

## 二開口型フラーレン C<sub>60</sub> 誘導体の合成と反応性

(京大化研) ○貞井 俊平・橋川 祥史・廣瀬 崇至・村田 靖次郎

Synthesis and Reactivity of an Open-Cage Fullerene C<sub>60</sub> Derivative Having Two Openings  
(Institute for Chemical Research, Kyoto University) ○Shumpei Sadai, Yoshifumi Hashikawa,  
Takashi Hirose, Yasujiro Murata

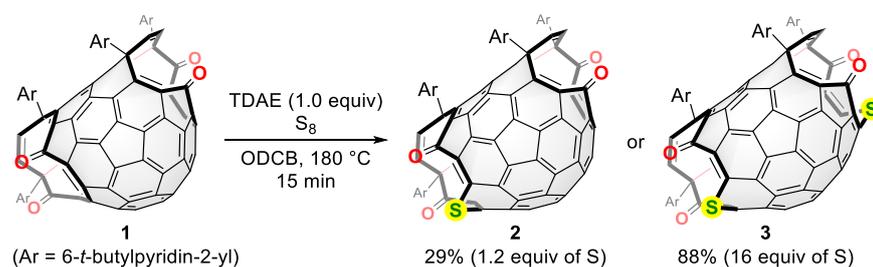
Fullerene C<sub>60</sub> derivatives having two openings are expected to induce unique reactivity and electronic properties by reflecting their opening patterns. In addition, owing to their elbow-shaped structures, they are potentially transformed into versatile molecular nanocarbons such as bent carbon nanotubes. In this study, we performed a ring-enlargement reaction of a double-holed fullerene by heating its solution with elemental sulfur in the presence of a reductant. As the results, the two openings were found to show different reactivity despite having the same substructure and to be enlarged stepwisely.

**Keywords :** Fullerenes; Open-Cage Fullerene Derivatives; Nanocarbon; Ring-Enlargement Reaction; Reactivity

2つの開口部をもつフラーレン C<sub>60</sub> 誘導体<sup>1</sup>は、その開口位置に基づき異なる反応性や電子物性が期待されるだけでなく、折れ曲がり構造をもつナノチューブ型カーボン材料などさまざまな構造体への変換<sup>2</sup>に興味をもたれる。本研究では、二開口型 C<sub>60</sub> 誘導体上の開口部の反応性を明らかにするために、環拡大反応について検討した。

まず、12員環二開口型 C<sub>60</sub> 誘導体 **1** を文献に従い C<sub>60</sub> から2ステップで合成した<sup>3</sup>。硫黄原子換算で 1.2 当量の S<sub>8</sub> を用いて、テトラキス(ジメチル

Scheme 1. Synthesis of **2** and **3**



アミノ)エチレン (TDAE) 存在下<sup>4</sup>、開口体 **1** の *o*-ジクロロベンゼン (ODCB) 溶液を 180 °C、15 分間加熱したところ (Scheme 1)、片側の開口部のみに硫黄原子が挿入され、13員環へと拡大された **2** が 29%の収率で選択的に得られた。一方、過剰量の S<sub>8</sub> を用いた場合、**2** の生成は確認されず、両方の開口部で反応が進行した **3** が 88%の収率で得られた。このことから、**3** は **2** を経由した段階的な硫黄挿入反応により生成したと考えられる。理論計算の結果 (M06-2X/6-31G(d,p))、**2** は逆側の開口部で反応して得られる構造異性体に比べ +3.6 kcal/mol ( $\Delta G$  at 298 K) 不安定であると示唆された。開口体 **1** の最低被占軌道 (LUMO) に着目したところ、2つの開口部は同一の部分構造をもつにも関わらず、1つ目の硫黄原子が挿入された開口部上に、より大きな軌道係数が見られた。これは **1** の C<sub>1</sub> 対称性を反映したものであると考えられ、2つの開口部が異なる反応性をもつという実験結果を支持している。

- (a) Qian, W.; Rubin, Y. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 7683–7687. (b) Xiao, Z.; Yao, J.; Yu, Y.; Jia, Z.; Gan, L. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 8365–8367.
- Yu, X.; Zhang, J.; Choi, W.; Choi, J.-Y.; Kim, J. M.; Gan, L.; Liu, Z. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 3343–3349.
- Hashikawa, Y.; Fushino, T.; Murata, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 20572–20576.
- Murata, Y.; Murata, M.; Komatsu, K. *Chem. - Eur. J.* **2003**, *9*, 1600–1609.