

氏名	田中輝彦		
学位の種類	博士(理学)		
学位記番号	博甲第224号		
学位授与の日付	2018年3月31日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当		
学位論文の題目	Reaction and structural chemistry of open-cage fullerenes		
論文審査委員	主査	神奈川大学 教授	加部 義夫
	副査	神奈川大学 教授	木原 伸浩
	副査	神奈川大学 教授	辻 勇人
	副査	神奈川大学 教授	松原 世明

【論文内容の要旨】

本論文は、フラーレン化学の中で、内包フラーレンやヘテロフラーレンの合成に重要な中間体である穴あきフラーレンの反応と構造解析法について報告している。はじめに C_{60} と 4,5-ジアルコキシアントラニル酸と亜硝酸イソアミルから得られる付加体が[5,6]フレロイド構造ではなく、ラクトン構造を有する[6,6]メタノフラーレンであることを HMBC 等の 2D NMR を用いて明らかにした。次に穴あきフラーレンへの Diels-Alder 反応やヒドロアミノ化反応について、 ^{13}C -enrich した化合物を合成し、その 2D INADEQUATE NMR を測定することで立体構造の完全決定に成功し、位置選択的な Diels-Alder 付加体ならびにヒドロアミノ化反応が進行していることを明らかにした。その際二重ヒドロアミノ化では常温常圧での水内包フラーレンの合成に成功した。

第1章 序論

フラーレンはグラファイト、ダイヤモンドに続く炭素の同素体として 30 年ほど前に発見された分子であるが、 C_{60} に代表されるフラーレンでは各炭素が sp^2 混成した球状の分子であり、また 4 Å の空孔を持つ特異な構造を有することから、発見当初より様々な研究が行われてきた。その中でも空孔内に原子・分子・イオンを包摂した内包フラーレンの合成は、空孔内における単原子・単分子の挙動を探る分子プローブとなることに加え、金属内包フラーレンでは内包された金属からフラーレン骨格へ電荷移動が起こることによってフラーレン表面における反応性にも変化が生じるなど、興味深い研究が報告されてきた。

しかしながら、内包フラーレンは従来のアーク放電法を用いた手法では 0.1% 程度しか得られない。そこでフラーレン表面に適切な穴を開け、その開口部から原子・分子・イオンなどを包摂させる“分子手術法”が提案された。Wudl らはアジド化合物からアザフレロイドを合成し、その橋頭位オレフィンを一重項酸素にて酸化開裂することで初めてフラーレンの表面に穴を開くことに成功した。この穴あきフラーレンは 11 員環の開口部を有していたが、最も小さな単原子分子である He さえも内包するには至らなかった。しかし、フラーレンの表面に穴を開ける手法が確立されたことを受けて、その後 Rubin、小松、岩松、村田、Gan、Whitby、Yeh、らによってより大きな開口部を持つ穴あきフラーレンが合成され、またその開口部から He、 H_2 、 Li^+ 、 H_2O 、CO、 N_2 、 O_2 、HF、HCHO、HCN を内包することに成功している。本来高い対称性を持つフラーレンではあるが、

これら内包穴あきフラレンの反応で多置換化、誘導体化が進行すると、 C_1 対称と呼ばれる対称性のない化合物が多く生成され、その構造決定は困難である。立体構造を決定するためには、単結晶 X 線構造解析を用いるか 2D NMR などの解析手段を用いるしか手法が無い。とくに炭素リッチなフラレン誘導体は 2D NMR による構造解析も一般に困難で、唯一、長時間の測定が必要であるが、炭素-炭素のつながりが解析できる 2D INADEQUATE NMR を用いるしかなく、この手法が多くフラレン系化合物について現在選択できる最良の方法と考えられる。

第 2 章 [5,6]開環構造を持たないベンザイン- C_{60} 付加体の構造

2001 年に西村らは C_{60} とアミノジメトキシ安息香酸を反応させると [6,6]メタノフラレンを有するベンザイン付加体が選択的に得られることを報告した。2009 年、Wang らによって同じアミノジメトキシ安息香酸と C_{60} の反応においてアミンを添加することで双性イオン中間体を経由してラクトンをも有する [6,6]メタノフラレンが良好な収率で得られることが報告された。それに対し 2013 年に Yang らは同様の反応においてアルコキシ基をメトキシ基からブトキシ基に変えるだけで、ベンザイン付加体の構造が [6,6]メタノフラレンから [5,6]フレロイドになると報告している。第 2 章では Yang らの報告したブトキシ基を有するベンザイン付加体の構造の再検討及び Wang らと同様の条件で C_{60} をアミノジアルコキシ安息香酸と反応させてラクトンをも有する [6,6]メタノフラレンが合成できるのかどうか検討を行った。

C_{60} とアミノジアルコキシ安息香酸を亜硝酸イソアミル、トリエチルアミンとともに反応させ、 ^1H NMR を確認したところフェニル基のメチンとメトキシ基、ブトキシ基のピークがそれぞれ 2 本ずつ見られることから、アルコキシ基が非等価であることが分かった。 ^{13}C NMR より 160 ppm 付近にカルボニルのピーク、95 ppm 及び 60 ppm 付近にラクトンの付加位置の四級炭素のピークが確認でき、フラレン骨格由来の炭素ピークが 27 本見られることから C_s 対称であることも分かった。また、MALDI-TOF MS にてラクトン構造の親イオンピークが検出され、IR においても CO のピークが確認された。さらに、立体構造を詳細に検討するため HMBC スペクトルを測定したところ、フェニル基のメチンピークとフェニル基の付け根の四級炭素ピークとの間に相関が見られることから、これらのピークは三結合以内であることが示された。フェニル基のもう 1 つのメチンピークとカルボニルの炭素ピークとの間にも相関が見られ、これらのピークも三結合以内であることが示された。このことから付加体の構造はラクトンをも有する [6,6]メタノフラレンであることが証明された。また、ジブトキシ体についても同様の HMBC スペクトルが得られたので、同じく δ ラクトン [6,6]メタノフラレン構造に帰属された。

第 3 章 C_{60} ケトラクタム型穴あきフラレンの選択的な Diels-Alder 反応

第 1 章に述べたように、1995 年 Wudl らによってはじめて穴あきフラレンが合成できることが報告された。穴あきフラレンの反応は高い対称性を持つフラレンの対称性を徐々に減らしていく反応経路でもあり、対称性を失ったフラレン誘導体では骨格炭素数の割に導入した置換基の数が少なく、立体構造の同定に決定打が足りない場合もある。例えば 2013 年、Gan らはケトラクトン型穴あきフラレンの開口部周辺の α, β 不飽和ケトンに位置選択的に Diels-Alder 付加反応をすることを見出した。その X 線構造解析によって構造を決めることに成功している。結晶性の高い化合物であれば X 線で決めることができるが、そうでない場合では、長時間の測定が必要な 2D INADEQUATE NMR を用いるしかない。そこで第 3 章では、N 上がアシル置換およびシリルメチル置換ケトラクタム穴あきフラレンと 1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエンとの位置選択的 Diels-Alder 反応を検討したところ位置選択的に進行することを見出した。さらに ^{13}C -enrich した Diels-Alder 付

加体を合成し、2D INADEQUATE NMR を用いて、完全な構造決定を行った。まず HMBC スペクトルにて Diels-Alder 付加体の立体構造を確認した。穴あきフラレン開口部縁上のケトンと、ジフェニルブタジエンが付加して新たにできたメチンに相関ピークが観測されたことから、ケトンの左右どちらかに付加していることが明らかになった。さらに ^{13}C -enrich 体を合成し、2D INADEQUATE NMR を測定した。通常の 2D INADEQUATE NMR よりも ^{13}C -enrich の濃度を 10% から 30% へ上げ、そして NUS (Non Uniform Sampling) という新しい手法を用いることでより高分解能の測定結果を短時間で得ることができた。穴あきフラレン開口上のケトンのカルボニルとアミドカルボニルの炭素が 5 結合で連結し、その間のケトンに隣接して Diels-Alder 反応で新たにできた 4 級炭素が存在していることが分かった。このことより、1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエンの付加位置は開口部カルボニルの左側であることを証明することができた。

N 上の置換基をかえた化合物のすべての位置異性体とエンド/エキソ異性体について GIAO 計算を行うとエンド体のケミカルシフトが実測値とよく一致していることが示された。さらにエネルギーについては構造決定された異性体が最も安定であることが示された。とくに N 上が無置換体についても同じ結果であることから、位置選択性は N 上の置換基の高さではなく電子的な要因 (LUMO の偏り) で決定されると考えられた。

第 4 章 C_{60} ケトラクタム型穴あきフラレンのフェニルヒドラジンとの位置選択的ヒドロアミノ化反応と水内包

第 1 章に述べたように、環拡大方法の一つとしてヒドロアミノ化反応が知られおり、2005 年岩松・村田らは 12 員環の開口部を持つ穴あきフラレンと、フェニルヒドラジンとの反応により 16 員環の開口部を持つ穴あきフラレンを合成し、水素内包したことを報告している。同じく、村田らはフェニレンジアミンとの反応も検討し、16 員環の開口部を有する穴あきフラレンを合成した。さらに分子内で二段階目のヒドロアミノ化させることで、20 員環の開口部を有する穴あきフラレンを与え、常温での水内包を報告している。このヒドロアミノ化は論争を引き起こしており、2003 年に村田らはメトキシエトキシメチル (MEM) 基を有するケトラクタム穴あきフラレンとフェニルヒドラジンとの反応から環拡大生成物を得ること報告した。しかし、翌年 Orfanopoulos らは村田らと同じ反応を検討し、村田らが帰属した生成物とは異なる構造を提唱した。この構造は主に NOE 差スペクトル測定と ^1H - ^{13}C デカップリングにより帰属されている。そこで第 4 章では、先ほどの章にて利用した ^{13}C -enrich した化合物の 2D INADEQUATE の手法を用いてヒドロアミノ化反応の論争に終止符を打ちつつ、さらなる環拡大方法として二重ヒドロアミノ化による内包フラレンの合成を目指し検討を行った。

フェニルヒドラジンの付加位置を特定するために ^{13}C -enrich した化合物を合成し、その 2D INADEQUATE NMR を測定した。ケトン部位を出発点として、反応して新たにできた骨格メチレンを経て、開口部の反対側にあるアミドカルボニルまで 9 結合で炭素が連結していると読み取ることができた。このことから化合物はケトンの左側にフェニルヒドラジンが付加していることが明らかになり、村田らの提唱していた構造が正しいことが証明された。

一方 MEM 基では当量を上げて二重ヒドロアミノ化は進行しなかったため、N 上に電子吸引性の置換基を持つ穴あきフラレンにおいてフェニルヒドラジンの当量を 2 倍に増やして検討を行った。 ^1H -NMR より中磁場にフラレン骨格に新たにできたメチレンのダブルットのピーク 4 つと付加したヒドラジンの NH のピークが 2 つ確認でき、そして -9.8 ppm 付近にピークが観測されることから水を内包していることが確認された。 ^{13}C NMR より、反応して新たにできた骨格メチレンのピーク 2 つと骨格の sp^2 炭素とカルボニル炭素が合計 60 本見えることから、穴あきフラレンにフェ

ニルヒドラジンが2分子付加した水内包穴あきフラーレンが得られたと考えられる。また水の内包率は約82%であった。得られた化合物水内包穴あきフラーレンの構造を決定するためにHMBCスペクトルを測定した。1段階目のヒドロアミノ化がMEM基と同様のケトンの左側の位置に反応し、さらにケトン側のカルボニル基と新たにできた骨格メチレンとの相関が見られることから、その構造を決定した。なお水内包フラーレンとD₂Oの交換実験では、ヒドラゾン基のNHは容易にその¹H NMRのピークが消失するにもかかわらず、ヒドラゾン基のストッパー効果により内包されたH₂Oとの交換は遅くなっていることが示された。

【論文審査の結果の要旨】

本論文は穴あきフラーレンとその反応で生成する穴あきフラーレン化合物の構造決定法について、フラーレンの対称性を利用してHMBC等の2D NMRを測定すること、また対称性が無い場合は¹³C-enrichした化合物を合成し2D INADEQUATE NMRを測定することで、得られた化合物の完全な構造決定をできることを示した。具体的には、[5,6]フレロイド構造と報告されたベンザイン付加体を、実はδラクトン[6,6]メタノフラーレン構造であることをHMBC等の2D NMRを用い明らかにし構造の訂正を行った。次に穴あきフラーレンの開口部におけるDiels-Alder反応が位置選択的に進行することを見出し、その構造を¹³C-enrichした化合物を合成し2D INADEQUATE NMRを用いて完全に決定した。またその位置選択性は穴あきフラーレンの電子状態(LUMO)に由来することを理論化学から明らかにした。最後に長年論争になっていた、N上がMEM置換のケトラクタム型穴あきフラーレンのヒドロアミノ化生成物について、同じく¹³C-enrichした化合物を合成し2D INADEQUATE NMRを用いて、その構造を完全に決定し論争に終止符を打つことができた。さらにN上が電子吸引基の穴あきフラーレンでは二重ヒドロアミノ化が、常温・常圧で水の内包を伴い進行することも明らかにした。以上、本論文は本邦のみならず、世界のフラーレン化学の合成・構造解析法に大きく貢献するものと認められ、博士(理学)に相応しいと思量するものである。