

論文内容の要旨

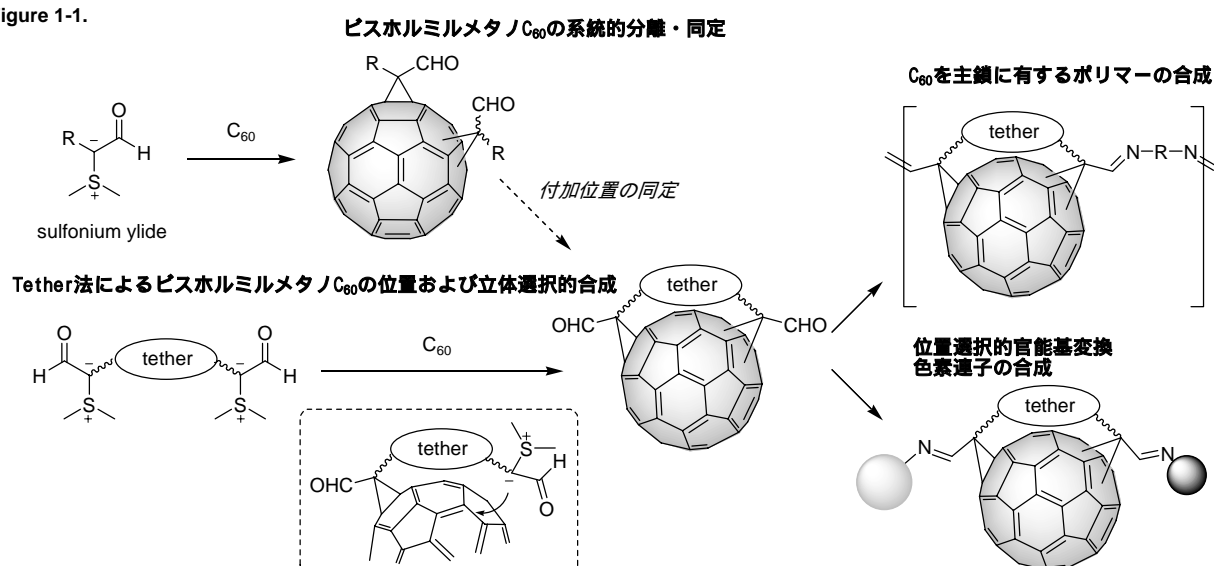
論文題目 ビスホルミルメタノ[60]フラレンの合成およびその応用

氏名 伊藤 宏

1. 研究目的

[60]フラレン (C_{60}) 誘導体は、その特異的な機能に関して多くの研究がなされている機能性分子である。その中でも特に、二官能基化 C_{60} は、 C_{60} を主鎖を含むポリマーのモノマーユニット、色素を繋ぐ C_{60} ユニットとして魅力的な構造を有する。しかし、これまでに利用されている二官能基化 C_{60} のほとんどは末端にカルボン酸を有するものであり、低反応性、低溶解性、合成中間体としてエステルを経る必要があるなどの重大な問題があった。一方、スルホニウムイリドから直接合成されるホルミルメタノ C_{60} は、高反応性、高溶解性を有し、多様な官能基変換が可能である。そこで、本研究ではホルミル基を2つ有するビスホルミルメタノ C_{60} について、その合成及び応用について詳細な検討を行なうことを目的とし、以下の研究を行なった。(Figure 1-1.)

Figure 1-1.



2. ビスホルミルメタノ C_{60} の系統的分離・同定

C_{60} の二官能基化反応において、生成する付加体を系統的に単離・同定することは、その系の付加位置を決定する際のリファレンスの役割を持っているために、二官能基化 C_{60} 合成に必須である。これまでに系統的な研究が行われているのはBingel反応やPrato反応などであり、スルホニウムイリドを用いた反応については研究が行われていなかった。また、これまでが全て D_{2h} 対称の付加体を有する付加物であったのに対して、今回のスルホニウムイリドを用いた反応では付加物が対称性を持たないために、付加体に官能基の*in-out*の向きが生じ、これらの向きを決めるという新たな試みが必要であった。

2.5 等量のスルホニウムイリド **1** と C_{60} をトルエン中で反応させた。シリカゲルクロマトグラフィーで C_{60} を除き、分取GPCでモノ付加体、ビス付加体、マルチ付加体に分離した。ビス付加体は分取HPLC (Nakarai COSMOSIL 5PBB) により5つのフラクションに分離し、それぞれのフラクションを分取TLC (PTLC)、さらに **2k**, **2l**は分取HPLC (JAIGEL-SIL-SH) により精製を行なった。

Scheme 2-1.

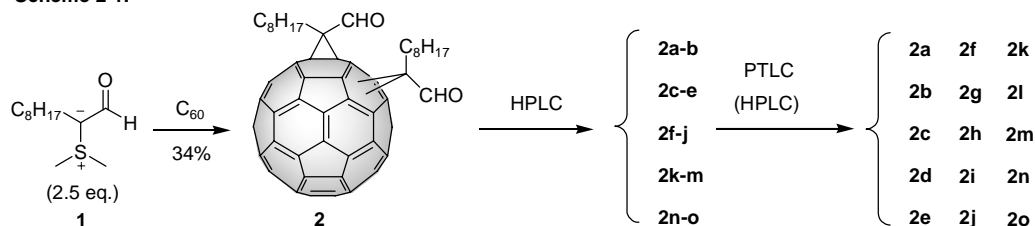


Table 2.

	Addition Pattern (UV-Vis)	Orientation	Symmetry	¹ H-NMR ^a δ / ppm	Intramolecular double imination	Retention Time ^b / min	Dipole moment ^c μ Calct. / debye	Ratio ^d / %
2a	<i>trans</i> -1	<i>in/out</i>	<i>C</i> _{2h}	10.81				0.5
	<i>trans</i> -1	<i>in/in</i>	<i>C</i> _{2v}					
2g	<i>trans</i> -2	<i>out/out</i>	<i>C</i> ₂	10.87		15.68	0.4621	3.6
2c	<i>trans</i> -2	<i>in/out</i>	<i>C</i> ₁	10.46, 10.86				7.4
2b	<i>trans</i> -2	<i>in/in</i>	<i>C</i> ₂	10.46		16.22	0.8097	5.2
2f	<i>trans</i> -3	<i>out/out</i>	<i>C</i> ₂	10.58		15.46	0.0113	7.9
2i	<i>trans</i> -3	<i>in/out</i>	<i>C</i> ₁	10.39, 10.57				22.2
2d	<i>trans</i> -3	<i>in/in</i>	<i>C</i> ₂	10.39		15.63	0.5717	9.3
2l	<i>trans</i> -4	<i>out/out</i>	<i>C</i> _s	10.48	No	15.79	0.5110	1.3
2h	<i>trans</i> -4	<i>in/out</i>	<i>C</i> ₁	10.39, 10.47				2.5
2e	<i>trans</i> -4	<i>in/in</i>	<i>C</i> _s	10.36	Yes	17.38	0.9383	2.7
2k	<i>equatorial</i>	<i>out/out</i>	<i>C</i> ₁	10.44, 10.45	No	15.59	0.8554	9.3
2j	<i>equatorial</i>	<i>in/out</i>	<i>C</i> ₁	10.18, 10.42	Yes	16.19	1.0264	21.1
2n	<i>cis</i> -2	<i>out/out</i>	<i>C</i> _s	10.21	No	16.86	1.1239	1.6
2m	<i>cis</i> -2	<i>in/out</i>	<i>C</i> ₁	10.11, 10.20				2.7
2o	<i>cis</i> -2	<i>in/in</i>	<i>C</i> _s	10.10	Yes	17.90	1.7711	2.5

^a The chemical shift(s) is the ¹H NMR signal(s) of the formyl groups.

^b Column, Merck LiChrosorb Si 60 (250 x 4 mm); eluent, toluene; flow rate, 1.0 mL/min.

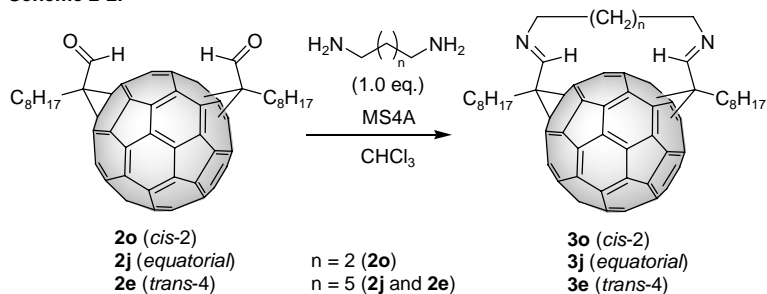
^c Dipole moment calculated for an energy-minimized structure by AM1 method.

In order to simplify the calculation, the octyl group was substituted with a methyl group.

^d The relative yield of each product.

付加位置についてはBis[bis(ethoxycarbonyl)methano]C₆₀のUV/Visスペクトル(400-700 nm)と比較し, **2a**は*trans*-1, **2j**, **2k**は*equatorial* (*e*)体, 残りの**2b-i**, **2l-o**は*trans*-2, *trans*-3, *trans*-4, *cis*-2二付加体であると決定した。今回の二付加体では*trans*-2, *trans*-3, *trans*-4, *cis*-2では官能基の方向により*in/in*, *in/out*, *out/out*の三種類の異性体が, *e*体では*in/out*, *out/out*の二種類の異性体が生成する可能性がある。これらの官能基の向きについては一定鎖長のジアミンとの分子内環化反応, およびHPLCの保持時間と計算で求めたdipole momentを比較することに決定した (Scheme 2-1, Scheme 2-2)。

Scheme 2-2.

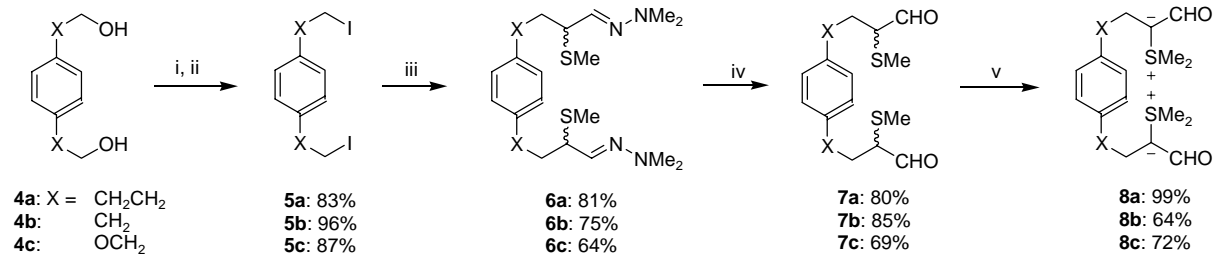


3. Tether法によるビスホルミルメタノC₆₀の位置および立体選択的合成

上記の二官能基化法では数多くの位置および立体異性体が生じるために, 特定の二官能基化C₆₀を得るためには極めて合成効率が悪い。そこで, tether法を用いて二官能基化C₆₀を効率的に得ることを検討した。Tether構造を有するビスホルミルメタノC₆₀として, 次の**8a-c**を設計した。α-ホルミルメタノ二

ウムイリドの等価体として、 α -メチルチオアセトアルデヒド *N,N*-ジメチルヒドラゾン をデザインした。これを種々のジオール **4a-c** から誘導したジヨージド **5a-c** でアルキル化し、ビスヒドラゾン **6a-c** を得た。これを加水分解することによりビスアルデヒド **7a-c** を得、さらに Meerwein 試薬でメチル化、塩基で脱プロトン化することにより、目的であるビススルホニウムイリド **8a-c** を良好な収率で得た。

Scheme 3-1.

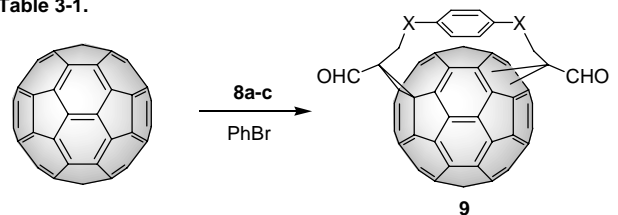


- i. MsCl, Pyridine, CH₂Cl₂, 0 °C
 ii. NaI, Acetone, reflux
 iii. α -(methylthio)acetaldehyde-*N,N*-dimethylhydrazone, LDA, THF, -78 °C
 iv. 6 M HCl aq., benzene
 v. Me₃OBf₄, CH₂Cl₂,
 then 12.5 N NaOH aq., sat. K₂CO₃ aq., CHCl₃

次に、得られたビススルホニウムイリドと C₆₀ の反応について検討した。ヒドロキノンエーテル構造を有する **8c** は、C₆₀ との反応によってビススルホニウムイリドの片方のみが反応したモノ付加体であるということが示唆された。それに対して、架橋鎖長が **8c** に等しく、フェニレン構造を有する **8a** は C₆₀ との反応により二種類の付加体を与えた。これらは、テター構造を持たない **2a-2o** の UV-Vis スペクトルと比較することにより、*e* 体および *cis-3* 体であると決定した。同様に、メチレン鎖長の短い **8b** と [60] フラーレンの反応の生成物は、*cis-3* 体であると決定した。

次に詳細な反応条件を検討した。**8a** の反応では、トルエン溶媒中での反応は極めて遅く加熱が必要であったが、スルホニウムイリドやモノ付加体の溶解性が高く、極性の高いプロモベンゼン中では反応は穏やかに進行して、*cis-3* 体を優勢に与えた。また、加熱すると、付加体の生成比は逆転し、熱力学的に安定な *e* 体を優勢に与えた。**8b** は反応性が低く、反応の進行のためには加熱が必要であった。

Table 3-1.



entry	ylides	temp.	isolated yield
1	8a	rt	35% (<i>cis-3</i> : <i>e</i> = 23 : 12)
2	8a	80 °C	39% (<i>cis-3</i> : <i>e</i> = 9 : 30)
3	8b	rt	no reaction
4	8b	80 °C	17% (<i>cis-3</i>)
5	8c	rt	no reaction
6	8c	80 °C	0 %*

*unidentified compounds were yielded

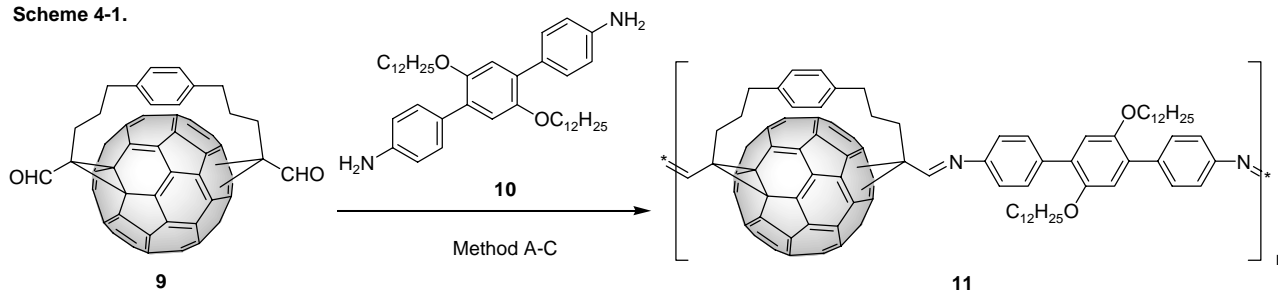
4 . C₆₀ を主鎖に有するポリマー合成

二官能基化 C₆₀ の応用として、C₆₀ を主鎖に含むポリマー合成を行なった。反応条件を決定するために、最も溶解性の高い *e* 体を用いて検討を行なった。ジアミンとして側鎖に長鎖アルコキシ基を有するジアミン **10** を用いて、反応の最適化を行なった。まず、一般的にイミン化反応に用いられている Molecular Sieves (MS)-4A を脱水剤として用いる方法と *m*-cresol を反応溶媒として用いる方法を試みたが、十分な分子量の生成物は得られなかった。

そこで、ルイス酸を用いた系として TiCl₄/DABCO 系を用いたところ、十分な重合度を有するポリマーが得られた。溶媒としてベンゼンを用いた際に最も良い結果を与え、トルエンやクロロベンゼンを用いた場合は、収率、重合度共に減少した。得られたポリマーの溶解性は極めて低く、生成物全体の物性測

定は困難であったが，FT-IRや¹H-NMR (CS₂/CDCl₃) による分析では，ホルミル基はイミンへと高い割合で変換されていることが示された。一方，副反応として考えられるアミンのC₆₀コアへの求核攻撃は，見られなかった。

Scheme 4-1.



method A: Molecular Sieves 4A, rt, 4 days, then filtration, then extracted with CHCl₃, CS₂, PhCl then reprecipitation in MeOH from CS₂
 method B: distilled, then then reprecipitation in MeOH from CS₂
 method C: TiCl₄ (10 eq.), DABCO (40 eq.), reflux, 5h, then filtration, extracted with CHCl₃, CS₂, PhCl, then reprecipitation in MeOH from CS₂

entry	9	method	solvent	yield	Mw
1	equatorial	A	PhH	65%	1600
2	equatorial	B	m-cresol	84%	5400
3	equatorial	C	PhH	quant	24000
4	equatorial	C	PhMe	79%	14000
5	equatorial	C	PhCl	33%	20000
6	cis-3	C	PhH	22%	2100

このポリマーのCS₂溶液をガラス板にキャストすることにより，フィルムが得られた。一般に，カーボンクラスターは自己集合により凝集してしまう傾向があるが，このフィルムは均一であり，C₆₀同士の凝集がある程度抑制されているものと考えられる。溶液とフィルムのUV-Visスペクトルを比較すると，フィルム状態で僅かながらレッドシフトが観測された。これは，固体中での色素間のスタッキングによるものと考えられる。

5. e体の選択的官能基変換 / 色素連子の合成

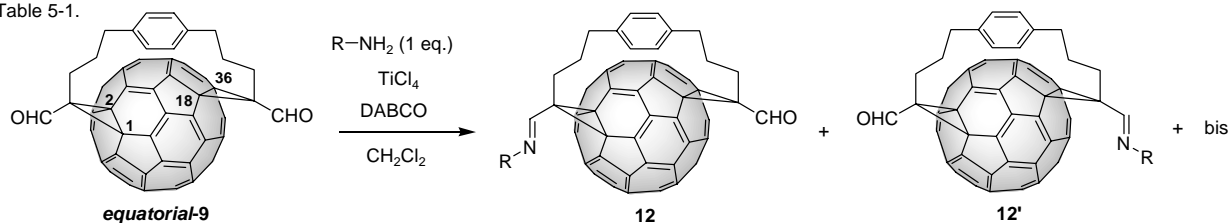
e体のビスホルミルメタノC₆₀はC_i対称であり，その2つのアルデヒドは非等価である。分子軌道計算 (PM3) によると，二つのアルデヒドは，架橋鎖との配向が異なり，結果として二つのアルデヒドの立体障害の差を生じる。立体を考慮すると 1,2 位にあるものは反応性が高く，18,36 位にあるものは反応性が低いものと予想される。事実，¹H NMRにおいて2つのアルデヒドプロトンはそれぞれの環境の差を反映し，一方の半値幅は例外的に大きいのに対し，他方のそれはモノホルミルメタノC₆₀のそれと同等である。

この2つのアルデヒドの反応性の差を見積もるためには，イミン化反応は最も適した反応の一つと考えられる。極めて興味深いことに e-9 の互いに非等価である2つのホルミル基は，種々の芳香族アミンとの縮合反応で著しく異なる反応性を示した。このイミン化反応の位置選択性は極めて高く，恐らく2つのアルデヒドの立体的混み具合の差がカルボニルへの速度論的な接近のしやすさを決定し，結果として上記の反応性の差に繋がっているものと思われる。(Table 5-1.)

分子デバイスへの応用を考えると，このように観測された高位置選択的イミン化反応は極めて魅力的である。e-9 の非対称な構造およびこの反応条件の非可逆性を考えると，適切な順番で二回のイミン化反応を行なうことにより，二通りの三連子 **13** (Mb-C₆₀-Py) と **13'** (Py-C₆₀-Mb) を合成することが可能である。モノイミン **12**(Mb)と1-アミノピレンを同条件下で反応させることにより **13** (Mb-C₆₀-Py) を得た。導入するアミンの順番を逆にすることにより，もう一つの三連子 **13'** (Py-C₆₀-Mb) を選択的に合成できた(Scheme 5-1.)。これらのジアステレオマーは極めて類似の構造を有するにも関わらず，

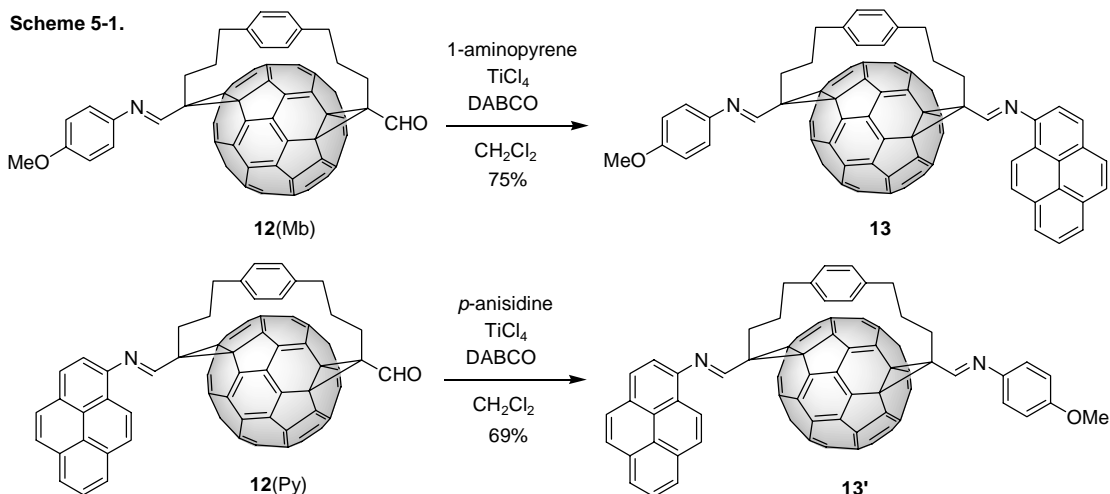
UV-Visスペクトルの 400 nm ~ 600 nm に異なったスペクトルを与えた。このことは色素の配列と配向の制御の重要性を示している。また、HPLCでは有意な保持時間の差を示すことから、この配向制御をポリマー合成に拡張することにより、異方性の高い含C₆₀ポリマー/オリゴマーの合成が可能であると期待される。

Table 5-1.



entry	R-NH ₂	isolated yield /%*				entry	R-NH ₂	isolated yield /%*			
		mono (12 : 12'**)	bis	e				mono (12 : 12'**)	bis	e	
1		59 (93 : 7)	16	29	5		59 (95 : 5)	16	20		
2		55 (95 : 5)	24	0	6		73 (97 : 3)	14	12		
3		73 (95 : 5)	15	12	7		44 (89 : 11)	4	31		
4		55 (96 : 4)	23	15							

* Total yield of the diastereomers, purified by preparative GPC. ** Determined by ¹H-NMR.



6. 結論

ビスホルミルメタノC₆₀に関して、合成・付加位置の決定・選択的合成とその応用を検討した。まず、付加位置についての基礎的な知見を得た。その後、tether-directed二官能基化を行い、前述の物性値と比較することによりその付加位置を決定した。ビスホルミルメタノC₆₀の応用として、C₆₀を主鎖に有するポリイミンの合成、また、e体特有の2つの官能基の非等価性を利用した効率的な色素導入反応を開発した。