

平成26年度「重点研究費」研究成果報告書

研究課題	フラーレン還元体を用いた分子変換法の開拓と機能評価
------	---------------------------

研究代表者

氏名 前田 優	所属 基礎自然化学講座 分子化学分野	職名 准教授
------------	--------------------------	-----------

研究分担者

氏名	所属	職名

【研究成果の概要】 (文字の大きさ9ポイント・字数800字～1600字程度)

新規なかご状 π 共役系分子であるフラーレンは、これまでにない歪んだ π 共役系に由来して、高い電子受容性や高い化学反応性を有することから、 π 電子系有機材料を構築するための構成単位として注目されている。近年、化学反応による機能化によってフラーレンの電子特性や溶解性を制御することにより、有機薄膜太陽電池のn型半導体材料としての高い特性を示すことが明らかにされている。本研究では、フラーレンの分子変換法の拡張を目指して、フラーレン還元体と種々のハロゲン化アルキルの反応を試みた。機能性フラーレンの簡便な官能基変換をするために、クリック反応の反応部位として作用するエチニル基の導入についても検討した。

1. 化学還元により C_{60}^{2-} を調製し、種々の置換基を有するベンジルプロミド誘導体 (1) との反応を試みたところ、主生成物として 1,4-位にベンジル基が導入されたジベンジルフラーレン (2) が、副生成物としてメタノフラーレン (3) が得られた。4-ニトロベンジルプロミドや 4-シアノベンジルプロミドとの反応においては、沈殿物が生じて生成物の収率が低下した。このことから電子吸引基が収率に大きく影響することが示された。4-(トリメチルシリルエチニル)-ベンジルプロミドを調製して C_{60}^{2-} との反応によりエチニル基の導入を行なったところ、分子内にエチニル基を2つ有する C_{60} 誘導体の合成に成功した。

2. 2電子還元により活性化された C_{60}^{2-} は、酸素が共存すると1電子酸化され、還元体の良溶媒として知られるベンズニトリルと反応する。光誘起電子移動反応により生じた $C_{60}^{\cdot-}$ と対となるカチオンラジカルの化学反応も報告されている。このことから、1電子還元により活性化の度合いを抑えた $C_{60}^{\cdot-}$ を合成し、ベンジルプロミド誘導体を用いた新規な化学反応について検討した。電解により $C_{60}^{\cdot-}$ を調製し、これと種々の置換基を有するベンジルプロミド誘導体 (1) との反応を検討したところ、 C_{60}^{2-} の反応と同様に、主生成物として 1,4-位にベンジル基が導入されたジベンジルフラーレン (2) が、副生成物としてメタノフラーレン (3) が得られた。 C_{60} の回収率が50%程度であることから、誘導体1分子の生成に対して2分子の $C_{60}^{\cdot-}$ が関与していると考えられる。 $C_{60}^{\cdot-}$ と1の求核付加反応を経る機構では、中間体としてベンジルフラーレンラジカルが生じて二量体を与えると考えられるが、反応混合物からは二量体の生成は認められなかった。従って、電子移動を経て生じたベンジルラジカルが付加反応する反応機構が支持される。以上の結果から、 C_{60} の1電子還元体である $C_{60}^{\cdot-}$ でもベンジルプロミドとの化学反応性を十分に有することが明らかとなり、フラーレンの分子変換として活用し得ることが示された。

研究成果発表方法

[発表論文名(口頭発表を含む)、氏名、学会誌等名(投稿中・投稿予定・執筆中)を記入する。]

※本経費を用いて、報告書(冊子等)を作成した場合には、本様式とともに1部を提出すること。

なお、提出された報告書は教育実践研究推進本部を通じて附属図書館へ寄贈する。

論文発表

- Hiding and Recovering Electrons in a Dimetallic Endohedral Fullerene: Air-Stable Products from Radical Additions. Yamada, M.; Kurihara, H.; Suzuki, M.; Saito, M.; Slanina, Z.; Uhlik, F.; Aizawa, T.; Kato, T.; Okmstead, M. M.; Balch, A. L.; Maeda, Y.; Nagase, S.; Lu, X.; Akasaka, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 232-238.
- Regioselective Cage Opening of $La_2@D_2(10611)-C_{72}$ with 5,6-Diphenyl-3-(2-pyridyl)-1,2,4-triazine. Yamada, M.; Muto, Y.; Kurihara, H.; Slanina, Z.; Suzuki, M.; Maeda, Y.; Rubin, Y.; Okmstead, M. M.;

Balch, A. L.; Nagase, S.; Lu, X.; Akasaka, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015, *547*, 2232-2235.

3. Isolation and characterization of [5,6]-pyrrolidino-Sc₃N@I_h-C₈₀ diastereomers.

Maeda, Y.; Kimura, M.; Ueda, C.; Yamada, M.; Kikuchi, T.; Auzuki, M.; Wang, W. -W. Mizorogi, N.; Karousis, N.; Tagmatarchis, N.; Hasegawa, T.; Olmstead, M.; Balch, A. L.; Nagase, S.; Akasaka, T. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 12552-12555.

学会発表 (ポスター発表)

1. C₆₀²⁻とベンジルブロミド誘導体の反応, 秋田冴香・坂本航大・鈴木光明・山田道夫・前田優, 第25回基礎有機化学討論会, 仙台, 2014年9月
2. Reaction of fullerene anions with benzyl bromide derivatives, 秋田冴香・前田優・鈴木光明・山田道夫, 日本化学会第95回春季年会, 船橋, 2015年3月