

ジメチル-*o*-フェニレンジアミンによるフラーレン C₆₀ 誘導体の開口部拡大反応

(京大化研) ○李 輝・橋川 祥史・廣瀬 崇至・村田 靖次郎

Enlargement of an Opening on a Fullerene C₆₀ Derivative by Using Dimethyl-*o*-phenylenediamine (*Institute for Chemical Research, Kyoto University*)

○Hui Li, Yoshifumi Hashikawa, Takashi Hirose, Yasujiro Murata

We studied the reaction of dimethyl-*o*-phenylenediamine with an open-cage C₆₀ derivative at its 13-membered-ring opening including ketone, imine, and bis(hemiketal) functional groups. This reaction was found to provide compounds with different orifice substructures by changing temperature and additives. One of the products was formed by the reaction with two molecules of the diamine, whose structure was determined by the single crystal X-ray structure analysis, revealing the enlarged 20-membered-ring opening.

Keywords: Open-cage fullerene derivatives; Imines; Diamines; Condensation reactions; X-ray structures

フラーレン C₆₀ 骨格上への巨大開口部の構築¹は、その孤立内部空間への様々な化学種の隔離を達成し、バルクでは観測し得ない単一分子物性の探索を可能とする。

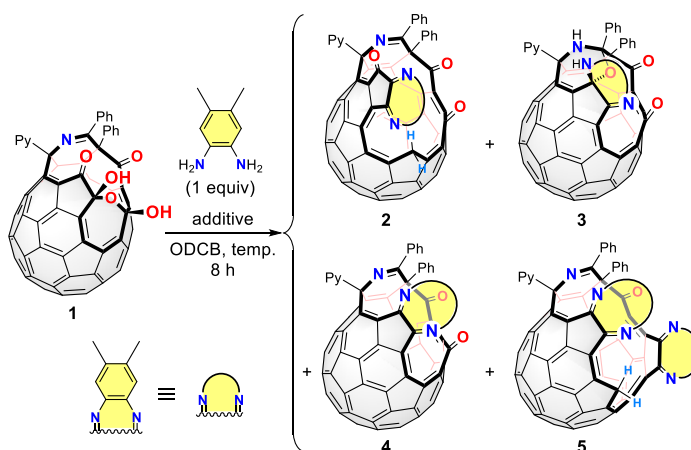
そこで本研究では、13 員環開口部にケトン・イミン・ビスヘミケタール官能基をもつ誘導体 **1**² とジメチル-*o*-フェニレンジアミンとの反応を検討した (Table 1)。**1** とジアミンをオルトジクロロベンゼン (ODCB) 中 150 °C で加熱すると、1 分子のジアミンと反応した 20 員環開口体 **2** が 59% の収率で得られた (entry 1)。酢酸を添加剤として加えた場合、60 °C において **3** が 40% の収率

で得られた (entry 2)。一方、この反応を 150 °C で行なったところ、**3** の脱水反応により生成した **4** に加えて、**2** とは異なる位置で炭素-炭素結合が切断された 20 員環開口体 **5** が得られた (entry 3)。これら 2 種類の化合物はピリジン存在下、より温和な条件においても生成することがわかった (entry 4)。これらの生成条件と反応機構との相関および得られた開口体の性質についても報告する。

(1) (a) Iwamatsu, S.-i; Uozaki, T.; Kobayashi, K.; Re, S.; Nagase, S.; Murata, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2668. (b) Chen, C.; Kuo, T.; Yeh, W.-Y. *Chem. - Eur. J.* **2016**, *22*, 8773. (c) Futagoishi, T.; Murata, M.; Wakamiya, A.; Sasamori, T.; Murata, Y. *Org. Lett.* **2013**, *13*, 2750. (d) Li, Y.; Lou, N.; Xu, D.; Pan, C.; Lu, X.; Gan, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 14144.

(2) Hashikawa, Y.; Kizaki, K.; Hirose, T.; Murata, Y. *RSC Adv.* **2020**, *10*, 40406.

Table 1. Reactions of **1** with dimethyl-*o*-phenylenediamine



Entry	Additive	Temp. (°C)	2 (%)	3 (%)	4 (%)	5 (%)
1	none	150	59	—	trace	trace
2	HOAc	60	trace	40	trace	trace
3	HOAc	150	4 ^a	trace	36	7 ^a
4	pyridine	60	trace	—	26	15

^aEstimated by ¹H NMR.