

研究課題	シクロブテン環を有するフラレン誘導体の新規合成法開発		
氏名	山田 道夫	所属 自然科学系基礎自然科学講座	職名 准教授
APRIN e-ラーニングプログラムの受講 ☒ ←受講済の場合はチェックをすること			
【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） π電子系化合物の共役系拡張は、HOMO-LUMOギャップが狭まるために可視光吸収が可能となったり、電子の授受が容易になったりするため、有機分子デバイス応用の観点からも重要な取り組みである。分子状炭素として知られるフラレンは、特異な球状π電子系を有することから、従来の平面π電子系とは異なる電子的物性発現が期待される。これまでに数多くのフラレン誘導体化法が開発されているが、一般にフラレンの誘導体化では付加位置の炭素がsp^3混成となるため、フラレンπ電子共役系が減少する向きに働く。これに対し、付加部にシクロブテン環を構築することができれば、空間を介したフラレンと付加基との軌道間相互作用が可能となり、π電子共役系の拡張とそれに由来する新規な物性発現が期待できる。一方で、シクロブテン環を有するフラレン誘導体は大きな立体歪みを有するため、その合成例は数例にとどまる。本研究ではこれまで開発してきた触媒反応系を応用し、シクロブテン環を有するフラレン誘導体の合成法を新たに開発するとともに、得られる誘導体の物性評価を目的として研究を遂行した。本研究は歪みの小さなシクロブタン環を構築した後にリン酸部位の脱離反応を続けて進行させてシクロブテン環を構築する独自の方法論に基づいており、これにより基質適用範囲の広い新規合成法を確立できると考えた。具体的には、ベンジル基を有する第二級のプロパルギルリン酸エステル類を設計・合成し、遷移金属触媒下でC_{60}との反応を行い、シクロブテン環を有するフラレン誘導体の合成を検討した。触媒の種類としては、CuI、$AgOCOCF_3$、$PtCl_2$を中心に検討を進めた。これまでのところ、CuIを触媒に用いて1,2-ジクロロベンゼン溶液中、C_{60}と過剰量のプロパルギルリン酸エステルを$180^\circ C$の加熱条件下で反応を行うことにより、効率的にシクロブテノフラレンが得られることを見出した。得られたシクロブテノフラレンの構造については、各種NMR測定により解析し決定した。なお、いくつかのシクロブテノフラレンについては単結晶を作成し、X線結晶構造解析を複数回試みたが、結晶性に乏しいために反射数が少なく充分な解析には至っていない。次に、シクロブテノフラレンにおけるπ電子系が空間を介して拡張されているか検証するために、可視吸収スペクトル測定および電気化学測定を行った。可視吸収スペクトル測定からは、従来の[6,6]-付加型のフラレン誘導体と類似した波形が得られており、共役系拡張については示されなかった。一方で、クロロ基を末端に有するシクロブテノフラレンの電気化学測定からは、置換基共役系末端にシアノ基を導入することによって還元電位が40 mVほど還元されやすくなることが明らかとなった。実験と併せて密度汎関数理論に基づく理論計算を、Gaussian09を用いて実施した。その結果、置換基のπ電子系とフラレンのπ電子系との軌道間相互作用は、置換基末端の電子供与/求引性によって変化することが見出された。このうち、クロロ基を末端に導入した場合に軌道間相互作用が最も効果的に発現していることが見出された。一方で、電子供与性の高いN,N-ジメチルアミノ基を末端に有するシクロブテノフラレン合成を目指したものの、対応するプロパルギルリン酸エステルの合成には至らず、ジエン型の副生成物のみが得られた。これは、電子供与性が高すぎるとリン酸エステルが不安定になり、分解反応が進行してしまうことを示唆している。今後は、N,N-ジメチルアミノ基よりやや電子供与性の劣るメトキシ基、あるいは電子求引性の高いシアノ基などを導入したシクロブテノフラレンを合成して電気化学特性評価および光学的評価を行い、シクロブテノフラレンにおける軌道間相互作用の解明を進めていきたい。			
【研究成果発表方法】 現時点では学術誌への論文投稿に必要なデータが不足しているため追加実験を進めつつ、下記投稿論文を執筆中である。 A Formal [2 + 2] Cycloaddition-Elimination Cascade for the Synthesis of Conjugated Cyclobutene-Annulated Fullerenes, M. Yamada, Y. Uokawa, Y. Ueno, S. Sasaki, N. Iha, Y. Hashimono, Y. Maeda, M. Suzuki, 投稿論文執筆中。			

※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）を記入すること。

※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。