

還元的脱カルボニル化反応による開口フラーレン誘導体の構造変換

(京大化研) ○貞井 俊平・橋川 祥史・村田 靖次郎

Structural Transformation of Cage-Opened Fullerene Derivatives by Reductive Decarbonylation (*Institute for Chemical Research, Kyoto University*)

○Shumpei Sadai, Yoshifumi Hashikawa, Yasujiro Murata

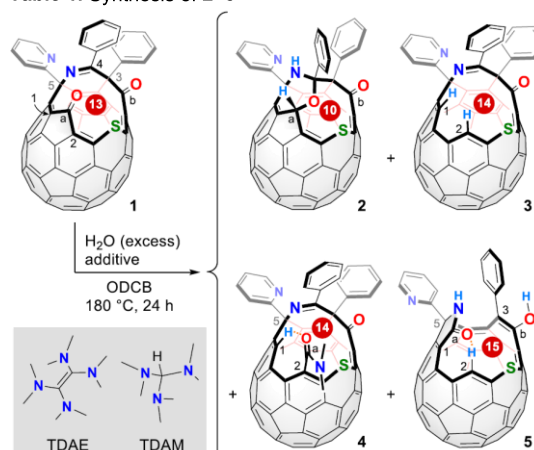
The water-mediated decarbonylation of a cage-opened C₆₀ derivative was examined by the use of a single-electron reductant. During the reaction, the ring-atom count of the orifice changed from 13 to 14, which enabled the spontaneous encapsulation of an H₂O molecule inside the cages. From theoretical calculations as well as crystallographic analysis, the orifice shape closer to a circle was found to significantly contribute to the decreased activation barriers for the H₂O encapsulation.

Keywords: Decarbonylation; Reductant; Water Molecule; Ring-Enlargement Reaction; Fullerene

フラーレン骨格内部への効率的な小分子の挿入には、開口部構造の設計が重要である。これまでの、開口部サイズに主眼を置いた研究が主流であったが^{1,2}、開口部の形を適切に設計すれば中程度の環員数でも小分子の挿入が達成できるのではないかと考えられる。そこで、より小分子内包に相当であると考えられる円形開口部を構築するために 13 員環開口体 **1**¹ の脱カルボニル化反応について検討した³。

まず、開口体 **1** の *o*-ジクロロベンゼン (ODCB) 溶液を 180 °C において 24 h 加熱した。しかし、原料が回収されるのみで、目的の脱カルボニル体を得ることはできなかった (Table 1, entry 1)。そこで、還元剤であるテトラキス(ジメチルアミノ)エチレン (TDAE) を 1 当量加えたところ、脱カルボニル体 **3, 4** に加えて、渡環反応により **2** が、イミン部位の加水分解反応により **5** がそれぞれ得られた (entry 2)。当量数の増加、またはトリス(ジメチルアミノ)メタン (TDAM) の使用により、**3** 及び **5** の収率は向上した (entries 3-5)。これらの構造は各種スペクトル測定により決定した。¹H NMR 測定の結果、**3-5** にはそれぞれ 32, 78, 32% の内包率で水分子が包接されていることがわかった。単結晶 X 線構造解析の結果、**3** 及び **4** は、**1** の楕円形 13 員環開口部とは異なり、より円形に近い 14 員環開口部をもつことがわかった。理論計算により、水分子の挿入ダイナミクスについて検討した結果、**3** 及び **4** は、より大きな環員数をもつ楕円形 16 員環開口部⁴ と同程度の活性化障壁を示し、開口部の形が小分子挿入に重要な因子になりうることを見出した。

Table 1. Synthesis of **2-5**



entry	additive (equiv)	2 (%)	3 (%)	4 (%)	5 (%)
1	none	—	—	—	—
2	TDAE (1)	19	5	8	9
3	TDAE (5)	43	17	8	15
4	TDAE (10)	15	24	5	21
5	TDAM (10)	7	35	3	39

1) Chuang, S.-C.; Murata, Y.; Murata, M.; Komatsu, K. *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 6447–6453.

2) Hashikawa, Y.; Sadai, S.; Murata, Y. *Org. Lett.* **2021**, DOI: 10.1021/acs.orglett.1c03798 (**Cover Picture**).

3) Hashikawa, Y.; Sadai, S.; Murata, Y. *Org. Lett.* **2021**, DOI: 10.1021/acs.orglett.1c03694 (**Cover Picture**).

4) Hashikawa, Y.; Kizaki, K.; Hirose, T.; Murata, Y. *RSC Adv.* **2020**, 10, 40406–40410.