

有機合成化学的手法によるフラーレンの合理的合成



戸部 義人*

Approaches to Rational Synthesis of Fullerenes based on Synthetic Methods of Organic Chemistry

Key Words : fullerenes, polyynes, polycyclic compounds
laser-desorption time-of-flight mass spectrometry

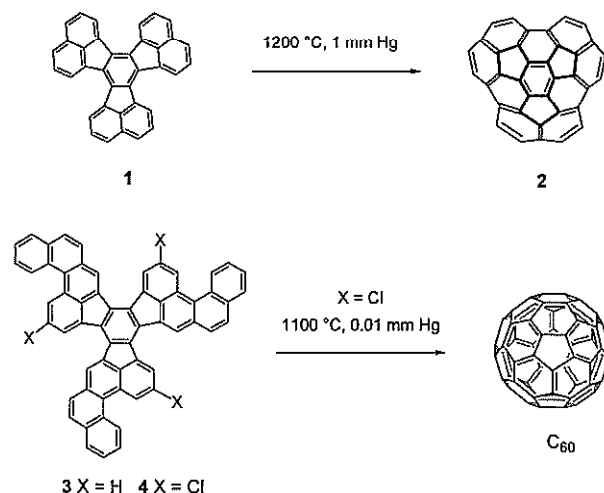
1. フラーレンの生成メカニズム

フラーレンやナノチューブなどの新しい構造をもつ炭素材料は、ボトムアップ型のナノテクノロジーを支える物質として重要であり、多岐にわたる応用研究が行われている。ナノチューブについては多層、単層の作り分けやネットワーク構造の制御などが実現しつつあり、また金属触媒を用いる気相成長法による単層ナノチューブの生成機構についてもかなり明らかになりつつある。有機金属化合物の熱分解ではほぼ定量的にナノチューブができるという報告も最近なされた¹⁾。一方、フラーレンはグラファイトのアーク放電、抵抗加熱、レーザー蒸発などによって得られるほか、炭化水素の不完全燃焼によっても合成できることが知られており、この方法を用いる大規模生産により大量かつ安価に供給される見通しである。しかし、いずれの方法においてもC₆₀はいわば60個の炭素が偶然サッカーボールの形になってできる生成物であり、その生成メカニズムについてはいくつかの提案がなされているにもかかわらず、いまだに確かなものはない²⁾。この謎を解きフラーレンを合理的に合成することは単に科学者の好奇心を満たすだけでなく、従来の製造法では得られない炭素数の大きな高級フラーレン、炭素以外の元素を含むヘテロフラーレン、炭素の殻の中に金属原子などを取込んだ内包フラーレンなどを合成できる可能性

があるため、新規材料開発の観点からも重要な研究であり、世界中で多くの研究者がこの問題に取り組んでいる。本稿では、我々の研究グループの成果を交え、その動向を紹介する。

2. フラーレンの合理的合成法

C₆₀を有機化学的手法を用いて合成する方法は主に二つに大別できる。一つは芳香族炭化水素の脱水素を伴う環形成反応を用いる方法であり、たとえば市販されている化合物1を約1200°Cで真空下熱分解すると、フラーレンの部分構造をもつボウル状(お椀形)炭化水素2が得られる³⁾。さらに環を積み上げていくとC₆₀の展開図の形をした炭化水素C₆₀H₃₀(3)に到達し、あたかも展開図から立体模型を組み立てるようにC₆₀を作るという方法が考えられる。実際、Scottらは3の3ヶ所に塩素原子が導入された化合物4を合成し、それを1100°Cで真空下熱分解を行うことにより微量ではあるがC₆₀を合成することに成功した(式1)⁴⁾。

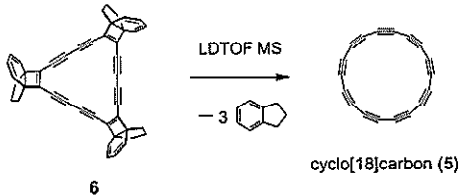


式1. 芳香族炭化水素1の熱分解によるボウル状炭化水素2の生成と炭化水素4の熱分解によるC₆₀フラーレンの生成



* Yoshito TOBE
1951年10月生
1979年大阪大学大学院・工学研究科・石油化学専攻修了
現在、大阪大学大学院・基礎工学研究科・物質創成専攻、教授、工学博士、構造有機化学、有機合成化学
TEL 06-6850-6225
FAX 06-6850-6229
E-Mail tobe@chem.es.osaka-u.ac.jp

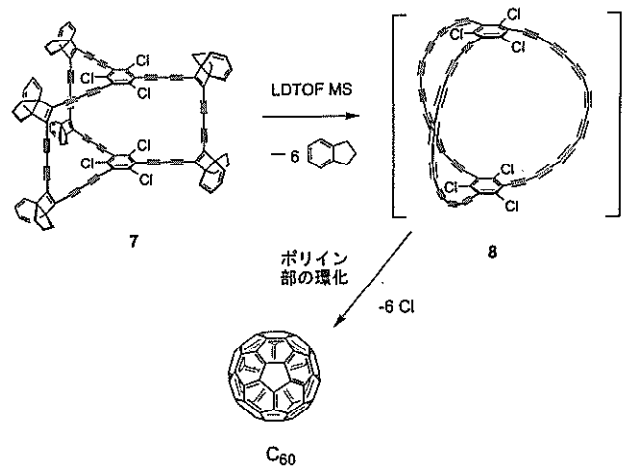
第二の方法は、我々が取組んでいる高反応性の環状ポリインの環形成反応を用いる方法で、合理性の観点からは第一の方法より劣るが、その分反応機構の点では興味もたれる方法である。我々は安定な前駆体分子から穏和な条件下で高い反応性を有するポリインを発生させ、それらを分光学的に同定するとともに分子内あるいは分子間の環形成反応により新しいパイ共役系に変換することを目的とした研究を行っている。たとえば、シクロ[18]カーボン(5)とよばれる炭素数18の環状化合物を、四員環を含む安定な前駆体6の[2+2]環開裂反応を用いて気相で発生させ(レーザーデソープションマスマスペクトル条件下(以下LDTOF MSとする)), 紫外光電子分光法(UPS)を用いてその分子構造を解明した(式2)⁵⁾。ここで、前駆体6にはプロペラ状のかさだかい部分がついているが、これは芳香族成分(インダン)として脱離するだけでなく、すでにかかなりの数のアセチレン結合を分子内に有し爆発的に分解する可能性のある前駆体分子そのものを安定化するのに役立っている。



式2. [2+2]開裂反応を用いるシクロ[18]カーボン(5)の生成

そこで、この方法を用いて特定の炭素数をもつ三次元構造のポリインを発生させれば、高反応性のポリイン部分が環化してフラレン構造をもつ炭素クラスターが生成するのではないかと考えた。実際、前駆体7からLDTOF MS条件下において三次元ポリイン $C_{60}Cl_6$ (8)を発生させたところ、図1に示すようにポリイン鎖の環化-脱塩素化によって C_{60} フラレンが生成することを見いだした(式3)⁶⁾。これは有機化合物から C_{60} イオンを炭素数選択的に発生させた初めての例であり、フラレンの仲間を合理的に合成する方法に導きうるものである。つまり、この方法を用いて C_{60} 以外の炭素数をもつフラレン類を選択的にできる可能性がある。

たとえば、その安定性や構造が議論的になって



式3. 化合物7からポリイン8を経る C_{60} フラレンの生成

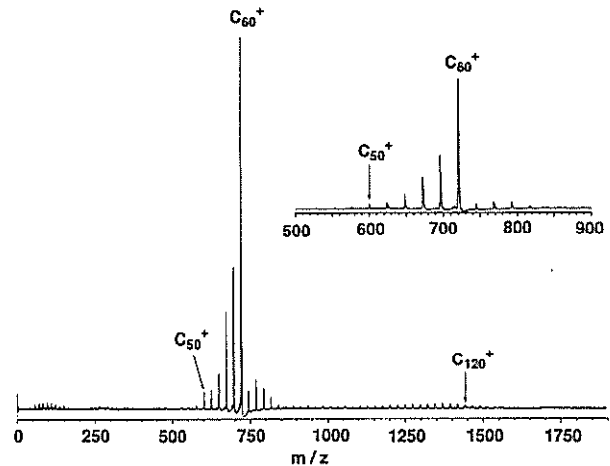
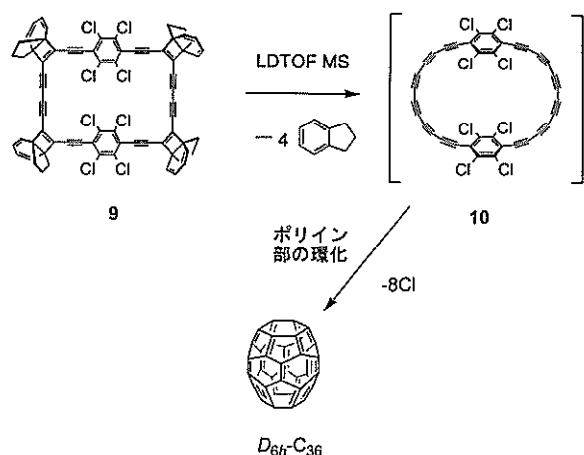


図1. C_{60} 前駆体7のレーザーデソープションマスマスペクトル(陽イオンモード): C_{60} フラレンイオンのピークが強く観測される。

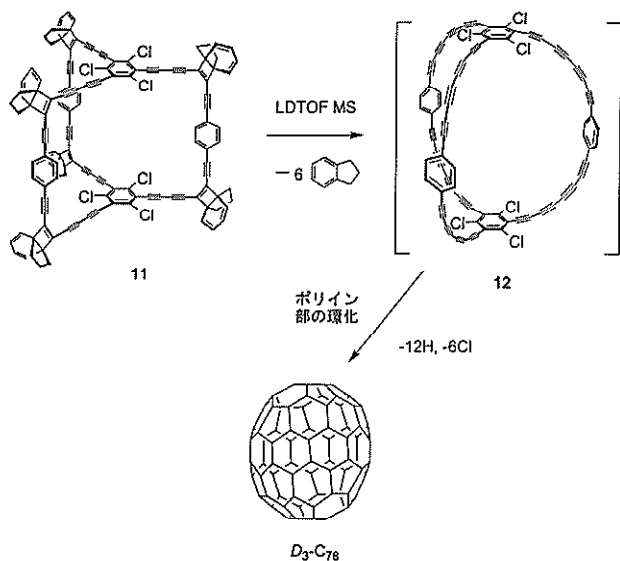
いる C_{36} が、LDTOF MS条件下で前駆体化合物9から生成したポリイン10の環化-脱塩素化によって生成することを見出した(式4)⁷⁾。同様に C_{78} フラレンについても、前駆体11のLDTOF MSスペクトルを測定したところ、ポリイン12とそれから塩素と水素が脱離した C_{78} が生成することが明らかになった(式5)⁸⁾。 C_{78} には複数の構造異性体が存在するので、こうして生成した C_{78} の構造について調べ、構造選択性の有無について検討している。まだフラレンを大量に合成するにはいたっていないが、この方法はグラファイトの蒸発では得にくいフラレン類やさらにはナノチューブなどの巨大パイ電子系の選択的合成に発展するものと期待している。この研

究は、京都大学理学研究科の若林知成博士との共同研究であり、この場を借りて感謝申し上げる。

文 献



式4. 化合物9からポリイン10を経るC₃₆フラーレンの生成



式5. 化合物11からポリイン12を経るC₇₈フラーレンの生成

- 1) V.S.Iyer, K.P.C.Vollhardt, R.Wilhelm, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42, 4379(2003).
- 2) 総説: N.Goroff, *Acc. Chem. Res.*, 29, 77 (1996).
- 3) R.B.M.Ansems, L.T.Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 2719(2000).
- 4) L.T.Scott, M.M.Boorum, B.J.McMahon, S.Hagen, J.Mack, J.Blank, H.Wegner, A. de Meijere, *Science*, 295, 1500(2002).
- 5) Y.Tobe, T.Fujii, H.Matsumoto, K.Naemura, Y.Achiba, and T.Wakabayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 2758 (1996); Y.Tobe, H. Matsumoto, K. Naemura, Y. Achiba, and T. Wakabayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 35, 1800 (1996); Y.Tobe, T. Fujii, H.Matsumoto, K.Tsumuraya, D.Noguchi, N. Nakagawa, M. Sonoda, K. Naemura, Y. Achiba, and T. Wakabayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 1762(2000); T. Wakabayashi, M.Kohno, Y.Achiba, H. Shiromaru, T. Momose, T.Shida, K.Naemura, and Y.Tobe, *J. Phys. Chem.*, 107, 4783(1997).
- 6) Y.Tobe, N.Nakagawa, K.Naemura, T.Wakabayashi, T.Shida, Y.Achiba, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 4544(1998); Y.Tobe, N.Nakagawa, J.Kishi, M.Sonoda, K.Naemura, T.Wakabayashi, T.Shida, and Y.Achiba, *Tetrahedron*, 57, 3629(2001).
- 7) Y.Tobe, R.Furukawa, M.Sonoda, and T.Wakabayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40, 4072(2001).
- 8) R.Umeda, M.Sonoda, Y.Tobe, and T.Wakabayashi, unpublished results.

