

Title	特異な構造をもつ有機分子の電子的性質
Author(s)	村田, 靖次郎
Citation	京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム研究 成果報告書 (2014), 2013: 7-8
Issue Date	2014-03
URL	http://hdl.handle.net/2433/186414
Right	
Type	Article
Textversion	publisher

特異な構造をもつ有機分子の電子的性質

Electronic Properties of Organic Molecules with Novel Structure

化学研究所 構造有機化学 村田靖次郎

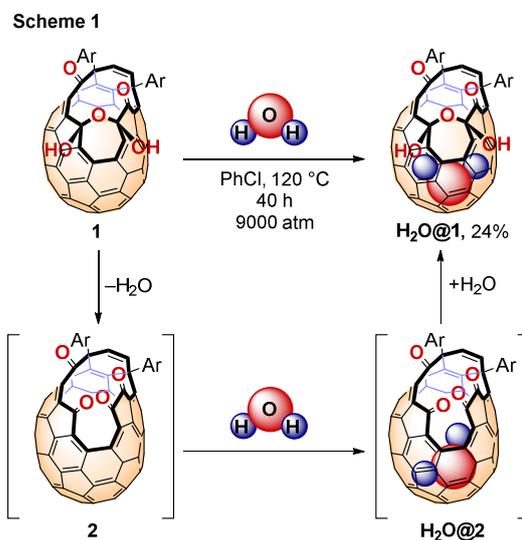
背景と目的

フラーレンは sp^2 炭素が球状に結合した分子であり、これまで骨格外側に官能基を付加させることにより様々な機能が付与されてきた。しかし、フラーレンの新たな機能を開拓するには、従来にはない手法でその構造と電子状態を制御することも必要である。開口フラーレン類は、小分子を内包した内包フラーレン^{1,2}の前駆体として有用であり、フラーレン内部に小分子を導入することができれば、その外形を変化させることなく電子状態を内側から制御することが可能になる。しかし、開口フラーレン類の有機合成法は限られているため、さらなる開発が望まれている。

当研究室では既に、水分子を内包したフラーレン $H_2O@C_{60}$ の有機化学的な合成法を開発した³。この手法を内部空間の大きい C_{70} に適用することに興味をもたれるが、 C_{70} は C_{60} に比べて対称性が低いため精製の困難な異性体混合物を与えることが多く⁴、開口部をもつ C_{70} 誘導体の合成は当研究室の報告を含めて未だ数例しかない^{1,5,6}。本研究では、 C_{70} 骨格上に巨大な開口部を構築し、開口部からの原子・分子の導入に関して実験および計算化学の両面から検討した。さらに、硫黄原子がフラーレン骨格上の炭素原子を置換したチアフラーレン $C_{60}S$ 誘導体の合成について検討した。

結果と考察

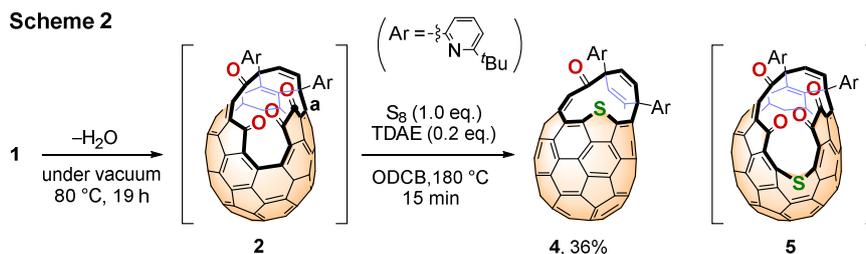
まず、 $H_2O@C_{60}$ の合成経路³を参考に、 C_{70} の骨格上に 13 員環の開口部を構築した化合物 **1** を合成し、その構造を X 線結晶構造解析により決定した。次に、 C_{70} 開口体 **1** に対する水分子の挿入反応を検討した (Scheme 1)。この反応では、熱的に開口部から水分子が脱離することにより、**1** の開口部が 16 員環に拡大された **2** が発生した後、水分子が C_{70} 骨格内部に導入されると期待した。 $H_2O@C_{60}$ の合成条件³を参考に、**1** のトルエン溶液に水存在下 $120^\circ C$ で高圧 (9000 気圧) を作用させたところ、溶液中に多量の沈殿が生じた。種々の溶媒を検討した結果、クロロベンゼン溶液に高圧 (9000 気圧) を作用させると内包率 24% で $H_2O@1$



が生成したが、 C_{60} の場合と比較して水分子の導入が困難であることがわかった。この理由について考察するために、アルゴン原子の導入をモデル系として理論計算をおこなったところ、開口 C_{70} 誘導体 **1'** に導入する障壁エネルギーが類似の構造をもつ C_{60} 誘導体 **3** の値に比べて 4.7 kcal/mol 高くなり、**1'** の開口部のサイズがより小さいことが示唆された。 $H_2O@1$ (内包率 6%) を用いて開口部の閉環を検討したところ、 $H_2O@C_{70}$ (内包率 5%) が得られたが、水分子を効率的に導入するためには更なる開口部の

拡大が必要である。

開口部を拡張する方法はいくつかあるが、当研究室で開発した硫黄挿入による環拡大反応は開口部を拡大するのに有用である⁶⁻⁸。そこで、この反応を13員環開口体**1**に適用した。まず、**1**を真空下で加熱することにより、水分子が脱離した開口体**2**を発生させた後、TDAE (テトラキスジメチルアミノエチレン) 存在下での単体硫黄との熱反応を検討した(Scheme 2)。この反応では、**2**の開口部に硫黄原子が挿入され、開口部が拡大された17員環開口体**5**の生成を期待したものの、別の化合物**4**が36%収率で生成することがわかった。化合物**4**の構造はX線結晶構造解析により決定し、硫黄原子がカルボニル炭素**a**と置き換わった構造をもつことが明らかとなった。これは、フラーレンの骨格炭素が硫黄で置換されたチアフラーレン C₆₀S の開口誘導体と考えることができる。



参考論文

- 1) G. Vougioukalakis, M. Roubelakis, M. Orfanopoulos, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 817.
- 2) M. Murata, Y. Murata, K. Komatsu, In *Organic Nanomaterials: Synthesis, Characterization, and Device Applications*; T. Torres, G. Bottari, Eds.; John Wiley & Sons: Hoboken, New Jersey, 2013; pp 225-240.
- 3) K. Kurotobi, Y. Murata, *Science* **2011**, 333, 613.
- 4) A. Hirsch, M. Brettreich, *Fullerenes: Chemistry and Reactions*; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. kGaA Publishers: Federal Republic of Germany, 2005.
- 5) P. Birkett, A. Avent, A. Darwish, H. Kroto, R. Taylor, D. Walton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1869.
- 6) Y. Murata, S. Maeda, M. Murata, K. Komatsu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 6702.
- 7) Y. Murata, M. Murata, K. Komatsu, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 1600.
- 8) T. Futagoishi, M. Murata, A. Wakamiya, T. Sasamori, Y. Murata, *Org. Lett.* **2013**, 15, 2750.

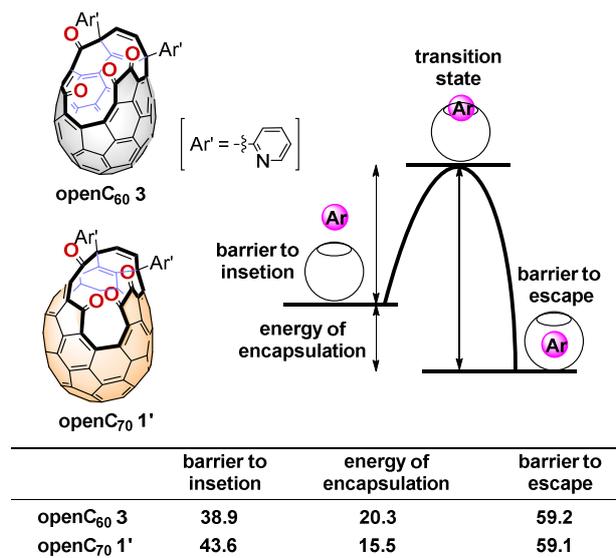


Figure 1. Predicted activation barriers for insertion and escape, and energies (M06-2X/3-21G, kcal mol⁻¹) of encapsulation for argon atom inside the open-cage C₆₀ and C₇₀.