



## 球状炭素フラーレンの分子変換法の開発

有機化学およびその関連分野

研究者所属・職名： 教育学部（自然科学系基礎  
自然科学講座分子科学分野）・准教授

ふりがな やまだ みちお

氏名：山田 道夫

## 主な採択課題：

- 基盤研究(C) 「フラーレンへの位置選択的二重開口反応を駆使する筒状ナノカーボン分子の創製」(2023-2025)
- 基盤研究(C) 「フラーレンの多重開口反応による湾曲ナノカーボン分子のトップダウン合成」(2020-2022)

分野：構造有機化学、有機合成化学

キーワード：フラーレン、ナノカーボン、遷移金属触媒、カスケード反応、位置選択性

## 課題

## ●なぜこの研究をおこなったのか？（研究の背景・目的）

分子状炭素であるフラーレンは、球状に広がる三次元π共役骨格をもち、可視光吸收特性、酸化還元特性、電子輸送特性、光増感特性などの優れた機能を有することから、エネルギー・環境・ライフサイエンス分野における幅広い応用が期待されている。これらの機能を最大限に引き出すためには、有機化学的手法による精密な分子変換が鍵となるが、その技術は発展途上にある。本研究では、フラーレンの球状骨格を一挙に精密に構造制御する新しい分子変換法の開発を目的として研究を進めている。

## ●研究するにあたっての苦労や工夫（研究の手法）

フラーレンの分子変換に用いる反応試剤としてプロパルギルエステルに着目した。この化合物に遷移金属触媒を作用させると骨格変換が誘導され、基質の構造や触媒に応じて多様な反応活性種が生成する。この反応活性種とフラーレンを反応させることで、付加反応に続いて多段階の転位・脱離反応が連続的に進行し、複雑かつ多様な構造体へと導かれる。

図1 フラーレンC<sub>60</sub>の構造



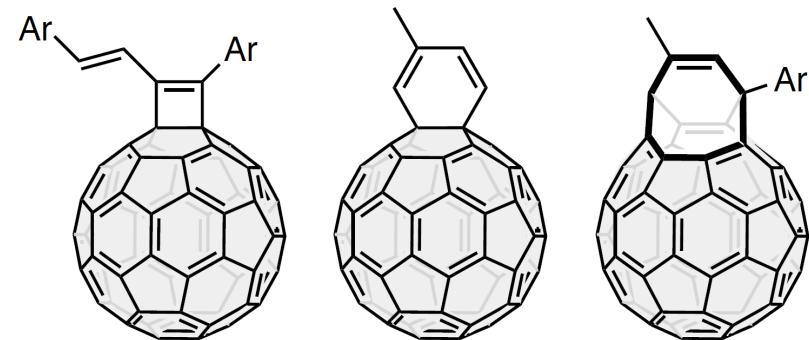
## 球状炭素フラーレンの分子変換法の開発

有機化学およびその関連分野

## 研究成果

## ●どんな成果がでたか？どんな発見があったか？

遷移金属触媒存在下、フラーレンC<sub>60</sub>とプロパルギルエステルを反応させることで、多様な誘導体を一工程で合成できる新規分子変換法を開発した。この反応では、プロパルギルエステルのアルキン部位がはじめに活性化され、骨格変換を経て生成するアレン中間体もしくは1,3-ジエン中間体がフラーレンと反応して進行することを見出した。特に、第二級プロパルギルリン酸エステルを用いた場合には、フラーレン表面上にシクロブテン環が縮環した誘導体が得られた。また、第三級プロパルギルリン酸エステルや第三級プロパルギル炭酸エ斯特ルを用いた場合には、フラーレン表面上に八員環開口部をもつ開口フラーレンが選択的に生成することを見出した。これらの反応は、最初に起こる反応が引き金となってドミノ倒しのように次々と連鎖的に化学反応が進行するカスケード反応様式により、複雑な構造体をワンポットで効率的に構築できる点が特徴である。

図2 C<sub>60</sub>とプロパルギルエ斯特との反応を利用して合成された化合物の例

## 今後の展望

## ●今後の展望・期待される効果

プロパルギルエ斯特構造は比較的合成が容易であり、多様な分子骨格に組み込むことができる。例えば直鎖状分子の両端にプロパルギルエ斯特を組み込むことで、分子鎖の長さに応じた位置選択的なフラーレンへの二重開口反応も可能になる。このようなテザー型反応試剤を開発、利用することで、多孔性ナノ炭素分子合成への展開を目指す。

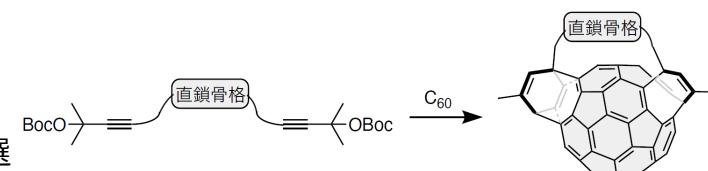


図3 テザー型反応試剤を用いた二重開口反応