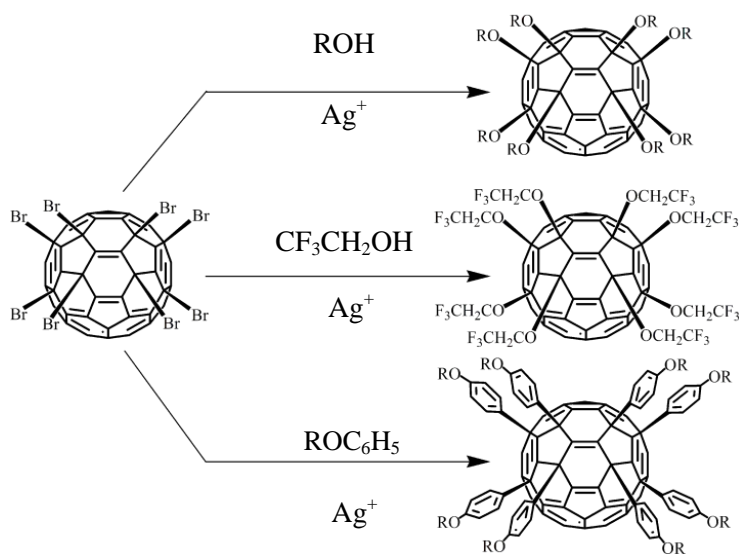
Regioselective synthesis and structure of the multi-substituted fullerene derivatives through the substitution reaction of halogenofullerenes (Toho Univ.<sup>1</sup>, Bruker AXS<sup>2</sup>) Hiroshi Moriyama<sup>1</sup>, Kouya Uchiyama<sup>1</sup>, Miki Igarashi<sup>1</sup>, Keita Watanabe<sup>1</sup>, Kenji Yoza<sup>2</sup>

【緒言】 多付加フラーレンの合成は、それらがフラーレン骨格由来の性質に加え、付加した有機基由来の性質も強く発現することから、フラーレン誘導体へのさまざまな特性付与の観点から非常に重要な課題の一つである。しかしながら、フラーレンは歪んだ  $sp^2$  炭素により構成されているため反応性が高く、複数の有機基をフラーレンに導入する際には、有機基の付加位置の異なる付加位置異性体が多数生成してしまい、付加数を制御し付加位置選択的に多付加フラーレン誘導体を合成することは困難であるとされている。この課題を克服する一つの手法として、本研究では、構造既知なハロゲン化フラーレンの置換反応を用いることで、付加形態を保持したアルコキシ、アリアル、ヒドロキシ多付加フラーレンが単一生成物として得られることを見だし、単結晶 X 線構造解析によりその構造の同定に成功した。

【実験】 多付加フラーレンでありながら単一物質としてほぼ定量的に合成できるハロゲン化フラーレンハロゲン化フラーレンを出発原料として、位置選択的置換反応による付加位置制御された多付加フラーレン誘導体の合成を試みた。とりわけ、 $C_{60}Br_8$  は炭素-臭素結合の結合力が弱いいため容易な置換反応が期待できる前駆体物質として有用であると考えられるが、有機溶媒への溶解性や熱的安定性が低いことから、これまで臭素部位の選択的な置換反応は報告されていない。

#### 【結果と考察】

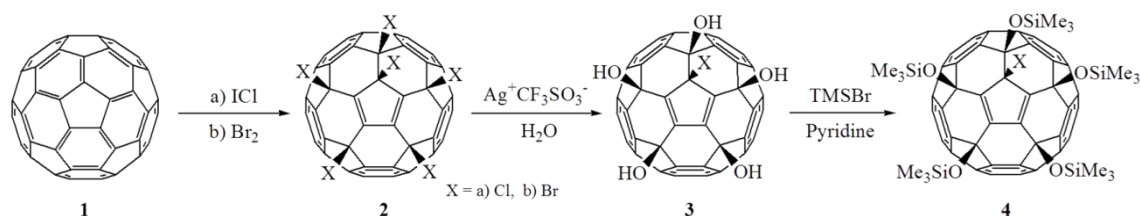
1)  $C_{60}Br_8$  のアルコールおよびアニソールによる置換反応により、八重付加型アルコキシフラーレン  $C_{60}(OR)_8$  ( $R = C_nH_{2n+1}$ ,  $n = 1-10$ ;  $CH_2CF_3$ ) および八重付加型アリアルフラーレン  $C_{60}(4-PhOR)_8$  ( $R = CH_3$ ,  $C_2H_5$ ) を得た。 $C_{60}(OCH_3)_8$  および  $C_{60}(OC_2H_5)_8$  の単結晶 X 線構造解析の結果から、これら八重付加型アルコキシフラーレンでは 4 個のアルコキシ基によって囲まれた中心の二重結合の結合長が顕著に短く (1.32–1.34 Å)、孤立した特異な二重結合性を有することがわかった。また CV 測定の結果から八重付加型アルコキシフラーレンの LUMO 準位が、フラーレンの LUMO 準位と比べて約 0.1eV 上昇し、八重付



Scheme 1.

加型アリアルフラーレンの LUMO 準位は、約 0.2~0.3eV ほど上昇した。一方、 $C_{60}(OCH_2CF_3)_8$  の LUMO 準位は、フラーレンの LUMO 準位と比べて約 0.2eV 低下した。以上のことから、付加する有機基を変えることで八重付加型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ることがわかった。

2) フラレノールは、水酸基の付加数の制御が不可能であり、その構造は、元素分析から求められる平均推定構造である  $C_{60}(OH)_n$  として扱われているにすぎない。唯一、付加位置選択的な単一生成物として 8 付加フラレノールが報告されている<sup>2)</sup> が、合成段階が多く収率が低いことが問題とされている。付加位置選択的なフラレノール合成法の確立に向けて本研究では、付加位置選択的なハロゲン化フラーレンを前駆体として、 $H_2O$  による求核置換反応を行った。本方法では得られるフラレノールが前駆体の付加形態を保持し、フラーレンから 2 段階で付加位置選択的なフラレノールが合成できる優位性を持つ。 $H_2O$  は求核性が弱いため、 $H_2O$  が直接フラーレン骨格に付加することはなく、 $H_2O$  の付加する部位はハロゲン基が脱離した部位のみに限定されることから、反応を制御した単一物質でのフラレノールが合成可能である。生成した五重付加トリメチルシリル化フラーレンは、 $^1H$  NMR、 $^{13}C$  NMR により同定し、単結晶 X 線結晶構造解析を行った。



Scheme 2.

合成したフラレノールの  $^1H$  NMR では、1 : 2 : 2 の水酸基によるピークが 3 本見られ、 $^{13}C$  NMR では、フラーレン骨格のピーク数は前駆体のハロゲン化フラーレンと一致したが、 $X=Cl$  と  $Br$  では官能基が付加している炭素 4 本のピークのうち 1 本のピーク強度、ケミカルシフトに大きな違いが見られた。この結果から、同付加数の  $C_5$  対称構造を保持したまま 5 つの水酸基が付加していると考えられ、官能基の付加数および付加位置を確認した。単結晶 X 線結晶構造解析の結果、Fig. 1 に示す  $C_{60}(OSiMe_3)_5Cl$ 、 $C_{60}(OSiMe_3)_5Br$  と同定される五重付加トリメチルシリル化フラーレンであると構造が確定し、それぞれ五重付加フラレノールを前駆体物質とした付加位置選択的な置換反応に成功した。これらの構造はハロゲン化フラーレンの構造を保持しており、トリメチルシリル基が付加している 5 つの酸素が前駆体物質のフラレノールにおける水酸基部位であることが証明された。したがって、ハロゲン化フラーレンからフラレノールへの反応においては、 $Ag$  がハロゲンを引き抜き、その際に転移を起こすことなく、脱離した部位に  $H_2O$  が求核付加する  $S_N1$  的な反応機構によって反応が進行しているものと推測された。これまでフラーレンに付加位置選択的に  $H_2O$  に由来する水酸基が付加する報告例はなく、新規合成法である。

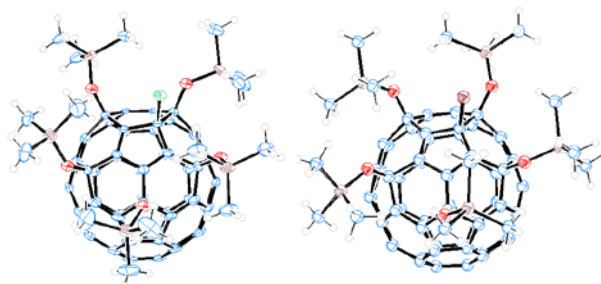


Fig. 1. Crystal structures of a)  $C_{60}(OSiMe_3)_5Cl$  and b)  $C_{60}(OSiMe_3)_5Br$ .

#### 【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) G. Zhang, Y. Liu, D. Liang, L. Gan, Y. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 5293-5295.