

フラーレンC₆₀の有機化学

石田尚行（電気通信大学・講師）

連絡先 〒182-8585 電気通信大学電子物性工学科

e-mail: ishi@pc.uec.ac.jp

本成果は、野上 隆教授、大橋 守教授、丹羽治樹教授（電通大）、大橋陽子博士（理研）、川隅正則氏（三田工業、所属はいずれも当時）、および論文共著となっている学生との共同研究によるものである。

【序】

フラーレン科学における有機化学的側面の研究では、初期の目的は、フラーレン自身の構造と反応性や、フラーレンから誘導される物質の性質と構造を明らかにすることであったといえる。国内では文部省科学研究費重点領域「フラーレン」の後押しもあって、その当初の目的は、概ね達成されたと認識している。

フラーレンの化学を明らかにすることの重要性は、例えば、ベンゼンの化学反応性（付加、置換、配向性など）を明らかにしなければ、現在の合成樹脂、医薬品、その他諸々の化成品の恩恵を受けられなかったことを思い起こしてみれば明らかであろう。すなわち、本文で述べるように、どのような形式の反応を起こすのか、反応を起こす部位はどこかを明らかにしていくことは、フラーレン科学界における有機化学者の仕事である。我々は、わりあいによりふれた試薬を選んで、基礎的な研究を進めた（図1）。

電気通信大学では1992年に真空冶金社製フラーレン生成装置を導入した。当時は国内でフラーレンを大量生産できる設備は少ない頃だったので、我々としては先駆的な仕事を少なからず残せたように思う。

【付加反応と構造】

C₆₀は、炭素60個が共役したサッカーボール骨格をもつ分子である。一見ベンゼン環の組み合わせからなるこの分子は、ベンゼンのように芳香族性を示すかどうか計算化学者の議論的であった。この分子が現実のものと

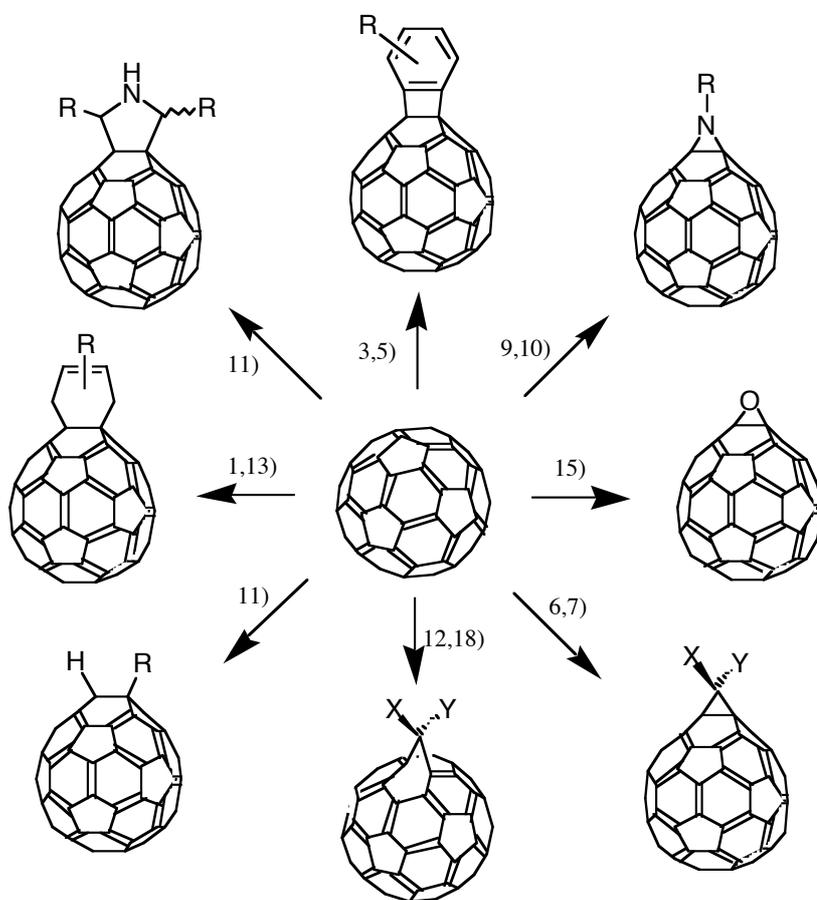
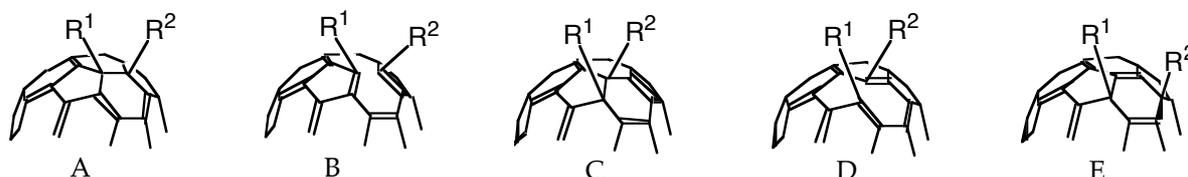
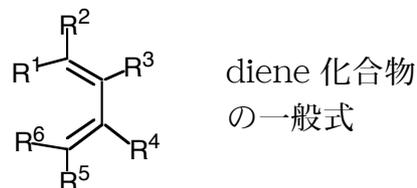


図1. C₆₀の付加反応（括弧は文献番号に対応）

なった以上、この分子が芳香族の反応性を示すかどうかを実験的に示せるはずである。

C_{60} は電子アクセプターとしての性質が強いことがすでに明らかになっていたので、Diels-Alder反応におけるジエンと反応する試薬（求ジエン試薬）として使えるかどうかに興味を持たれた。Diels-Alder反応とは、協奏的 [2+4] 付加環化反応の一種であり、新たな二つのC-C結合を伴いながら六員環を与える有機合成上重要な反応である。ジエンとして典型的な、シクロペンタジエン、2,3-ジメチルブタジエン、ジフェニルベンゾフラン、およびアントラセンを用いたところ C_{60} は速やかに付加反応を起こした。この生成物を ^{13}C -NMRの手法を用いて付加部位の構造を調べ、六員環-六員環接合部で閉じている構造Aをもつことを明らかにした¹⁾。なお、付加体が環式である場合の付加部位については可能ないくつかの構造を以下に示すが、これらすべての存在が確認されたわけではない。



この分野は大変に競争が激しく、時を同じくして別の研究グループからも同様の反応が報告されたが²⁾、後述するように、我々は多重付加体をも単離・同定している。

続いて、ベンザインと C_{60} との反応を行った。ベンザインは、縮合芳香族に [2+4] 付加することが知られる（例えばアントラセンからトリプチセンの合成）。実際に反応を行ったところ、確かに付加体を与えたが、その構造はA型かE型かを当時は決めかねていたまま報文にした³⁾。海外から同時期に同様の反応が報告され⁴⁾、その中で ^{13}C -NMRから付加体の構造をA型と予想していた。我々はもっと強力な証拠を挙げようとしているうちに、図2に示すような、若干の置換基を導入した分子についてのX線結晶構造解析を行うことができた⁵⁾。構造は確かに [2+2] のA型だった。なお、この研究は C_{60} 有機付加体の構造解析では国内では初めての例となった。

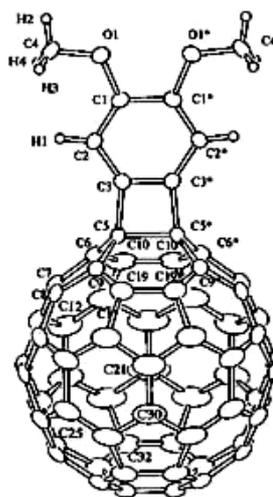
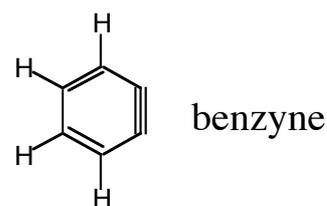


図2. C_{60} ベンザイン付加体の分子構造

以上の反応から明らかのように、 C_{60} は明らかに縮合多環芳香族とは異なる反応性を有している。どちらかと言えば局在二重結合化合物としての性質が強い。このことは、 C_{60} 内にある六員環は結合交替しており、3つの五-六員環接合部の（単結合的な）長い結合と3つの六-六員環接合部の短い（二重結合的な）結合からなることが示されている実験事実と合う。

次に我々は [2+1] 環化付加反応を調べた。カルベン ($R_2C:$)、ニトレン ($R-N:$) といった活性化学種は C_{60} に付加反応することは予想できるが、その付加体の構造に関しては、当時かなりまちまちな報告があった。我々の行った反応は、トリクロロ酢酸ナトリウムの熱分解⁶⁾、あるいは、トリハロメタンと塩基との反応により⁷⁾、まずジハロ

カルベンを発生させ、それを系中で C_{60} に捕捉させるという反応であった。その付加体の構造は種々のスペクトルから判断して、A型であり、局在二重結合に対するカルベンの付加として全く合理的な構造であった。一方、最初にジフェニルメチレンを付加させた化合物は、B型として報告されていた^{8a)}。この構造はその後、A型と訂正されることになった^{8b)}。現在では反応のメカニズムと照らし合わせて彼らの合成方法によればD型が、直接カルベンを付加させるとA型が得られるという作り分けも可能ながわかってきている。当時は付加体の分子構造に関してかなり熱の入った議論が繰り広げられていた。

ニトレン付加反応について我々の行った反応は、 $R-C(=O)-N:$ ⁹⁾ および、 $R_2N-N:$ ¹⁰⁾ との反応である。種々のスペクトルから、この付加体の構造はA型であることがわかったが、当時フラーレンの窒素付加体としてはD型のみが知られているのみであったので、フラーレンアジリジン（含窒素三員環）の合成として、これは初めての例であった。 $C_{60} > N-$ の先に電子吸引性置換基であるカルボニルや電子供与基であるアミノ基を持つ分子が合成できるようになったわけで、フラーレンの電子構造に与える置換基の影響を議論することができた¹⁰⁾。

そのほか、[2+3]環化付加反応¹¹⁾、環状でない付加体¹¹⁾、開いた付加体（D型）の合成¹²⁾などについては拙著報文を参照されたい。

【多官能基化；付加の配向性】

付加反応は C_{60} の六-六員環接合部でおこり、主としてA型の分子を与えることを見てきた。さて、 C_{60} 中に二重結合は30箇所ある。一分子目の付加の後、二分子目が付加する際には、図3に示すように異性構造が可能である。付加した基が次の付加反応の部位を制御する性質（配向性）に興味を持たれた。

C_{60} に対して二分子のアントラセンを付加させたところ、¹³C-NMRから判断される分子の高対称性は両極構造（図3のi）を持つことを示した^{1, 13)}。これは、多付加体の構造を明らかにした初めての例である。最近、海外のグループによりこの分子の結晶構造解析が行われ^{14a)}、また、アントラセンが可逆的に脱離することを利用して付加配向の制御基に利用することが行われている^{14b)}。すなわち、アントラセンを両極に付加させてそこをブロックし、他の付加基を赤道面上に四つ導入し（図3のdとeなど）、アントラセンをはずすと、選択的に赤道方向の四付加体を得られるという。

また、我々は C_{60} の過酸酸化を行い、既知である $C_{60}O$ の他に、 $C_{60}O_2$ を単離した。 $C_{60}O_2$ は六-六員環接合部でエポキシド（含酸素三員環）をなしている。 $C_{60}O_2$ の¹³C-NMR解析によれば、生成物は単一で、分子の対称性から、二番目の酸化の攻撃部位は図3のうちのa、bまたはfである、と可能性のある構造を絞り込んだ¹⁵⁾。さらに口頭発表においては、単純Hückel法による分子軌道計算によりHOMOの係数を見て、aがもっとも可能性が高いと話していた。ところで、縮合多環芳香族の酸化は、癌原性ベンズピレンなどの代謝活性化と関連している。フラーレンの生体に及ぼす影

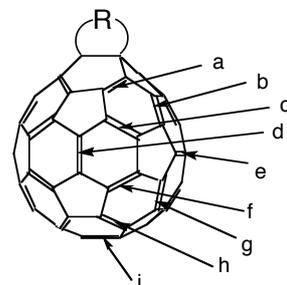
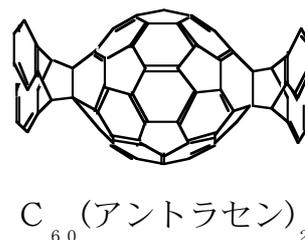


図3. 六-六員環接合部に反応するとしたときの、可能な二番目の反応部位



C_{60} (アントラセン)₂

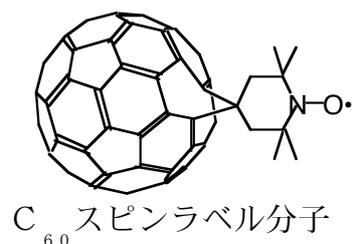
響を調べている薬学の研究グループは、生体系を模した酸化剤系によりC₆₀を酸化して、C₆₀O、C₆₀O₂およびC₆₀O₃を得て、そのエポキシドはお互い隣り合っていると報告した¹⁶⁾。C₆₀O₂の構造に対する決定的な証拠はX線結晶構造解析により得られ¹⁷⁾、その構造は確かにaの部位で反応したものだだった。

【役に立つフラーレン誘導体】

本研究はC₆₀の反応性を調べる基礎研究であるにしても、その生成物は何らかの役に立つものであって欲しいと願っている。C₆₀は超伝導体を与えたり、強磁性体を与えたりすることで脚光を浴びたが、フラーレンの誘導体は、分子の対称性が低下し、そのような物性の発現にとっては不利になると予想されている。我々もC₆₀有機誘導体のテトラキスジメチルアミノエチレン錯体の磁性などを調べたが、興味ある成果は得られなかった。

フラーレンの電子アクセプター性に基づいてその誘導体を電子写真における電荷発生剤や輸送剤として用いられるかどうかを調べた。その際にフラーレンがポリマー媒体と混じりあわないことが障害となる。そこで、C₆₀共役系を保持させてアクセプター性の低下を抑えつつ、相溶性を高めるために長鎖のジアルキルメチレンを導入した¹²⁾。それらを実際に評価してみると、溶媒への溶解性の向上と電子移動度に良好な相関がみられた。

また、フラーレンを分子系、特に生体系に導入する場合、その存在部位やその置かれた環境をESRにより調べることができるようなスピンラベル分子を合成した¹⁸⁾。この分子は実際、フラーレン骨格自身にラジカルアニオンが発生した様子を調べるスピンプローブとして利用された¹⁹⁾。



【結び】

以上、筆者らによるフラーレン化学の研究成果を、他の研究グループの成果と関連させて記した。研究のブームは現在沈静化を見せているが、フラーレン自身あるいはその誘導体の応用を拓いて行くには今後も息の長い研究が重要である。有機化学的な合成手法から言えば、その導入基の可能性は依然として無限にある。フラーレン科学が応用段階にさしかかっている現在、理学工学薬学を含めたこの分野のさらなる発展を願う次第である。

【文献】

- 1) M. Tsuda, T. Ishida, T. Nogami, S. Kurono, and M. Ohashi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 1296; M. Tsuda, T. Ishida, T. Nogami, S. Kurono, and M. Ohashi, *Fullerene Sci. Technol.*, **1**, 275 (1993).
- 2) V. M. Rottello et al., *Tetrahedron Lett.*, **34**, 1561(1993); B. Kräutler et al., *Helv. Chim. Acta*, **76**, 1626 (1993); J. A. Schlueter et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 972.
- 3) M. Tsuda, T. Ishida, T. Nogami, S. Kurono, and M. Ohashi, *Chem. Lett.*, **1992**, 2333.
- 4) S. H. Hoke II et al., *J. Org. Chem.*, **57**, 5069 (1992).
- 5) T. Ishida, K. Shinozuka, T. Nogami, S. Sasaki, and M. Iyoda, *Chem. Lett.*, **1995**, 317.
- 6) M. Tsuda, T. Ishida, T. Nogami, S. Kurono, and M. Ohashi, *Tetrahedron Lett.*, **1993**, 6911.
- 7) T. Ishida, T. Furudate, T. Nogami, M. Kubota, T. Hirano, and M. Ohashi, *Fullerene Sci. Technol.*, **3**, 399 (1995).
- 8) a) T. Suzuki et al., *Science*, **254**, 1186 (1991); b) M. Prato et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 8479 (1993).
- 9) T. Ishida, K. Tanaka, and T. Nogami, *Chem. Lett.*, **1994**, 561.
- 10) S.-y. Kuwashima, M. Kubota, K. Kushida, T. Ishida, M. Ohashi, and T. Nogami, *Tetrahedron Lett.*, **1994**, 4371.
- 11) A. Komori, M. Kubota, T. Ishida, H. Niwa, M. Ohashi, and T. Nogami, *Tetrahedron Lett.*, **37**, 4031 (1996).
- 12) M. Kawasumi, T. Ishida, and T. Nogami, *Fullerene Sci. Technol.*, **4**, 357 (1996).
- 13) T. Ishida, M. Tsuda, T. Nogami, S. Kurono, and M. Ohashi, *Fullerene Sci. Technol.*, **2**, 155(1994).
- 14) a) B. Kräutler et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **35**, 1204 (1996); b) R. Schwenninger et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 9317 (1997).
- 15) T. Ishida, K. Tanaka, T. Furudate, T. Nogami, M. Kubota, S. Kurono, and M. Ohashi, *Fullerene Sci. Technol.*, **3**, 85 (1995).
- 16) T. Hamano et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 1537.
- 17) A. L. Balch et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 8926 (1995).
- 18) T. Ishida, K. Shinozuka, M. Kubota, M. Ohashi, and T. Nogami, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 1841; *Tetrahedron*, **52**, 5103 (1996).
- 19) R. Arena et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 789 (1997).

(1998年2月記)