

ビスホルミルメタノ[60]フラーレンの
合成およびその応用

伊藤 宏

はじめに

本論文は、2001年4月から2006年3月の期間、著者が東京大学大学院工学系研究科化学生命工学専攻西郷研究室において行った博士論文研究をまとめたものである。

目次

第 1 章 序論	1
1.1. [60]フラーレンの物理化学的性質.....	1
1.2. [60]フラーレンの化学反応性.....	4
1.3. 二付加反応と tether 構造.....	7
1.4. [60]フラーレンを含むポリマー	8
1.5. 本研究について	10
参考文献.....	11
第 2 章 ビス (ホルミルメタノ) [60]フラーレンの系統的解析	14
2.1. 研究目的.....	14
2.2. 合成, 単離精製および付加位置の決定	16
2.3. 立体異性体の同定.....	19
2.4. 付加体の ¹ H NMR についての考察	21
2.5. 結論.....	23
実験項	23
参考文献・注釈.....	25
第 3 章 ビススルホニウムイリドの合成及びビスホルミルメタノ [60]フラーレンの合成 27	
3.1. 研究目的.....	27
3.2. テター構造を有するビススルホニウムイリドの合成.....	28
3.3. パールネックレス型ポリイミンの合成・解析.....	31
3.4. 結論.....	35
実験項	35
参考文献・注釈.....	42
第 4 章 <i>Out/out-equatorial</i> ビス (ホルミルメタノ) [60]フラーレンの高選択的官能基変換 : [60]フラーレン中心非対称色素三連子の構築	45
4.1. 研究目的.....	45
4.2. ビス (ホルミルメタノ) C ₆₀ の設計・合成.....	46
4.3. <i>out/out-equatorial</i> -ビス (ホルミルメタノ) C ₆₀ 1a-c とアニリンとの位置選択的縮合.....	50

4.4. <i>out/out-equatorial</i> Bis(formylmethano) C_{60} s 1b の種々のジアミンによる位置選択的モノイミン化反応	53
4.5. C_{60} を中心とする非対称色素三連子の構築.....	53
4.6. 結論	57
実験項	57
参考文献・注釈.....	61
第5章 構造の制御された[60]フラーレンパールネックレス型ポリマーの構築. 63	
5.1. 研究目的.....	63
5.2. 脂溶性基を有するビス(ホルミルメタノ) C_{60} の合成.....	63
5.3. 脂溶性基を有するビス(ホルミルメタノ) C_{60} 1b による C_{60} パールネックレスポリマーの合成.....	65
5.4. <i>equatorial</i> 体を用いた head-head , head -tail ポリマーの合成.....	65
5.5. 結論	68
参考文献・注釈.....	70
第6章 総括	71
原著論文	72
謝辞.....	73
Supporting Information.....	74

第1章 序論

フラーレンは、 sp^2 炭素のみから構成される三次元中空構造を有する全共役分子であり、第三の炭素同素体としてその応用が期待されている分子である。フラーレンの中で、[60]フラーレン (C_{60}) は、60 個の炭素原子から構成され、その形はちょうどサッカーボール状をしている。 C_{60} はその発見以来¹ 極めて特殊な構造に興味を持たれ、構造化学者によりその物性に関する研究が行われた。大量合成法の確立以来²、実験による物性測定が可能となり、特にアルカリ金属のドーピングによる超伝導性の発現が報告されたことにより³、 C_{60} の研究は一気に拡大し、現在まで光導電性⁴、強磁性⁵、非線形光学効果⁶、生理活性⁷ など数多くの物性が報告されている。また、 C_{60} 以外のフラーレン類として C_{70} 、 C_{80} 等の高次フラーレンや一次元方向に伸長したカーボンナノチューブ^{8a} などが知られており、特にカーボンナノチューブは分子ワイヤ等の次世代材料として研究が盛んに行われている。また、フラーレン類は、その内側に他の原子や分子を取り込むことが可能であり、金属内包フラーレンや多層フラーレンが新たな研究分野として開拓されている^{8b,c}。また、[60]フラーレンやカーボンナノチューブは比較的高価な物質であり、これまでは主に学問的な研究対象としての物質であったが、近年、 C_{60} やカーボンナノチューブの新たな大量合成法が確立され、現在は比較的安価に入手が可能となっており、次世代の材料としての応用研究が盛んに行われている。

1.1.[60]フラーレンの物理化学的性質

構造的特徴

C_{60} は、 I_h 点群の対称性を有する切頭正二十面体構造を持ち、ちょうどサッカーボールの頂点に炭素原子が配置された構造を持つ分子である。 C_{60} は、60 個の炭素原子が 12 個の正五角形、および 20 個の正六角形を形成しており、その面の間の結合は、二種類の異なった様式がある。すなわち、理論計算によると、二つの六角形の間での結合 (6-6 二重結合) と六角形と五角形の間での結合 (5-6 二重結合) は長さが異なり、それぞれの結合長はそれぞれ 1.39 Å と 1.45 Å と求められており、二重結合は 6-6 二重結合に比較的局在化している^{9a} (Figure 1-1, Table 1-1)。

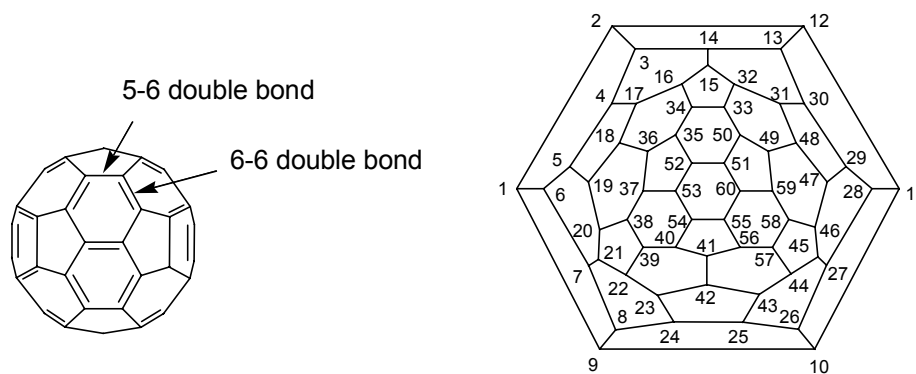


Figure 1-1. Structure of C₆₀.

Table 1-1. Physical constant of C₆₀.

Properties	Value	Ref.
Molecular Weight	720.66	
Atomic Mass Number	720	
5-6 C-C Bond Length	1.39 Å	9a
6-6 C-C Bond Length	1.45 Å	9a
IR Spectrum	528, 577, 1183, 1429 cm ⁻¹	9b
Ionization Potential (1 st)	7.58 eV	9c
Ionization Potential (2 nd)	11.5 eV	9c
Electron Affinity	2.65 eV	9c
Band Gap (HOMO-LUMO)	1.7 eV	9d
Heat of Formation	10.16 kcal/g C atm	9e
Heat of Sublimation	40 kcal/mol	9f
Mass Density	1.72 g/cm ²	9g
Molecular Density	1.44 x 10 ²¹ cm ⁻³	9h
Melting Point	1180 °C	9i
Heat Capacity	500 J/kcal	9j

電子的特徴

C_{60} がその物性を発現する理由として、球面上に広がった π 共役系及びその高い対称性が挙げられる。 C_{60} は、エネルギー順位の低い3重に縮退したLUMO (t_{1u}) 及び5重に縮退したHOMO (h_u) を持ち、HOMO は10個の電子により占有された閉殻構造を有することが計算化学により明らかになっている¹⁰。実際に、多電子還元及び多電子酸化が可能であり、サイクリックボルタンメトリーで段階的な還元が可能である。また、電子移動還元あるいは酸化によって生成するアニオン種またはカチオン種は、他の有機物質と比べて高度に非局在化している¹¹。特に、LUMOのエネルギー準位は低く、良好な電子受容体として働くことから、電子供与体との光誘起電子移動系の研究が数多くなされている¹²。

光化学的特徴

C_{60} の吸収スペクトルでは、190 から 410 nm に強い吸収を有する。この吸収は、 ${}^1T_{1u} \rightarrow {}^1A_g$ 軌道間の遷移によるものである。一方、可視領域の410 から 620 nm に見られる比較的弱い吸収は、一重項-一重項間の禁制遷移によるもので、 C_{60} 溶液の紫色はこの吸収に由来する¹³ (Figure 1-2)。また、赤外活性な1次の振動モードには4つの振動モードしかなく、シリコン基板上での C_{60} 薄膜のIRスペクトルは1429, 1183, 577, 528 cm^{-1} に観測される^{9b}。

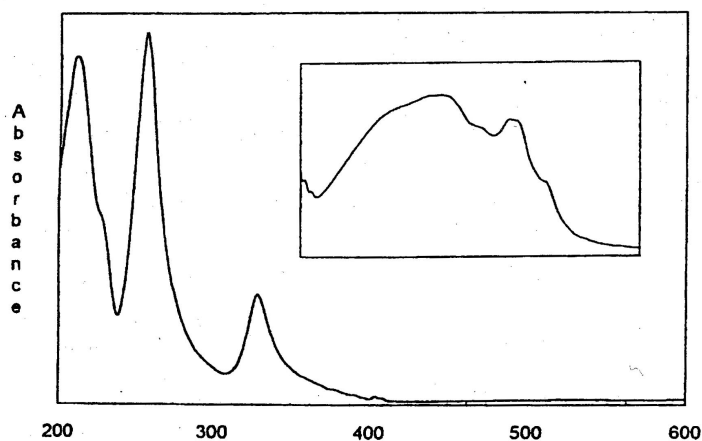


Figure 1-2. Electronic absorption spectrum of C_{60} in hexane.
(The inset is the 420-700 nm region)

1.2.[60]フラーレンの化学反応性

これらの魅力的な物性に対して、 C_{60} はほとんどの溶媒に難溶であり、加工性に乏しいという欠点を持つ。従って、そのままの状態では、構造解析や機能発現、材料への展開が困難である。この欠点を克服する手段の一つに、 C_{60} の化学修飾がある (Figure 1-3)。 C_{60} を有機化学的手段を用いて修飾することによって、 C_{60} の特徴を大きく損なうことなく、有機溶媒や水への溶解性を向上させたり、新たな機能を付与したりすることが可能である。これらの化学修飾では、 C_{60} の[6,6]-二重結合の一つが sp^3 結合に置き換わるので、 C_{60} の共役系が少し破壊される。しかし、これらの構造の中で、シクロプロパン環の炭素 - 炭素結合はある程度 p 性を持つことが知られていることから、[60]フラーレンの共役系を比較的保持することが可能である¹⁴。

求核付加反応

C_{60} は LUMO のエネルギー順位が低く、電子不足型のポリオレフィンとしての性質を持つので、求核剤と容易に反応し、付加生成物を与える¹⁵。現在までに、種々の求核剤と C_{60} との反応が多数報告されている。

有機金属試薬との反応 有機リチウム試薬や Grignard 試薬は C_{60} に対して速やかに求核付加をし、中間体として RC_{60}^- を与え、プロトン酸や MeI で処理することにより $C_{60}HR$ や $C_{60}MeR$ を与える¹⁶。

アミン・ヒドロキシアニオンとの反応 芳香族アミンは、 C_{60} に対して求核攻撃し、付加物を与える。また、1級および2級脂肪族アミンも同様に C_{60} に対して求核攻撃するが、その反応機構として一電子移動を伴った機構が提案されている¹⁷。

C_{60} は RO^- や HO^- の求核攻撃も容易に受ける。相間移動触媒存在下、NaOH 溶液中で C_{60} を反応させることによりフラレノール $C_{60}(OH)_n$ が得られる¹⁸。

Bingel 反応 ハロゲン化マロン酸エステルと求核性の弱い強塩基から発生させたエノラートアニオンが、 C_{60} に求核付加し、引き続きハロゲンイオンの脱離によりシクロプロパン化が起こる。この反応は簡便で収率もよいため、官能基化 C_{60} 合成で良く用いられる。また、ハロゲンを持たない一般の活性メチレン化合物でも、 CBr_4 や I_2 を共存させることにより、系内でハロゲン化物を発生させることが可能である¹⁹。

イリドの反応, ケテンシリルアセタールとの反応 ホスホニウムイリド²⁰ やスルホニウムイリド²¹, また α 位に脱離基を有するケテンシリルアセタール²² は C_{60} と反応し, シクロプロパン環を形成する。これらの反応では Bingel 反応では導入不可能な官能基を導入可能である。

環化付加反応

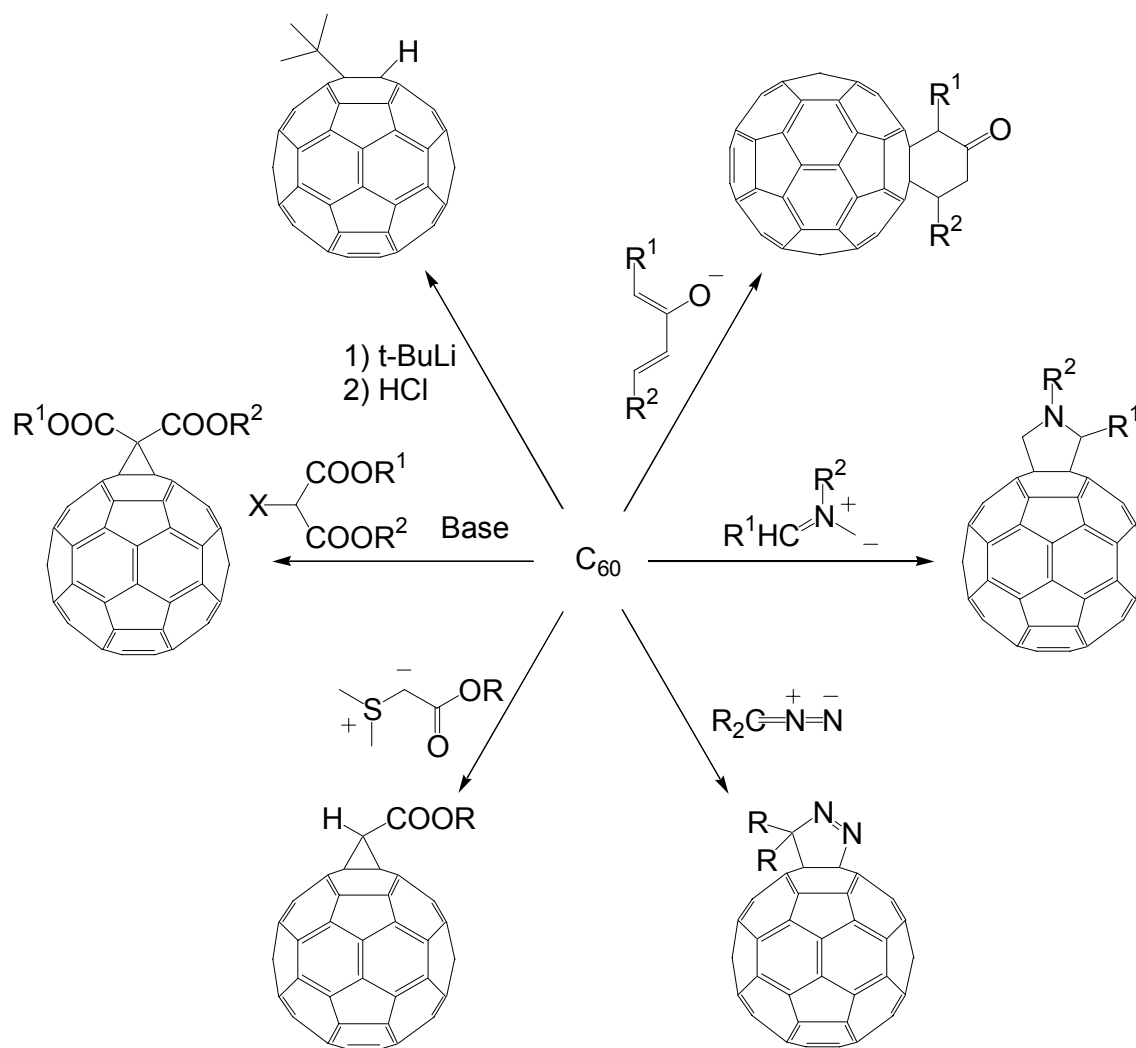
C_{60} の 6-6 結合は, 一般の二重結合的性質を有しているために, ジエノフィルとしての反応性を示す。

[2+1]環化付加反応 カルベンやシリレンは, C_{60} との[2+1]環化反応によりシクロプロパン環を有する付加体を与える²²。このシクロプロパン環は, 前述の求核付加・脱離反応から合成できるほか, [2+3]環化反応生成物から誘導されるものもある。

[2+2]環化付加反応 C_{60} に光を照射することにより, 6-6 結合同士が[2+2]環化反応を起こし, 二量化する²³。この方法により, C_{60} ポリマーが得られる。

[2+3]環化付加反応 C_{60} は diazomethane, diazoacetate, diazoamide と[2+3]環化反応を起こし, 5員環化合物を与える。この化合物は不安定であり, 窒素が脱離することにより, フレロイドまたはメタノ C_{60} を与える²⁵。フレロイドは熱反応により, 比較的安定なメタノ C_{60} へと変換されることが多い。一方, アゾメチンイリドとの[2+3]環化反応により生成する5員環化合物は, その合成法の容易さや安定性により, 種々の C_{60} 誘導体合成に用いられている (Prato 反応)²⁶。

[2+4]環化付加反応 C_{60} は, 種々のジエンと Diels-Alder 反応を起こす²⁷。その反応性は, ジエンに大きく依存する。また, α -quinodimethane を用いても, 同様に環化反応が進行する²⁸。

Figure 1-3. Various Reactions with C_{60} .

1.3.二付加反応と tether 構造

C_{60} には、反応点が数多く存在する。1分子の付加では、得られる付加体は1種類のみであるが、二付加体以上の場合には、一般に反応が起こる6,6-二重結合が30個存在するために、生成する付加体の種類は極めて多い。例えば、二付加体に関しては、理論的には少なくとも8種類の異性体が可能である。これらは辺ラベル法を使った Hirsch らの命名法で、2つの付加位置に近い順に、*cis*-1, *cis*-2, *cis*-3, *e*, *trans*-4, *trans*-3, *trans*-2, *trans*-1 体と呼ばれる²⁹ (Figure 1-4)。

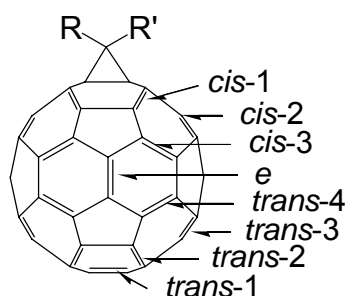


Figure 1-4. Regioisomers of bifunctionalized C_{60} .

Tether 法 このように、 C_{60} への二付加では、一般に複数の位置異性体が生成し、その分離は容易ではない。そこで、反応試剤の構造的制御によって位置選択的に二付加体を合成することが試みられている。最も一般的には、二つの反応試剤を適当な架橋鎖（テター：tether）で架橋し、反応位置を限定させる手法が用いられている³⁰。

Tether 法による位置立体選択的二官能基化では種々の構造が検討されているが、最も良く研究されているのは Bingel 反応を用いた反応である。その理由としては、合成法が簡便であるだけでなく、シクロプロパン環構造をしているために、反応点に不斉による異性体が生じないことが挙げられる。

二官能基化 C_{60} の同定 単結晶が得られる場合は、X線結晶構造解析が強力な構造決定法である。また、化合物によっては¹³C NMR INADEQUATE 法による構造決定が可能である場合がある³¹。しかし、一般にこれらの方法で同定した例は少なく、一般には他の方法で同定することが多い。

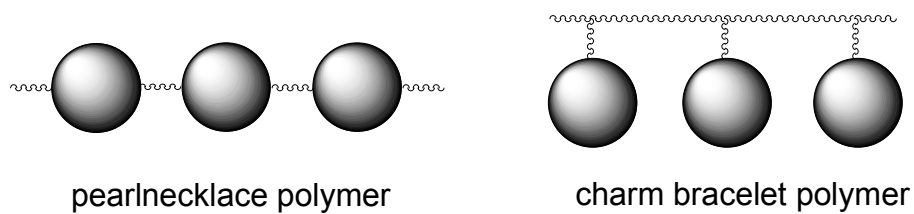
研究例の多い付加体についてはUVのデータが蓄積されており、これらのとの比較による情報が有益であることが多い³²。しかし、UVのスペクトルは付加物の構造により変化することも多く、同一物質あるいは構造の類似した化合物に対してのみ決定的である。

1.4.[60]フラーレンを含むポリマー

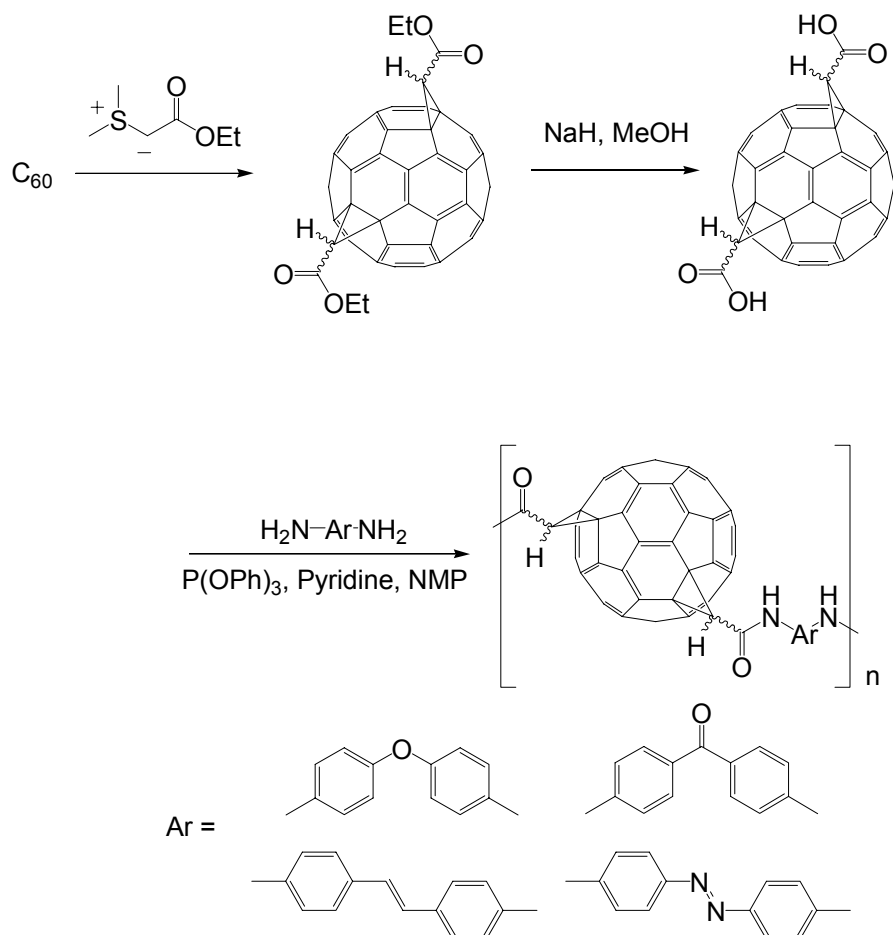
C_{60} をポリマーに組み込むことにより薄膜などに成型加工し、さらには新たな機能を発現させることにより、 C_{60} の材料開発が行われている。 C_{60} のポリマーには、 C_{60} 単独で[2+2]環化反応²⁴を行うことにより合成したポリマーと、上記した C_{60} の有機化学的修飾法を駆使して合成した C_{60} 誘導体を構成要素として持つポリマーの2種類があるが、前者はその合成法や加工性に問題がある。一方、有機化学的手法を用いた場合は、機能性の付与や加工性の向上が可能である。

C_{60} を含むポリマーには様々なものがあるが³³、その構造によって2種類に大別できる (Figure 1-5)。1つは、チャームプレスレットポリマーと呼ばれるものであり、側鎖に[60]フラーレンを持つものである。このような構造のポリマーは比較的合成が容易であり、これまでに報告されている C_{60} の多くはこのタイプのものである。これに対して、主鎖に C_{60} を含むパールネックレスポリマーと呼ばれるタイプのポリマーは、合成が困難であり、これまでにほとんど報告例がない^{34,35}。さらに、構造が制御されているものの報告はほとんどない。しかし、主鎖に C_{60} を含むポリマーは、 C_{60} の特性をより顕著に発現するものと考えられ、光学的性質、導電性など多くの物性の発現が期待されている。

C_{60} パールネックレスポリアミド 当研究室では、これまでに C_{60} を主鎖に含むパールネックレスタイプのポリアミドの合成を行っている (Scheme 1-1)³⁵。それらの合成では、 C_{60} に対して2等量のスルホニウムイリドを作用させてジエステルを合成し、これを加水分解し、得られたジカルボン酸をモノマーとして、芳香族ジアミンと縮合することによりポリアミドを合成している。このポリアミドは、これまでに合成されたパールネックレスポリマーの中では最も高分子量のものである。また、UV-Vis スペクトルでは、吸収末端の長波長側へのシフトが見られ、このポリマーには C_{60} による何らかの相互作用が起こっているものと考えられる。

Figure 1-5. C₆₀-containing polymers.

Scheme 1-1. Synthesis of pearl-necklace polyamides.

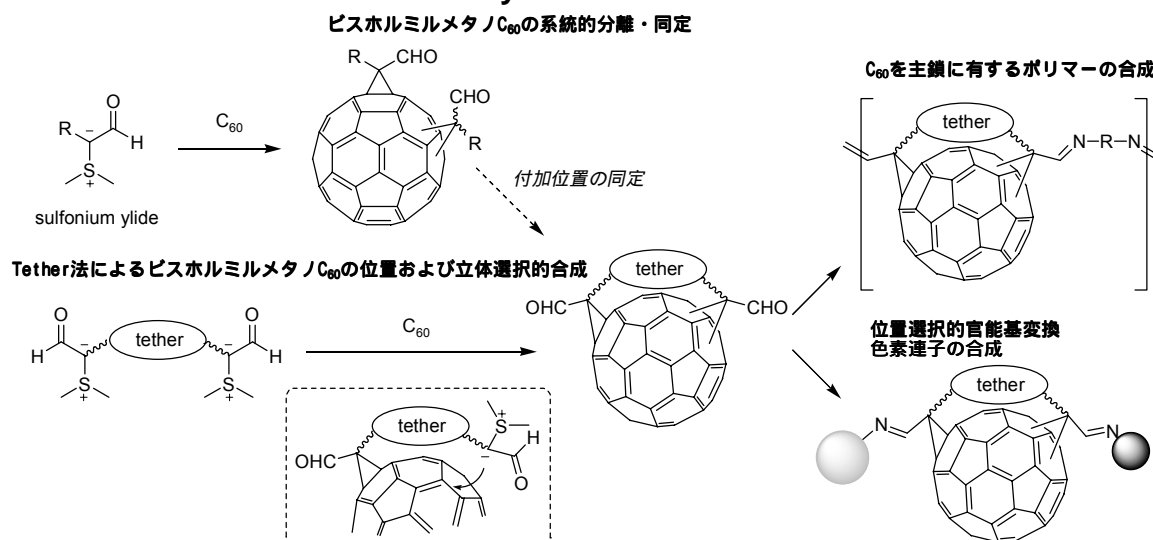


1.5. 本研究について

当研究室ではこれまでに、スルホニウムイリドを用いることにより、メタノ C₆₀ の橋頭位にホルミル基を有するホルミルメタノ C₆₀ の合成に成功している。このホルミルメタノ C₆₀ は、含 C₆₀ 分子のビルディングブロックとして理想的な反応性を有する。すなわち、この分子はメタノ C₆₀ 誘導体中で唯一、有機合成化学で最も重要な官能基の一つであるホルミル基を持ち、脱保護などを必要とせずに種々の官能基へと変換が可能な分子である。その官能基変換例として当研究室では、このホルミル基を定量的にイミンへと誘導可能であることを示している。

そこで本研究では、スルホニウムイリドによるホルミルメタノ C₆₀ 合成を二官能基化反応に応用することを計画した。まず、二官能基化反応の付加位置に関する知見を得るために、逐次二官能基化反応を行った。次に、より効率的に二官能基化反応を行うために、tether 法の検討を行った。最後に、このビスホルミルメタノ C₆₀ の機能性材料のビルディングブロックとしての応用を試みるべく、ポリマーの合成及び色素分子の導入を行った (Scheme 1-2)。

Scheme 1-2. Abstract of this study.



参考文献

1. Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *Nature*, **1985**, *318*, 162-163.
2. Kratschmer, W.; Lamb, L. D.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. R. *Nature* **1990**, *347*, 354-358.
3. Hebard, A. F.; Rosseinsky, M. J.; Haddon, D. W.; Murphy, D. W.; Glarum, S. H.; Palstra, T. T. M.; Kortan, A. R. *Nature*, **1991**, *350*, 600-601.
4. Wang, Y. *Nature*, **1992**, *356*, 585-587.
5. Allemand, P. M.; Khemani, K. C.; Koch, A.; Wudl, F.; Holczer, K.; Konovan, K.; Grüner, G.; Tompson, J. D. *Science*, **1991**, *253*, 301-303.
6. Blau, W. J. *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *67*, 1423.
7. Friedman, S. H.; Decamp, D. L.; Sijbesma, R. P.; Srdanov, G.; Wudl, F.; Kenyon, G. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6506-6509.
8. a) Bethune, D. S.; Johnson, R. D.; Salem, J. R.; Devries, M. S.; Yannoni, C. S. *Nature* **1993**, *366*, 123-128; b) Thilgen, C.; Herrmann, A.; Diederich, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2269-2280; c) Ugarte, D. *Nature* **1992**, *359*, 707-709; d) Iijima, S. *Nature* **1991**, *354*, 56-58.
9. a) Luthi, H. P.; Almlöf, J. *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *135*, 357-360. b) Bethune, D. S.; Meijer, G.; Tang, W. C.; Rosen, H. J.; Golden, W. G.; Seki, H.; Brown, C. A.; Devries, M. S. *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *179*, 181-186. c) Guo, J.; Ellis, D. E.; Lam, D. J. *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *184*, 418-422. d) Wang, Y.; Holden, J. M.; Rao, A. M.; Lee, W. T.; Bi, X. X.; Ren, S. L.; Lehman, G. W.; Hager, G. T.; Eklund, P. C. *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 14396-14399. e) Diogo, H. P.; Dapiedade, M. E. M.; Dennis, T. J. S.; Hare, J. P.; Kroto, H. W.; Taylor, R.; Walton, D. R. M. *J. Chem. Soc.-Faraday Trans.* **1993**, *89*, 3541-3544. f) Pan, C.; Sampson, M. P.; Chai, Y.; Hauge, R. H.; Margrave, J. L. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 2944-2946. g) Heiney, P. A.; Fischer, J. E.; McGhie, A. R.; Romanow, W. J.; Denenstein, A. M.; McCauley, J. P.; Smith, A. B.; Cox, D. E. *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *66*, 2911-2914. h) Fischer, J. E.; Heiney, P. A. *J. Phys. Chem. Solids* **1993**, *54*, 1725-1757. i) Matsuo, T.; Suga, H.; David, W. I. F.; Ibberson, R. M.; Bernier, P.; Zahab, A.; Fabre, C.; Rassat, A.; Dworkin, A. *Solid State Commun.* **1992**, *83*, 711-715.
10. Saito, S.; Oshiyama, A. *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *66*, 2637-2640.
11. Xie, Q. S.; Perezcordero, E.; Echegoyen, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*,

- 3978-3980.
12. Luo, C.; Guldi, D. M.; Imahori, H.; Tamaki, K.; Sakata, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6535-6551; Imahori, H.; Guldi, D. M.; Tamaki, K.; Yoshida, Y.; Luo, C. P.; Sakata, Y.; Fukuzumi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6617-6628; Herranz, M. A.; Illescas, B.; Martin, N.; Luo, C. P.; Guldi, D. M. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 5728-5738.
13. Ajie, H.; Alvarez, M. M.; Anz, S. J.; Beck, R. D.; Diederich, F.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. R.; Kratschmer, W.; Rubin, Y.; Schriver, K. E.; Sensharma, D.; Whetten, R. L. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8630-8633.
14. Mark, S. M.; Peter, S.; Robert G. B.; Mark C. T. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 7867.
15. Hirsch, A. "The Chemistry of Fullerenes", *Thieme, Stuttgart*, **1994**.
16. a) Fagan, P. J.; Krusic, P. J.; Evans, D. H.; Lerke, S. A.; Johnston, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9697-9699. b) Hirsch, A.; Soi, A.; Karfunkel, H. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 766-768.
17. Hirsch, A.; Li, Q. Y.; Wudl, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 1309-1310.
18. Li, J.; Takeuchi, A.; Ozawa, M.; Li, X. H.; Saigo, K.; Kitazawa, K. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1784-1785.
19. Bingel, C. *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1957.
20. Bestmann, H. J.; Hadawi, D.; Roder, T.; Moll, C. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 9017-9020.
21. a) Wang, Y. H.; Cao, J. R.; Schuster, D. I.; Wilson, S. R. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 6843-6846. b) Li, J.; Yoshizawa, T.; Ikuta, M.; Ozawa, M.; Nakahara, K.; Hasegawa, T.; Kitazawa, K.; Hayashi, M.; Kinbara, K.; Nohara, M.; Saigo, K. *Chem. Lett.* **1997**, 1037-1038. c) Hamada, M.; Hino, T.; Kinbara, K.; Saigo, K. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 5069-5071.
22. Hino, T.; Kinbara, K.; Saigo, K. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 5065-5067.
23. Isaacs, L.; Diederich, F. *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 2454-2464.
24. Rao, A. M.; Zhou, P.; Wang, K. A.; Hager, G. T.; Holden, J. M.; Wang, Y.; Lee, W. T.; Bi, X. X.; Eklund, P. C.; Cornett, D. S.; Duncan, M. A.; Amster, I. J. *Science* **1993**, *259*, 955-957.
25. a) Suzuki, T.; Li, Q.; Khemani, K. C.; Wudl, F.; Almarsson, O. *Science* **1991**, *254*, 1186-1188. b) Skiebe, A.; Hirsch, A. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 335-336.
26. Prato, M.; Maggini, M.; Giacometti, C.; Scorrano, G.; Sandona, G.; Farnia, G. *Tetrahedron* **1996**, *52*, 5221-5234.

27. Tsuda, M.; Ishida, T.; Nogami, T.; Kurono, S.; Ohashi, M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1296-1298.
28. Belik, P.; Gugel, A.; Spickermann, J.; Mullen, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 78-80.
29. Hirsch, A.; Lamparth, I.; Karfunkel, H. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 437-438.
30. 総説として Diederich, F.; Kessinger, R. *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 537.
31. Ball, G. E.; Burley, G. A.; Chaker, L.; Hawkins, B. C.; Williams, J. R.; Keller, P. A.; Pyne, S. G. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 8572-8574.
32. a) Lu, Q.; Schuster, D. I.; Wilson, S. R. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4764-4768. b) Nakamura, Y.; Takano, N.; Nishimura, T.; Yashima, E.; Sato, M.; Kudo, T.; Nishimura, J. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1193.
33. 総説として Geckeler, K. E.; Samal, S. *Polym. Int.* **1999**, *48*, 743-757.
34. a) Taki, M.; Takigami, S.; Watanabe, Y.; Nakamura, Y.; Nishimura, J. *Polym. J.*, **1997**, *29*, 1020; b) Samal, S.; Choi, B. -J.; Geckeler, K. E. *Chem. Commun.* **2000**, 1373.
35. Hino, T.; Hamada, M.; Kinbara, K.; Saigo, K. *Chem. Lett.* **2002**, 728.

第2章 ビス（ホルミルメタノ）[60]フラーレンの系統的解析

2.1. 研究目的

二官能基化[60]フラーレン (C_{60}) は, C_{60} を含む機能性材料のビルディングブロックとして大きな注目を集めている¹。しかし, C_{60} の表面には 30 もの等価な二重結合が反応に関与し, 数多くの異性体を生じるため, 一般に二官能基化 C_{60} の分離及び付加位置の同定には多大な労力を必要とする。ある付加物の二官能基化 C_{60} について, 一連の異性体を得るためには, C_{60} に対してランダムに官能基化することにより得られた位置・立体異性体の混合物をクロマトグラフィーにより分離する方法が採られる²。この方法は収率や分離の努力を要する点では不利ではあるものの, これらの異性体を完全に調べることは極めて重要である。例えば, これらの異性体の化学的・物理的物性は, 特にテター法を用いた位置・立体選択的二官能基化 C_{60} の合成で極めて信頼の置ける「指紋」の役割を果たす。また, 官能基化方法により, 得られる付加体の生成比が異なることが知られている。このことから, ビス（ホルミルメタノ） C_{60} に関しても, あらかじめ系統的分離及び解析を行っておく必要がある。

現在までに, double Bingel 反応 (Bingel-Hirsch 反応) や double Prato 反応を含めた数多くの二官能基化 C_{60} について, その系統的な検討がなされている (Figure 2-1)。しかしながら, これらの報告で用いられている付加物はすべて, 官能基の向きによる異性体の生成を避けるために対称性の高い C_{2v} 対称な付加物を用いている。対称性の高い C_{2v} 対称を有する付加物を用いた場合, 生じる二官能基化反応の異性体は, C_{60} の[6,6]部位の結合様式により *trans*-1, *trans*-2, *trans*-3, *trans*-4, *equatorial*, *cis*-3, *cis*-2, *cis*-1 の 8 種類の異性体が存在するが, 対称性の低い付加物を用いた場合は, それに加えてそれぞれの位置異性体に関して官能基の方向による *in/in*, *in/out*, *out/out* の異性体が生じる³。これらの異性体の分離・同定は, C_{60} 上の電子状態に関して重要な情報を与えると期待される一方で, 一般に極め困難であるためにほとんど研究が行われていない。

ビス（ホルミルメタノ） C_{60} の合成では, 用いる α -formylsulfonium ylide はその構造による制限のために C_{2v} 対称を取ることが不可能であるために, *in*, *out* の異性体が生じる。しかし, その一方で, これまでに報告された C_{60} の[6,6]結合への付加体の中で, ホルミルメタノ C_{60} は二官能基化 C_{60} の *in*, *out* の同定に最も適した構造であると考えられる。すなわち,

- (i) ホルミル基の適度な溶解性・双極子により，位置立体異性体のクロマトグラフィ法による分離を容易に行うことが可能であると思われる。
- (ii) ホルミル基 (-CHO) の ^1H NMR シグナルは，通常高磁場に観測され，他のシグナルと重複しない。従って，二つの付加物の付加の位置や立体を示すプローブとして用いることが可能であると思われる。
- (iii) ホルミル基は， C_{60} とシクロプロパン環を介して繋がっており， C_{60} コアに近い場所に構造が固定されている。そのため，ホルミル基の ^1H NMR シグナルは， C_{60} コアの電子状態を効率よく反映すると期待される。

これらの知見と予想を基に，この章では，非対称な付加物による二官能基化 C_{60} の初めての研究として，ビス(ホルミルメタノ) C_{60} 異性体の系統的分離・同定を行うことを目的とした。

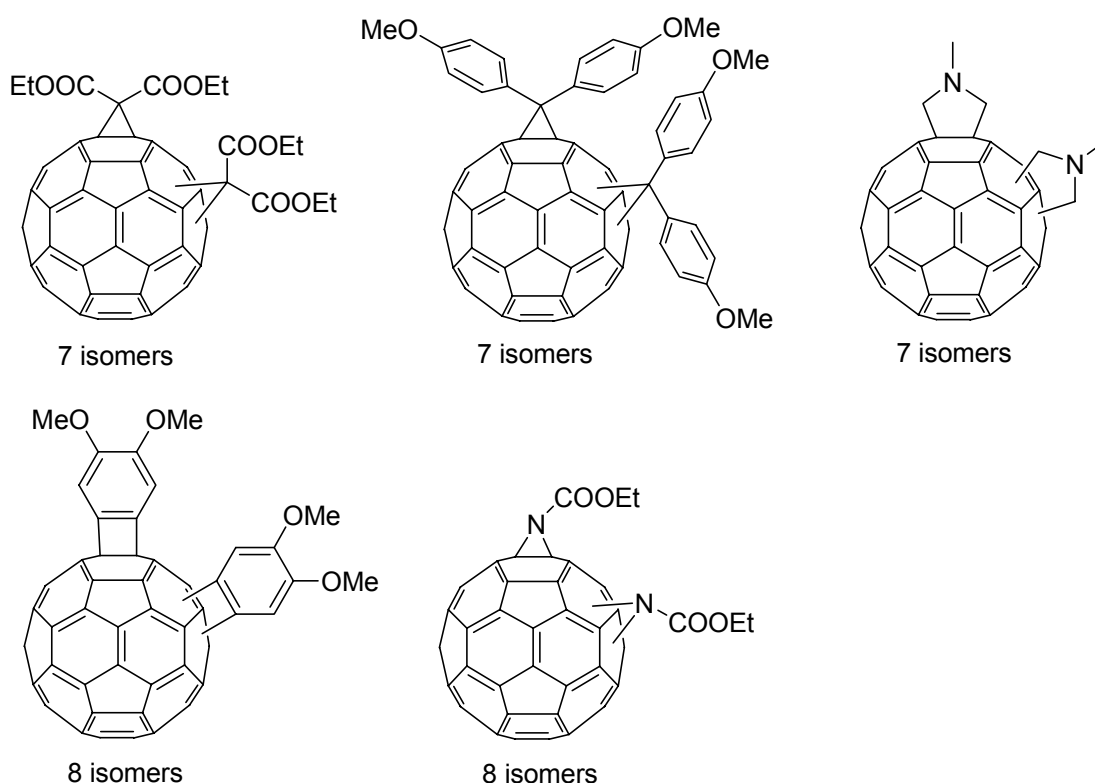
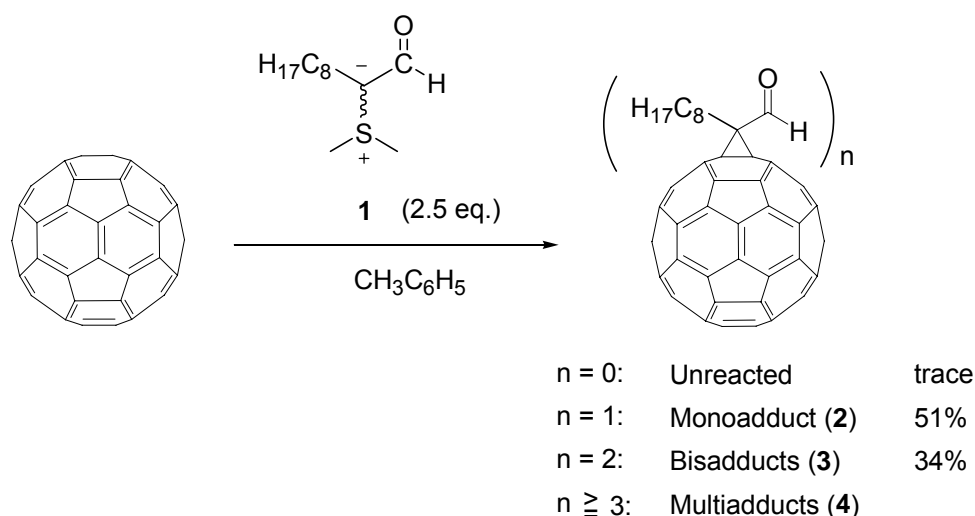


Figure 2-1. Examples of systematic study on bifunctionalized C_{60} s.

2.2. 合成，単離精製および付加位置の決定

当研究室が過去に報告した方法を用いて，オクチル基を有する α -formylsulfonium ylide **1** を合成し， C_{60} の二官能基化反応を行った⁴。2.5 等量のスルホニウムイリド **1** と C_{60} をトルエン中で反応させた。シリカゲルクロマトグラフィーで C_{60} (trace) を除き，分取 GPC でモノ付加体 (**2**, 51%)，ビス付加体 (**3**, 34%)， C_{60} に付加物が3つ以上付加したマルチ付加体に分離した。ビス付加体 **3** は，分取 HPLC (nakalai COSMOSIL 5PBB) により5つのフラクションに分離し (F1-F5, Table 2-1)，それぞれのフラクションを分取 TLC (PTLC) により精製することにより，14 のフラクションに分離した (F1-1-F5-2)。さらに，F4-1 は2種類の付加体の混合物であることが¹H NMR より示唆されたことから，分取 HPLC (Japan Analytical Industry, Co., JAIGEL-SIL-SH) により精製を行い，2つのフラクション (F4-1-1, F4-1-2) に分離した。各フラクションは，それぞれ一組ずつのシンプルな¹H NMR スペクトルを与え，単一の異性体もしくは極めて性質の似た異性体の混合物であることが示唆された (**3a-3o**)。

付加位置の決定は既報である bis[bis(ethoxycarbonyl)methano] C_{60} の UV/Vis スペクトル (400-700 nm) と比較することにより行った。まず，**3a** は *trans*-1 体と決定した。残りの14の異性体のうち，12種類 (**3b-3i**, **3l-3o**) はそれぞれ3種類ずつの *trans*-2，*trans*-3，*trans*-4，*cis*-2 体であると決定し，残りの2種類 (**3j**, **3k**) の異性体は *equatorial* 体であると決定した。それぞれの付加体について¹³C NMR を測定したところ，理論的に予想される対称性に一致したスペクトルが得られた (**3a**, **3b**, **3d**, **3e**, **3j**, **3o**)。



Scheme 2-1. Cyclopropanation of C_{60} with the α -formylsulfonium ylide **1**.

Table 2-1. Chromatographic separation of the C₆₀ bisadducts 3.

Fraction ^a		Compound	Isolated yield / %	Ratio / % ^b	Addition Pattern	
1	1-1	3a	0.2	0.5	<i>trans</i> -1	
	1-2	3b	1.9	5.2	<i>trans</i> -2	
2	2-1	3c	2.7	7.4	<i>trans</i> -2	
	2-2	3d	3.4	9.3	<i>trans</i> -3	
	2-3	3e	1.0	2.7	<i>trans</i> -4	
3	3-1	3f	2.9	7.9	<i>trans</i> -3	
	3-2	3g	1.3	3.6	<i>trans</i> -2	
	3-3	3h	0.9	2.5	<i>trans</i> -4	
	3-4	3i	8.1	22.2	<i>trans</i> -3	
	3-5	3j	7.7	21.1	<i>equatorial</i>	
4	4-1	4-1-1	3k	3.4	9.3	<i>equatorial</i>
	4-1	4-1-2	3l	0.5	1.3	<i>trans</i> -4
	4-2	3m	1.0	2.7	<i>cis</i> -2	
5	5-1	3n	0.6	1.6	<i>cis</i> -2	
	5-2	3o	0.9	2.5	<i>cis</i> -2	

^a. The fractions were numbered in the order of the chromatographic elution. For the procedure of separation, see the experimental section.

^b. Relative yield of each product.

非対称な付加物を用いた C₆₀ の二官能基化反応では 8 種類の付加位置 (*trans*-1, *trans*-2, *trans*-3, *trans*-4, *equatorial*, *cis*-3, *cis*-2, *cis*-1) についてホルミル基の向きによる異性体が存在し, 22 種類の異性体が生成する可能性がある。注目すべき点として, *cis*-1 体と *cis*-3 体に由来するフラクションが得られてこなかったことである。モノシクロプロパン化された C₆₀ の分子軌道を計算したところ, LUMO では, *cis*-2, *equatorial*, *trans*-3 位の軌道が大きく, LUMO+1 では *cis*-1, *equatorial*, *trans*-2 位の軌道が大きいことが分かった。このことは, 過去に Hirsh らがビスマロネートで報告している結果と良い一致を示している^{2a}。事実, ビスホルミルメタノ C₆₀ を含め, 求核付加脱離反応による二付加反応では *cis*-2, *equatorial*, *trans*-2, *trans*-3 体が優先的に生成している。また, これらの反応では *cis*-1 体は立体障害により生成が困難であることが知られており, 今回の反応でも, 生成は確認されなかった。また, *cis*-3 体は LUMO の軌道が小さく, 比較的立体障害が大きいため, 本反応では生成しなかったと考えられる (Figure 2-2)。

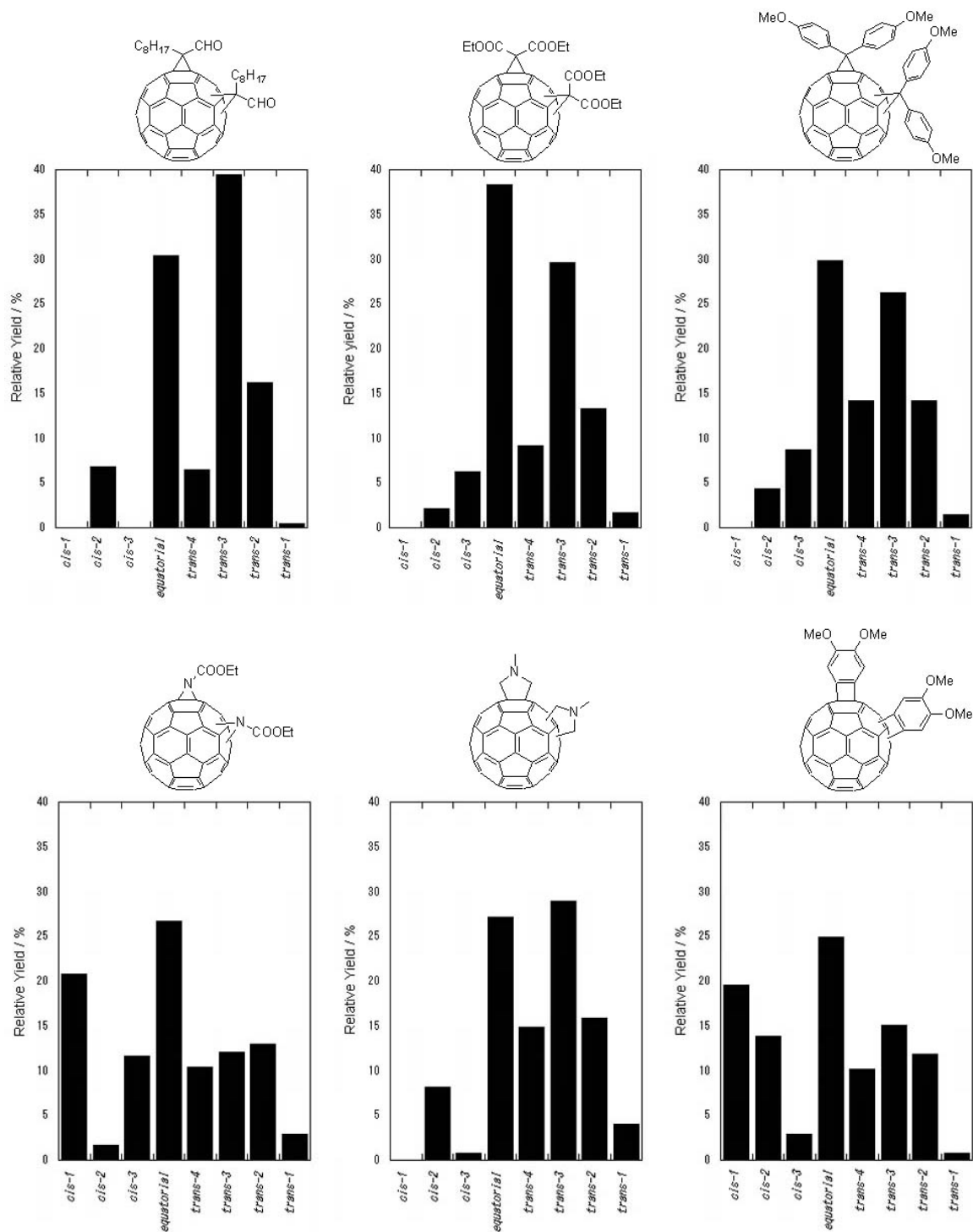


Figure 2-2. Comparison of regioselectivity in the formation of bisadducts.

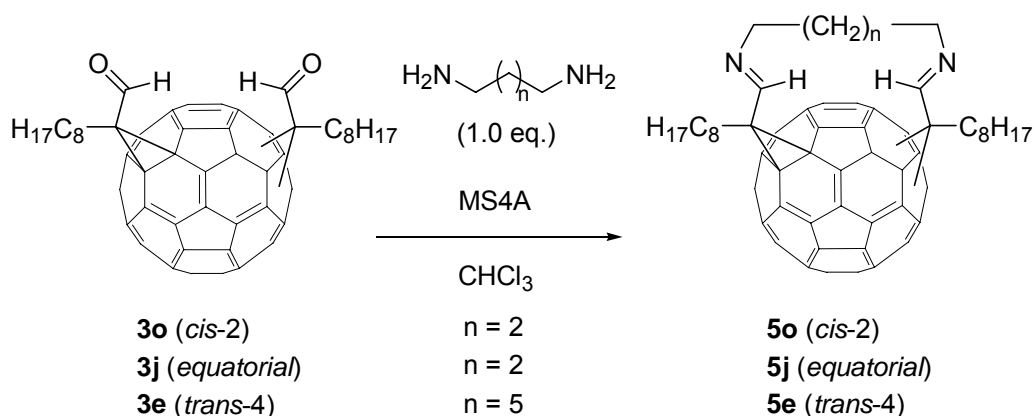
2.3. 立体異性体の同定

次に、それぞれの付加位置の決定した付加体について、ホルミル基の方向により生じる立体異性体の同定を行った。まず、 $^1\text{H NMR}$ により導かれる対称性を用いた検討を行った。*Trans-2*, *trans-3*, *trans-4*, *cis-2* 体の各3種類の異性体のうち、それぞれ1つの異性体は C_1 対称を有することが明らかとなり、*in/out* 異性体であると決定した (**3c**, **3h**, **3i**, **3m**)^{5,6}。一方、それぞれについて残りの2つの異性体は C_2 あるいは C_s 対称であり *in/in* あるいは *out/out* 異性体であると示唆されたが、 $^1\text{H NMR}$ による対称性の議論ではこれ以上の決定は困難であった (**3b**, **3d**, **3e**, **3f**, **3g**, **3l**, **3n**, **3o**)。また、*equatorial* 体の *in/out*, *out/out* の異性体に関しても、両異性体が共に C_1 対称を有するために同定が困難であった。一方、*trans-1* については2種類の異性体 (*in/in*, *in/out*) の生成が期待されるものの1つのフラクション (F1-1) しか得られていない。他の位置異性体では、生成しうる立体異性体が全て生成していることから、同様に *trans-1* 体の場合も両異性体が生成しているものと考えられる。従って、現在のところ **3a** は、物理化学的性質が極めて類似した2つの異性体である *trans-1-(in/in)* と *trans-1-(in/out)* の混合物であると考えている。

残りの *in/in*, *out/out* は、次の二種類の方法を用いて同定を行った。まず、*trans-4*, *cis-2* 体は C_s 対称を有することから、*in/in* の場合に二つのホルミル基が比較的近接する。このとき、*out/out* の場合と比較して、二つの官能基間距離に十分な差があるために、ある一定の鎖長を有するジアミンをプローブとしてイミン化を行うことにより、*in/in* 異性体の選択的分子内環化反応が進行すると考えた。また同様に、 C_1 対称である *equatorial* 体に関しても、*in/out* 異性体が *out/out* 異性体に優先的に環化反応を起こすものと考え、*trans-4*, *equatorial*, *cis-2* 体の三種類の位置異性体に関して、アルキル架橋鎖を有するジアミンとの分子内環化反応を行った (Scheme 2-2)。

分子モデリングによると、1,4-diaminobutane は *cis-2* 体に対して、1,7-diaminoheptane は *equatorial*, *trans-4* 体に対して、*in/in* 異性体の分子内環化反応には十分な鎖長を有するものの *out/out* の分子内環化反応は困難であると予測された。この予測に基づいて、*cis-2* 体 **3n**, **3o** をそれぞれ MS4A の存在下ククロホルム中 1,4-diaminobutane と反応を行った。得られたイミンは単離精製を行うには不安定であったので、反応混合物を直接 MALDI-TO-MS で測定を行った。その結果、**3o** と 1,4-diaminobutane の反応混合物では極めて強い分子イオンピークが $m/z = 1081.91$ に観測され、これは分子内重複イミン化された目的物の分子量 (**5o**, calcd

for $[M + H]^+$ $C_{84}H_{45}N_2$, $m/z = 1081.36$) と良く一致した。一方, **3n** と 1,4-diaminobutane の反応混合物では, 対応する分子内重複イミン化された目的物の分子量に相当するピークはほとんど観測されなかった。従って, **3n** と **3o** はそれぞれ *cis*-2-(*out/out*) と *cis*-2-(*in/out*) であると決定した。次に同様の条件で, 1,7-diaminoheptane と *equatorial* (**3j** 及び **3k**) 及び *trans*-4 (**3e** 及び **3l**) のジアステオ異性体に関して, それぞれ分子内重複イミン化を行った。その結果, *equatorial* 体 **3j**, *trans*-4 体 **3e** では, それぞれ分子内重複イミン化反応が進行したものの, **3k** 及び **3l** では対応する生成物は観測されなかった (Figure 2-3)。従って, **3l**, **3e**, **3k** 及び **3j** はそれぞれ *trans*-4-(*out/out*), *trans*-4-(*in/in*), *equatorial*-(*in/out*) 及び *equatorial*-(*in/in*) 二付加体であると同定した。



Scheme 2-2. Intramolecular double imination of the *cis*-2, *equatorial*, and *trans*-4 bisadducts **3o**, **3j**, and **3e**.

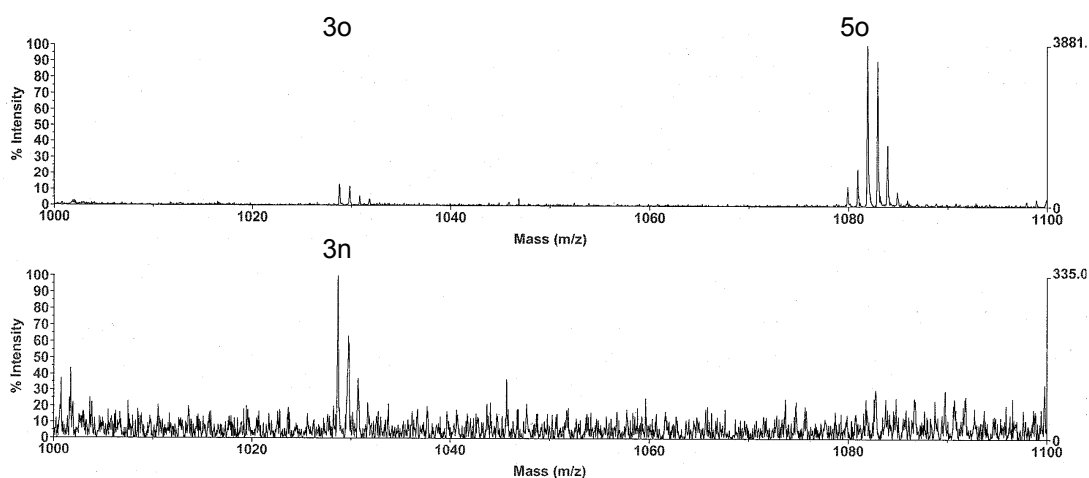


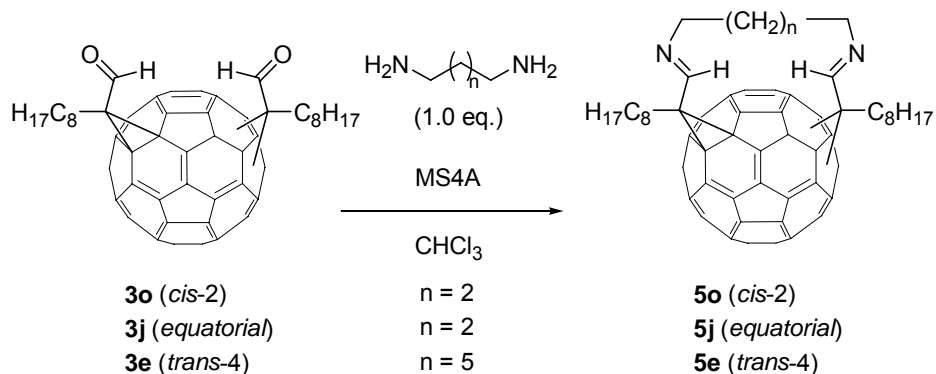
Figure 2-3. MALDI-TOF-MS spectra of resultant mixtures obtained by the Intramolecular double imination of *cis*-2.

上記のような *in/in* 及び *out/out* の決定法は，二官能基間が比較的短い付加位置 (*cis-2*, *equatorial*, *trans-4*) の場合に適用が可能であったが，二官能基間が比較的長い *trans-2* 及び *trans-3* 体では適用できなかった。そこで，これらの *in/in* 及び *out/out* を決定する方法として二官能基化 C_{60} でよく用いられている，クロマトグラフィーの溶出順位と計算により求めた双極子モーメントとの比較による同定を行うことにした^{2,7}。双極子モーメントはそれぞれの異性体についてエネルギー最小化を行った系について計算した (AM1 法, Table 2)。計算の結果，全ての C_2/C_s 対称の付加位置 (*trans-2*, *trans-3*, *trans-4* 及び *cis-2*) について，*in/in* ジアステレオマー異性体の双極子モーメントが対応する *out/out* 異性体のそれよりも大きな値を示した。このことは，ホルミル基の方向と双極子モーメントの間に高い相関があることを示している。さらに，*trans-4* 及び *cis-2* 二付加体の *in/in* 及び *out/out* 異性体のカラムクロマトグラフィーの溶出順と計算で求められた双極子モーメントの順は極めてよく一致しており，このことは，クロマトグラフィーの溶出順に基づいた異性体の決定方法の妥当性を示している。この結果に基づいて，*trans-2* 及び *trans-3* の *in/in* 及び *out/out* のジアステレオ異性体は，Table 2-2 のように決定した。

2.4. 付加体の 1H NMR についての考察

1H NMR データに関しては，以下の2つの点が類推される。(i) ホルミル基のケミカルシフトは，付加位置及び官能基の方向により大きく影響を受け，他方のホルミル基の方向による影響はほとんどない。(ii) ホルミル基が *in* 方向の場合は高磁場にシグナルを与え，*out* 方向の場合には低磁場にシグナルを与える。

例えば，*trans-2*- (*in/out*)異性体 (**3c**) は 10.46 及び 10.86ppm にシグナルを与えるが，このシグナルはそれぞれ，*trans-2*- (*in/in*)及び *trans-2*- (*out/out*)のケミカルシフトとほぼ一致する (**3b**: 10.46ppm, **3g**: 10.87ppm)。このことから，ホルミルプロトンのケミカルシフトは， C_{60} コアの環電流によってほぼ支配されていることが示唆される。

Table 2-2. Assignment of the C₆₀ bisadducts 3.

Compound	Addition pattern (UV/vis)	Orientation	Symmetry	¹ H-NMR ^a d / ppm	Intramolecular double imination ^b	Dipole moment ^c m calct. / debye	Elution time ^d / min
3a	<i>trans</i> -1	<i>in/out</i>	C _{2h}	10.81			
	<i>trans</i> -1	<i>in/in</i>	C _{2v}				
3g	<i>trans</i> -2	<i>out/out</i>	C ₂	10.87		0.4621	15.68
3c	<i>trans</i> -2	<i>in/out</i>	C ₁	10.46,10.86			
3b	<i>trans</i> -2	<i>in/in</i>	C ₂	10.46		0.8097	16.22
3f	<i>trans</i> -3	<i>out/out</i>	C ₂	10.58		0.0113	15.46
3i	<i>trans</i> -3	<i>in/out</i>	C ₁	10.39,10.57			
3d	<i>trans</i> -3	<i>in/in</i>	C ₂	10.39		0.5717	15.63
3l	<i>trans</i> -4	<i>out/out</i>	C _s	10.48	no	0.5110	15.79
3h	<i>trans</i> -4	<i>in/out</i>	C ₁	10.39,10.47			
3e	<i>trans</i> -4	<i>in/in</i>	C _s	10.36	yes	0.9383	17.38
3k	<i>equatorial</i>	<i>out/out</i>	C ₁	10.44,10.45	no		
3j	<i>equatorial</i>	<i>in/out</i>	C ₁	10.18,10.42	yes		
3n	<i>cis</i> -2	<i>out/out</i>	C _s	10.21	no	1.1239	16.86
3m	<i>cis</i> -2	<i>in/out</i>	C ₁	10.11 10.20			
3o	<i>cis</i> -2	<i>in/in</i>	C _s	10.10	yes	1.7711	17.90

^a. Chemical shift(s) of the ¹H-NMR signal(s) of the formyl groups.

^b. Bis-imine formation was attempted by using the *trans*-4-(*out/out*), *trans*-4-(*in/in*), *equatorial*-(*in/out*), *equatorial*-(*in/in*), *cis*-2-(*out/out*), and *cis*-2-(*in/in*) isomers.

^c. Dipole moment calculated for a structure energy-minimized by the AM1 method. In order to simplify the calculation, the octyl group was substituted with a methyl group.

^d. Column, Merck LiChrosorb Si 60 (250 x 4 mm); eluent, toluene; flow rate, 1.0 mL/min.

2.5. 結論

この章では、橋頭位炭素が非対称に置換されたビスホルミルメタノ C₆₀ の合成及び単離を行った。14 種類の異性体がジアステレオ的に純粋に得られた。これらの付加位置は、Bingel-Hirsch 型の二付加体と UV/Vis スペクトルを比較することにより決定した。橋頭位炭素上の相対的な置換基の向きに関しては、¹H NMR スペクトル、化学的な反応性及び計算により求めた双極子モーメントとクロマトグラフィーの溶出順位の比較により行った。ここで得られた異性体についてのデータは、新規二官能基化 C₆₀ の開発や応用において、特に付加物の付加位置及び相対的な向きに関しての同定に関して重要な役割を果たすものと期待される。

実験項

一般事項

¹H-及び¹³C-NMRスペクトルは、Varian Mercury 300システムを用いて、それぞれ300 MHz及び75 MHzで測定した。UV/visスペクトルは、JASCO V-550を用いて測定した。分子モデリングは、Gaussian 03Wを用い、Windows 2000上で行った。

3a-oの合成

トルエン440 mLに溶解させたC₆₀ (442 mg, 0.613 mmol)に少量のクロロホルムに溶解させたスルホニウムイリド1aを滴下した。一晚室温で攪拌した後に溶媒を減圧下で除き、シリカゲルを充填したショートカラムで未反応のC₆₀を取り除いた。以下、分離方法は本文を参照のこと。

3a [*trans*-1-(*in/out*) and/or *trans*-1-(*in/in*)]: ¹H-NMR (CDCl₃) δ 0.92 (t, *J* = 6.6 Hz, 6H), 1.20-1.75 (m, 20H), 2.08-2.20 (m, 4H), 3.01 (t, *J* = 8.1 Hz, 4H), 10.81 (s, 1H);
¹³C-NMR (CDCl₃) δ 14.15, 22.72, 26.41, 27.61, 29.28, 29.46, 30.05, 31.90, 43.38, 73.21, 138.28, 138.35, 141.53, 143.64, 143.82, 143.87, 143.89, 144.69, 144.89, 145.04, 145.38, 145.65, 195.41.

3g [*trans*-2-(*out/out*)]: ¹H-NMR (CDCl₃) δ 0.89 (t, *J* = 6.6 Hz, 6H), 1.20-1.64 (m, 20H), 1.84-2.05 (m, 4H), 2.72 (t, *J* = 8.1 Hz, 4H), 10.87 (s, 2H).

3c [*trans*-2-(*in/out*)]: ¹H-NMR (CDCl₃) δ 0.83-1.00 (m, 6H), 1.20-1.64 (m, 20H),

1.64-1.80 (m, 2H), 1.84-2.23 (m, 2H), 2.71 (t, $J = 8.1$ Hz, 2H), 3.03 (t, $J = 8.1$ Hz, 2H), 10.46 (s, 1H), 10.86 (s, 1H).

3b [*trans*-2-(*in/in*)]: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 0.94 (t, $J = 6.6$ Hz, 6H), 1.20-1.63 (m, 20H), 1.64-1.80 (m, 4H), 3.03 (t, $J = 7.8$ Hz, 4H), 10.46 (s, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ 14.18, 22.74, 26.05, 27.72, 29.31, 29.49, 30.07, 31.93, 47.74, 74.51, 74.95, 136.49, 136.62, 139.95, 140.36, 141.45, 141.87, 142.21, 142.27, 142.40, 143.34, 143.62, 144.00, 144.06, 144.40, 144.54, 144.57, 144.63, 144.66, 145.27, 145.33, 145.54, 145.72, 145.81, 146.32, 147.11, 150.10, 194.89.

3f [*trans*-3-(*out/out*)]: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 0.88 (t, $J = 6.6$ Hz, 6H), 1.18-1.62 (m, 20H), 1.72-1.96 (m, 4H), 2.60-2.70 (m, 4H), 10.58 (s, 2H).

3i [*trans*-3-(*in/out*)]: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 0.82-1.00 (m, 6H), 1.20-1.68 (m, 20H), 1.74-2.04 (m, 4H), 2.59-2.70 (m, 2H), 2.73-2.84 (m, 2H), 10.39 (s, 1H), 10.57 (s, 1H).

3d [*trans*-3-(*in/in*)]: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 0.92 (t, $J = 6.6$ Hz, 6H), 1.20-1.68 (m, 20H), 1.80-2.06 (m, 4H), 2.73-2.84 (m, 4H), 10.39 (s, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ 14.16, 22.71, 25.84, 27.63, 29.25, 29.41, 29.95, 31.88, 49.87, 75.00, 75.55, 137.43, 138.24, 140.31, 141.52, 141.56, 141.82, 142.09, 142.84, 142.96, 143.50, 143.53, 144.14, 144.20, 144.30, 144.48, 144.93, 145.44, 145.57, 146.23, 146.33, 146.48, 146.76, 146.82, 147.04, 147.16, 147.65, 147.85, 148.45, 195.08.

3l [*trans*-4-(*out/out*)]: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 0.78-0.96 (m, 6H), 1.12-1.95 (m, 24H), 2.64 (t, $J = 8.1$ Hz, 4H), 10.48 (s, 2H).

3h [*trans*-4-(*in/out*)]: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 0.80-0.97 (m, 6H), 1.20-1.65 (m, 20H), 1.75-2.00 (m, 4H), 2.62 (t, $J = 8.1$ Hz, 2H), 2.71 (t, $J = 8.1$ Hz, 2H), 10.39 (s, 1H), 10.47 (s, 1H).

3e [*trans*-4-(*in/in*)]: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 0.91 (t, $J = 6.6$ Hz, 6H), 1.20-1.65 (m, 20H), 1.75-2.02 (m, 4H), 2.65-2.74 (m, 4H), 10.36 (s, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ 14.17, 22.72, 25.96, 27.52, 29.25, 29.39, 29.93, 31.89, 48.03, 74.43, 74.67, 134.51, 137.66, 138.15, 139.58, 140.98, 141.27, 141.81, 142.06, 142.28, 142.42, 142.94, 143.03, 143.10, 143.33, 143.71, 144.25, 144.98, 145.17, 145.28, 145.40, 145.42, 145.49, 145.59, 145.83, 146.05, 146.09, 146.21, 146.87, 147.25, 148.47, 195.06.

3k [*equatorial*-(*out/out*)]: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 0.76-0.98 (m, 6H), 1.15-1.92 (m, 24H), 2.45-2.52 (m, 2H), 2.63-2.71 (m, 2H), 10.44 (s, 1H), 10.45 (s, 1H).

3j [*equatorial*-(*in/out*)]: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 0.78-1.00 (m, 6H), 1.18-1.64 (m, 20H), 1.69-1.90 (m, 4H), 2.54-2.74 (m, 4H), 10.18 (s, 1H), 10.42 (s, 1H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ 14.14, 22.67, 25.47, 26.36, 27.53, 29.20, 29.33, 29.86, 31.83, 31.84,

49.97, 52.95, 74.51, 75.60, 75.89, 75.93, 137.97, 138.02, 138.77, 139.15, 140.77, 140.86, 141.32, 141.50, 141.63, 141.80, 142.05, 142.14, 143.08, 143.18, 143.67, 143.72, 143.76, 143.88, 143.96, 143.06, 144.10, 144.12, 144.16, 144.42, 144.49, 144.62, 144.69, 144.72, 144.77, 144.85, 144.98, 145.01, 145.10, 145.33, 145.45, 145.47, 145.55, 145.71, 145.73, 146.04, 146.10, 146.45, 146.50, 146.61, 146.67, 147.41, 147.49, 148.40, 149.43, 194.47, 194.49.

3h [*cis*-2-(*out/out*)]: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 0.91 (t, $J = 6.6$ Hz, 6H), 1.20-1.60 (m, 20H), 1.66-1.84 (m, 4H), 2.19-2.50 (m, 4H), 10.21 (s, 2H).

3m [*cis*-2-(*in/out*)]: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 0.78-0.98 (m, 6H), 1.20-1.60 (m, 20H), 1.60-1.88 (m, 4H), 2.23-2.60 (m, 4H), 10.11 (s, 1H), 10.2 (s, 1H).

3o [*cis*-2-(*in/in*)]: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 0.87 (t, $J = 6.6$ Hz, 6H), 1.18-1.80 (m, 24H), 2.32-2.55 (m, 4H), 10.10 (s, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ 14.12, 22.67, 24.64, 27.22, 29.17, 29.31, 29.75, 31.84, 48.10, 71.40, 73.69, 133.69, 135.70, 135.99, 138.75, 141.28, 141.70, 142.34, 143.41, 143.76, 143.91, 143.96, 144.05, 144.46, 144.52, 144.60, 144.62, 145.18, 145.20, 145.46, 145.66, 145.97, 146.01, 146.28, 146.30, 147.69, 147.77, 148.16, 149.25, 194.29.

参考文献・注釈

1. 総説として Diederich, F.; Kessinger, R. *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 537.
2. (a) Hirsh, A.; Lamparth, I.; Karfunkel, H. R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 437. (b) Schick, G.; Hirsh, A.; Mauser, H.; Clark, T. *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 935. (c) Lu, Q.; Schuster, D. I.; Wilson, S. R. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4764. (d) Nakamura, Y.; O-kawa, K.; Matsumoto, M.; Nishimura, J. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 5429. (e) Nakamura, Y.; Takano, N.; Nishimura, T.; Yashima, E.; Sato, M.; Kudo, T.; Nishimura, J. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1193.
3. 非対称な付加物が付加した二官能基化 C_{60} の例として (a) Nierengarten, J. F.; Habicher, T.; Kessinger, R.; Cardullo, F.; Diederich, F.; Gramlich, V.; Gisselbrecht, J. P.; Boudon, C.; Gross, M. *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 2238. (b) Nakamura, Y.; O-kawa, K.; Nishimura, J. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2003**, *76*, 865.
4. Hamada, M.; Hino, T.; Kinbara, K.; Saigo, K. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 5069.
5. 3a–3o のスペクトルデータ(UV/vis スペクトル)は巻末のスペクトル集に記載した。

6. C_{60} 部位の対称性を調べるために、典型的な異性体として各付加位置について最も対称性の高い異性体を選んで測定を行った。
7. 保持時間は、それぞれシリカゲルを充填剤とした Merck LiChrosorb Si 60 を分析カラムとして用い、溶離液としてトルエンを用いて行った。保持時間は、必ずしも Table 1 の順と一致はしない。即ち 異性体を分離する際に用いた分取 HPLC カラム (nakalai COSMOSIL 5PBB) は、シリカゲルをペンタブロモベンジルで修飾した固定相を特徴としている。このカラムでは、二官能基化 C_{60} と π - π 相互作用によって分配され、双極子モーメントの影響は軽微であると考えられる。

第3章 ビススルホニウムイリドの合成及びビスホルミルメタノ[60]フラーレンの合成

3.1. 研究目的

材料化学・工学の観点に立つと、フラーレンを含むポリマーの合成は、フラーレン類に特異的な性質を損なうことなく加工性を向上させることを主要な目的としている¹。フラーレンを含むポリマーは大きく分けて、主鎖型及び側鎖型の2つに分類される²⁻⁴。これらのうち、フラーレンを主鎖に含むポリマー、すなわちパールネックレス型ポリマーは、色素がポリマー主鎖方向に規則正しく並んだ独特な構造を有するために、極めて興味深いポリマーである。しかしながら、現在までにパールネックレス型ポリマーの合成については、ほとんど報告されていない³。その理由として、このようなパールネックレス型ポリマーの合成には二官能基化フラーレンの合成が必須であるが、構造の制御された二官能基化フラーレンの合成が困難であることが挙げられる。一般の二官能基化フラーレンの合成では、物理化学的性質が互いに異なる多くの位置異性体が生じ、これらの分離生成は一般に困難である。従って、構造の制御されたパールネックレス型ポリマーの合成には、位置・立体の制御されたフラーレンの二官能基化反応が極めて重要である。

当研究室ではこれまでに、フラーレンを含む機能性ポリマーとして、位置選択的に合成した bis(carboxymethano)[60]fullerene (C_{60}) と種々の芳香族アミンとの縮合による C_{60} パールネックレスポリアミドの合成及び物性について報告している⁴。これらのポリマーは、シクロプロパン環がある程度の sp^2 性を有するために、 C_{60} の全共役性を比較的保持している点で極めて興味深い。一方、当研究室では、carboxymethano C_{60} に替わる新規 C_{60} ビルディングブロックとして、メタノ C_{60} の橋頭位にホルミル基を有する C_{60} 誘導体の開発を行っている⁵。このホルミルメタノ C_{60} は、スルホニウムイリドによる求核付加・脱離反応により効率的に合成でき、また、種々の芳香族アミンと縮合してほぼ定量的にイミンへと変換可能である。このイミン化反応を用いることにより、機能性分子、例えば芳香族イミンから C_{60} コアへの光励起分子内電荷/エネルギー移動を起こす色素二量体を容易に合成可能であることが示されている。これらの結果から、2つのホルミルメタノ基を有する C_{60} 誘導体は、極めて魅力的なモノマーであり、種々の芳香族ジアミンとの縮合により容易にポリイミンを与えるものと期待される。bis(carboxymethano) C_{60} のカルボキシル基と比較すると、このカルボニル基は保護・脱保護の必要がなく、十分な反応性を有するために直接縮合反応に用いることができる利点がある。さらに、

得られるポリイミンは、アゾメチン部位と芳香環が完全に共役した構造を有するため、魅力的な物性を示すものと期待される⁶。この章では、bis(formylmethano)C₆₀の位置選択的・立体選択的合成、これをモノマーユニットとして用いたパールネックレス型ポリイミンの合成について研究を行った。

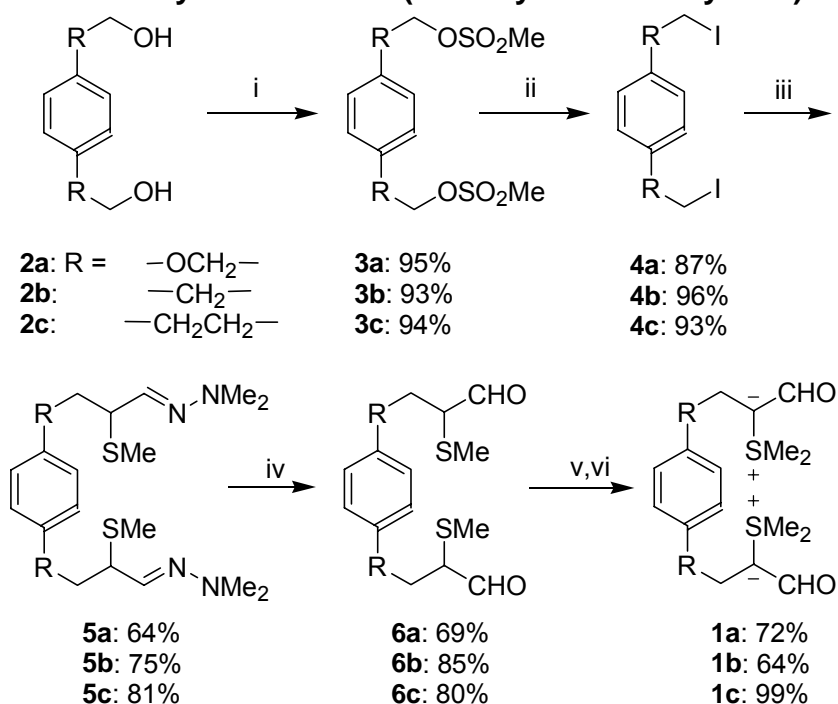
3.2. テター構造を有するビススルホニウムイリドの合成

C₆₀上に位置選択的・立体選択的に二つのホルミルメタノ基を導入するために、Bingel反応、[4+2]環化付加反応、[3+2]環化付加反応など種々のC₆₀官能基化反応に適用可能であることが知られている tether法による二官能基化反応を用いることとした^{7,8}。しかし、スルホニウムイリドを用いたビスシクロプロパン化反応に tether法を適用した例は現在まで報告されていない。スルホニウムイリドを用いたC₆₀修飾法は⁵、

- (i) 反応経路が極めて単純である
- (ii) 反応条件が温和である。
- (iii) ホルミル基を含めた幾つかの官能基はこの方法でしか導入することができない。

という点で他のC₆₀修飾法と比較して優れた反応性を有する。

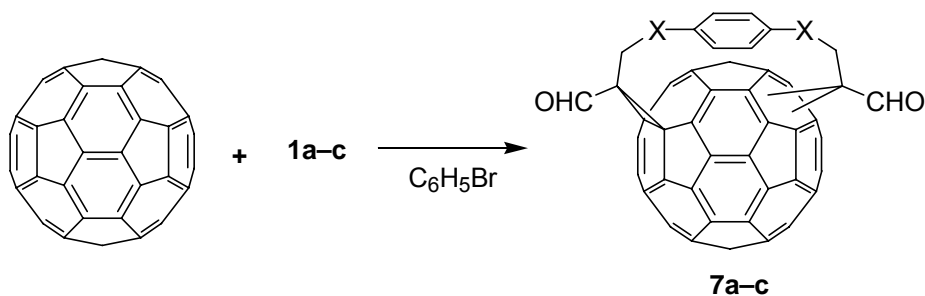
本研究では、bis(formylmethano)C₆₀の位置選択的・立体選択的合成を達成するために、3種類のbis(α-formylsulfonium ylide) **1a-c**をデザインした。**1a-c**のコア部位として、1,4-phenylene構造を用いた。その理由として、重複Bingel反応で、1,4-phenyleneコアを持ち同様な構造を有するbismalonateが高い位置選択的・立体選択性を示すことが知られているからである。**1a-c**の合成は、以下の方法により行った(Scheme 3-1)。Diol **2a-c**をmesylate **3a-c**に変換し(93-95%)、これらをさらにdiiodide **4a-c**へと誘導した(87-96%)。この**4a-c**を(methylthio)acetaldehyde *N,N*-dimethylhydrazoneから発生させたlithium enolateと反応させることにより、bis(α-sulfenylated hydrazone) **5a-c**を合成した(64-81%)。得られた**5a-c**を塩酸で加水分解することにより、α,α-disulfenylated dialdehyde **6a-c**を得た(69-85%)。最後に**6a-c**をMe₃OBF₄でビスメチル化し、得られたbis(sulfonium tetrafluoroborate)をアルカリ水溶液で処理することにより、bis(α-formylsulfonium ylide) **1a-c**を得た(64-99%)。

Scheme 3-1. Synthesis of Bis(α -formylsulfonium ylides) **1a-c**i) MsCl, Pyridine, CH_2Cl_2 , $0\text{ }^\circ\text{C}$

ii) NaI, Acetone, reflux

iii) α -(methylthio)acetaldehyde-*N,N*-dimethylhydrazone, LDA, THF, $-78\text{ }^\circ\text{C}$

iv) 6 M HCl aq., Benzene

v) Me_3OBF_4 , CH_2Cl_2 ,vi) 12.5 N NaOH aq., sat. K_2CO_3 aq., CHCl_3 Table 3-1. Biscyclopropanation of C_{60} with **1a-c**

entry	ylide	temp.	isolated yield / % ^a			
			<i>cis</i> -2	<i>cis</i> -3	equatorial	<i>trans</i> -4
1	1a	rt	(no reaction)			
2 ^b	1a	80 °C	—	—	—	—
3	1b	rt	(no reaction)			
4	1b	80 °C	trace	17	—	—
5	1c		—	23	12	—
6	1c		—	9	30	—

^a — : Not detected.^b The monocyclopropanated C_{60} was generated in <5% yield.

次に得られたイリドと C₆₀ の反応を行った (Table 3-1)。Hydroquinone から誘導した bis(α -sulfenylsulfonium ylide) **1a** と C₆₀ を bromobenzene 中で反応を行った。しかし、室温では C₆₀ はほとんど消費されず、反応の進行は確認できなかった。80 °C に加熱した条件でも、高極性の反応物を与えるのみであった。この生成物は、完全な同定には至らなかったものの、¹H NMR と MALDI-TOF-MS の結果から、2 つのスルホニウムイリドの片方のみがシクロプロパン環を形成し、もう片方は分解していることが分かった。この低反応性の理由として、フェニレンコアに隣接している酸素原子が芳香環と部分的に共役しているために、その柔軟性が低下し、最初の反応で生成するモノシクロプロパン化物が二回目の反応に適する構造を取れないものと考えた。次に、フェニレン部位とスルホニウムイリド部位とがエチレンで架橋された **1b** を用いたシクロプロパン化反応を試みた。室温での反応では、未反応の C₆₀ が回収されるのみであったが、加熱条件では痕跡量の *cis*-2 体 (*cis*-2-**7b**) と共に、*cis*-3 体が 17% の収率で選択的に得られた (*cis*-3-**7b**)^{9,10}。この優先的に *cis*-3 体が得られたことは、テター法を用いずにモノスルホニウムイリドによる重複官能基化を行った場合には *cis*-3 体は得られない^{5b} ことと比較し、極めて興味深い。すなわち、この事実は、位置選択性が tether により発現したことを示している。最後に、比較的鎖長の長い tether **1c** を用いて二官能基化反応を行った。その結果、加熱条件下で、二官能基化 C₆₀ の混合物を与えた。これらの位置異性体は分取 TLC で容易に分離が可能であり、*cis*-3 体と *equatorial* 体がそれぞれ 9% と 30% の収率で得られた。**1c** は **1a**, **1b** と異なり、室温でも二官能基化反応が進行し、*cis*-3 体と *equatorial* 体をそれぞれ 23% と 12% の収率で与えた^{9,10}。**1b**, **1c** の反応では検出可能な程度のモノ付加体は得られなかった事実を考慮すると、これらの反応性の違いは、tether 部位の運動性の違いよりもむしろスルホニウムイリドの本質的な反応性の違いによるものと考えられる。このように、僅かな構造の違いが反応性に大きく影響を及ぼすということは、当研究室のこれまでの結果と一致する^{5a}。さらに、**1c** の反応では、温度により位置選択性が異なり、室温では *cis*-3 体、80 °C では *equatorial* 体を優先的に与えた。この位置選択性の変化は、高温では tether の熱運動により *cis*-3 体の選択性が低下し、より生成しやすい *equatorial* 体が得られたと考えられる¹¹。

このようにして構造の決まった 3 種類の bis(formylmethano)C₆₀ (*cis*-3-**7b**, *cis*-3-**7c** 及び *equatorial*-**7c**) が得られた。これらの二付加体は、そのホルミル基のアセタール、イミン、アルケン、アルコールなどの種々の官能基変換へと変換できる可能性を有ることから、C₆₀ を含む機能性材料の基本的なビルディングブロックとなることが期待される。

3.3. パールネックレス型ポリイミンの合成・解析

得られた bis(formylmethano) C_{60} からは、種々の芳香族ジアミンとの縮合により C_{60} パールネックレスポリマーを合成することが可能であるが、本章では代表として、最も高い収率で得られ、溶解性が高い *equatorial-7c* をモノマーとして、ポリイミン合成を行うこととした。得られるポリイミンは、一般にポリイミン自体の溶解性が低だけでなく、 C_{60} コアの低溶解性のために極めて溶解性の低いポリマーとなることが予想される。そこで、芳香族ジアミンとしては2つの長鎖アルキル鎖を有し、立体障害の少ない 4,4''-diamino-2',5'-bis(dodecyloxy)-*p*-terphenyl (**8**)を用いることとした (Scheme 3-2)。

まず、一般のイミン合成でよく用いられている、脱水剤として MS-4A を用いた縮合反応を行った。MS-4A 存在下、ベンゼン溶媒中 *equatorial-7a* と diamine **8** を反応させた。しかし、gel-permeation chromatography (GPC) による分析により、得られた反応生成物は低重合度の *equatorial-7a* オリゴマーであることが明らかとなった。ホルミル基が変換されていないことは、FT-IR スペクトルで反応していないカルボニル基による C=O 吸収が強く観測されたことから強く支持される。このことから、重合度が低い原因として、生成したオリゴマーの低溶解性が考えられる。さらに、*equatorial-7a* のオリゴマーが MS-4A の表面に相当量吸着され、オリゴマー収率も 65% と極めて低いものであった。以上のことから、この方法は *equatorial-7a* と diamine との縮合反応には適していないものと判断した。

次に、一般の脂肪族・芳香族ポリイミン合成に用いられる *m*-cresol を溶媒として縮合反応の検討を行った。この系では、減圧条件で生成する水を除くことにより、より重合度の高いポリイミンを得ることが可能であることが知られている。モデル反応としてモノ官能基化類縁体で縮合反応を行ったところ、副生成物の存在は確認されなかったことから、この重縮合系では大きな副反応は起こらないと考えた。しかし、実際の *equatorial-7a* と diamine **8** の重縮合反応では、MS-4A の系と比較して収率・重合度に関する改善は見られたものの、満足の得られる重合度には至らなかった。

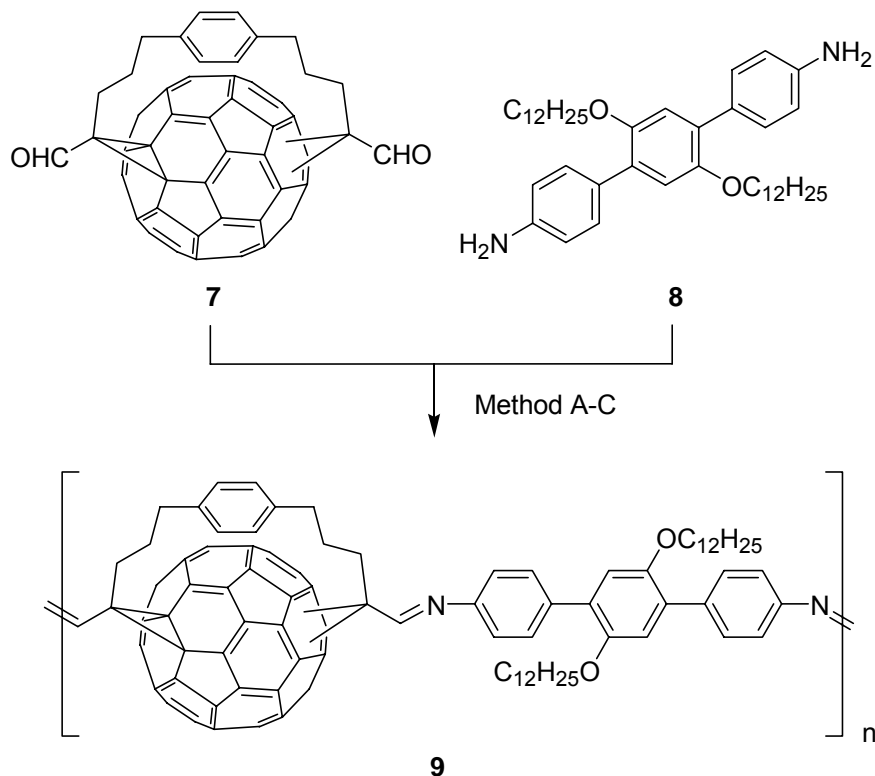
そこで、一般にケトンなどの反応性の低いカルボニル化合物からのイミン合成に用いられる、 $TiCl_4 \cdot 1,4$ -diazabicyclo[2.2.2]-octane (DABCO) を用いた反応¹²の検討を行った。その結果、速やかに重縮合が進行し、高分子量体を与えた。*m*-cresol の系と同様に、モデル反応では副生成物は確認されなかったことから、得られた高

分子量体は直鎖状のパールネックレスポリイミンであると考えられる。ベンゼン溶媒中, *equatorial-7a* と diamine **8** の重縮合反応を行った場合, 得られたポリマーは十分な重合度 ($M_w = 24000$, $M_w/M_n = 96$) を有していることが GPC による分析より明らかとなった¹³。一方, 予期していたように, C_{60} モノマーの溶解性が重縮合反応の効率に大きく影響していることが明らかとなった。同様の条件で *cis-7a* と diamine **8** の重縮合反応を行ったところ, 重縮合反応の初期の段階で *cis-3-9a* のオリゴマーが沈殿してしまい, それ以上の伸長反応が起こらなかった。また, 縮合に用いる溶媒も, 重合度に大きく影響を与えることが分かった。すなわち, トルエンやクロロベンゼンを用いた場合は, ベンゼンを用いた場合と比較して低重合度のポリマーが低収率で得られた。一方, 得られているであろう分子量の大きなポリマーが抽出溶媒 (クロロホルム, 二硫化炭素, クロロベンゼン) に難溶であるために, 四塩化チタン分解物の残渣から抽出できていない可能性があり, 今後更なる溶解性の向上を目指すことにより, さらに重合度が向上するものと期待される。

IR スペクトルではカルボニルの吸収 (1720 cm^{-1}) はほぼ消失し, イミンの吸収 (1635 cm^{-1}) が現れた (Figure 3-1)。また, $^1\text{H NMR}$ による分析では, アルデヒドのピーク ($10.3\text{--}10.4\text{ ppm}$) がほとんど消滅し, イミン ($8.8\text{--}8.9\text{ ppm}$) へと変換されていることがわかった。また, 全てのピークは, モノマーのピークと比較してブロードになったが, 各プロトンの区別は可能であることから, 比較的似た環境に各ユニットがある, 十分な重合度を有するポリマーが得られたものと考えられる (Figure 3-2)。また, 副反応として, アミンの C_{60} コアに対する求核攻撃が危惧されるが, $^1\text{H NMR}$ において 6.5 ppm 付近にピークが確認されなかったことから, そのような副反応は起こっていないものと考えられる¹⁴。ポリスチレン検量線を用いた分子量測定の場合, ポリスチレンのベンゼン環と C_{60} の間の $\pi\text{-}\pi$ 相互作用により, 保持時間が長くなるために, C_{60} を含むポリマーの分子量は低く見積もる傾向にある¹⁵。 M_n を見積もる別法として, $^1\text{H NMR}$ により末端基定量法がある。得られたポリマーの分子量決定に本法は適用可能であり, イミン部位と未反応のホルミル基を用いた計算によると, M_n はおよそ $8,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ であることが分かった。

カーボンクラスターは自身で凝集してしまうために, 一般に加工性が悪いことが知られているが, 今回得られたポリマーは加工性に優れ, 二硫化炭素溶液をガラス板にキャストすることにより, フィルムが得られた。溶液からフィルムが得られることから, C_{60} のより広範な応用が期待される。フィルムの UV-Vis スペクトルでは, 溶液状態のスペクトルと比較して, 僅かながらレッドシフトが見られた。これは, フィルム中で色素同士がスタッキングしているためと考えられる (Figure 3-3)。

Scheme 3-2. Polycondensation of Bis(formylmethano) C_{60} s with Diamine 8



method A: Molecular Sieves 4A, rt, 4 days, then filtration,
then extracted with CHCl_3 , CS_2 , PhCl
then reprecipitation in MeOH from CS_2

method B: distilled, then reprecipitation in MeOH from CS_2

method C: TiCl_4 (10 eq.), DABCO (40 eq.), reflux, 5h,
then filtration, extracted with CHCl_3 , CS_2 , PhCl,
then reprecipitation in MeOH from CS_2

entry	7	method	solvent	yield	M_w	M_n	M_w/M_n
1	equatorial	A	PhH	65%	1600	30	53
2	equatorial	B	m-cresol	84%	5400	170	22
3	equatorial	C	PhH	quant	24000	250	96
4	equatorial	C	PhMe	79%	14000	110	127
5	equatorial	C	PhCl	33%	20000	260	77
6	cis-3	C	PhH	22%	2100	100	21

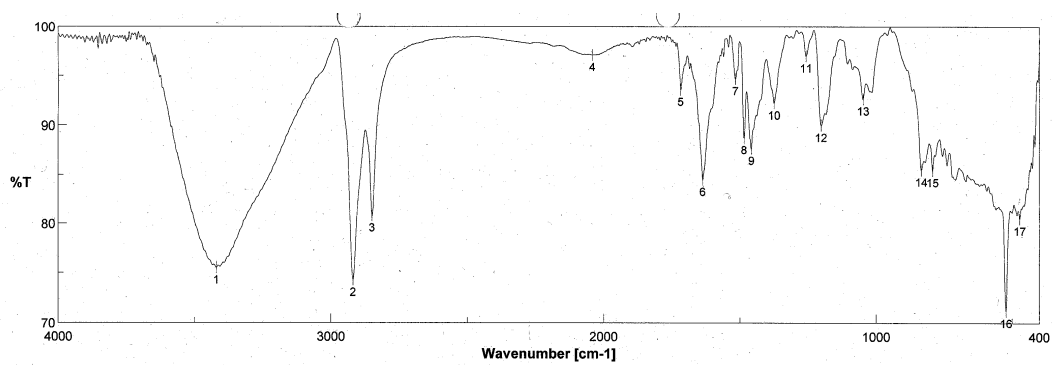


Figure 3-1. IR spectrum of *equatorial-9c*.

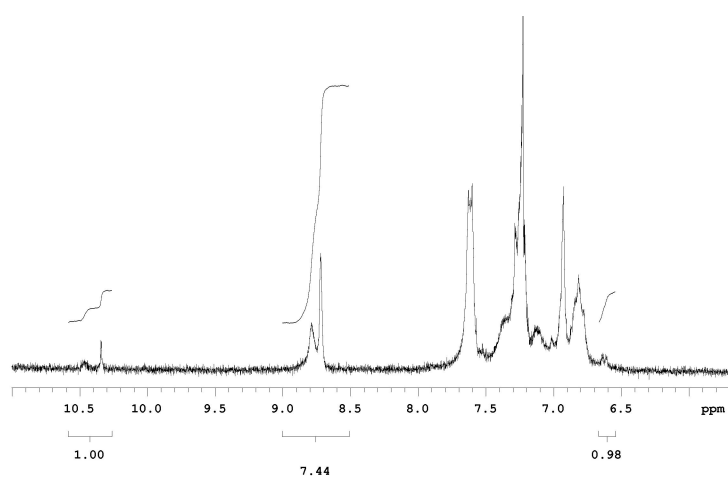


Figure 3-2. ¹H NMR of *equatorial-9c*, CDCl₃/CS₂ = 1:1, v/v.

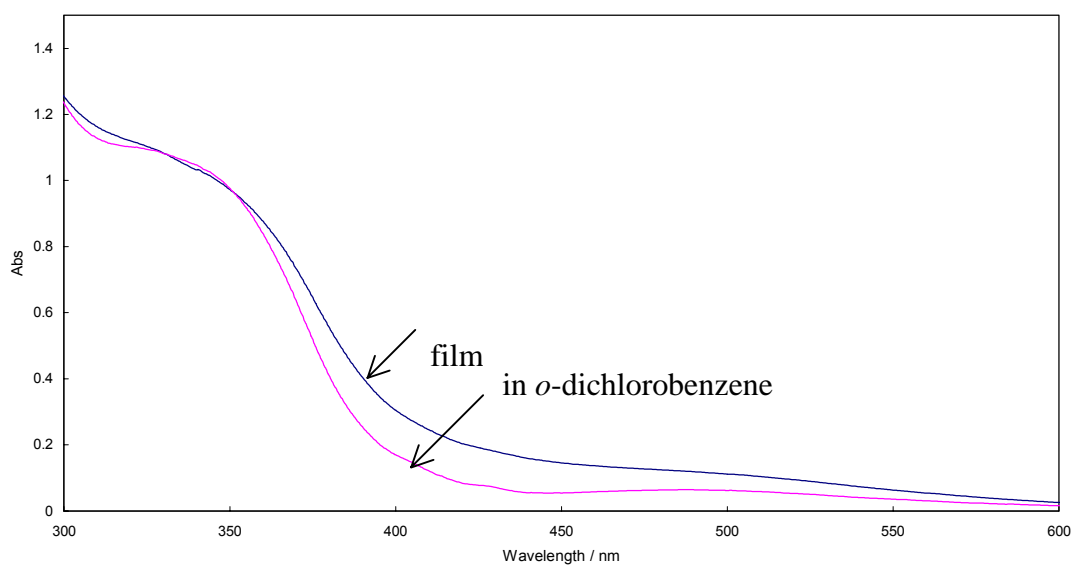


Figure 3-3. UV-Vis spectra of *equatorial-9c*.

3.4. 結論

この章では, tether による C_{60} の二官能基化法を初めてビススルホニウムイリドに対して用いることにより, 位置選択的・立体選択的なビスホルミルメタノ C_{60} の合成に成功した。付加位置は tether の鎖長や反応温度により制御が可能であった。得られた bis(formylmethano) C_{60} の中で *equatorial-7a* は, ジアミン 8 との重縮合により, 位置及び立体の制御されたパールネックレスポリイミンを与え, ポリマー合成のモノマーとして十分な性質を有していることが示された。このようにして得られたパールネックレスポリイミンは高い加工性を有し, 連なった C_{60} を有する新規機能性デバイスとしての応用することが期待される。

実験項

一般事項

全ての反応は, アルゴン雰囲気下で行った。 C_{60} (95.5%) はそのまま用いた。反応溶媒は使用前に一般の方法で精製・蒸留したものを用いた。Acetaldehyde *N,N*-dimethylhydrazone, 2,2'-(1,4-phenylenedioxy)diethanol (**2a**), 2,2'-(1,4-phenylene)diethanol (**2b**), 3,3'-(1,4-phenylene)dipropanol (**2c**) 及び 4,4''-diamino-2',5'-bis(dodecyloxy)-*p*-terphenyl (**8**) は参考文献に従って合成した¹⁶⁻¹⁸。他の市販試薬は精製することなく, そのまま用いた。¹H 及び ¹³C NMR スペクトルは, Varian Mercury 300 システムを用いて, それぞれ 300 MHz 及び 75 MHz で行った。UV/Vis スペクトルは JASCO V-550 を用いて測定した。IR スペクトルは, FT-IR 分光測定器を用いて測定した。MALDI-TOF-MS は positive mode で測定した。GPC 測定は, カラムとして GPC KF-806L を用い, 溶離液として *o*-dichlorobenzene を用い, standard polystyrene による検量を行い測定した。

1 及び 3-7 の合成

(Methylthio)acetaldehyde *N,N*-dimethylhydrazone

アルゴン雰囲気下，ジイソプロピルアミン 13.8 g (137 mmol, 1.05 equiv.) に THF 150 mL を加え，0 °C で攪拌した。この溶液に 1.55 M ブチルリチウムヘキサン溶液 88.1 mL (137 mmol, 1.05 equiv.) を滴下した。15 分後，THF (10 mL) に溶解させた acetaldehyde *N,N*-dimethylhydrazone 11.2 g (130 mmol) を滴下し，そのまま 0 °C で攪拌した。1 時間後，反応溶液を -78 °C に冷却し，ジメチルジスルフィド 14.6 mL (163 mmol, 1.63 equiv.) を滴下した。1 時間攪拌した後，徐々に室温に上げ，そのまま終夜で攪拌した。100 mL の飽和塩化ナトリウム水溶液で反応を停止した後，エーテルで抽出し (200 mL x 1, 100 mL x 2)，集めた有機層を飽和塩化ナトリウム水溶液 100 mL で洗浄し，硫酸マグネシウムで乾燥させた。乾燥剤をろ過で除き，溶液を濃縮し，得られた液体を減圧蒸留 (115 mmHg, 128 - 130 °C) で精製し，(Methylthio)acetaldehyde *N,N*-dimethylhydrazone 13.1 g (99.1 mmol) を得た。収率 76%。無色液体。IR (neat) 2986, 2954, 2916, 2854, 2824, 2784, 1599, 1470, 1442, 1258, 1226, 1137, 1028, 871, 795; ¹H NMR (CDCl₃) δ 2.05 (s, 3H), 2.78 (s, 6H), 3.25 (d, *J* = 5.7 Hz, 2H), 6.51 (t, *J* = 6.0 Hz, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃) δ 14.21, 35.76, 43.14, 132.83; EI-MS for C₅H₁₂N₂S calcd 132.07, found 132.

3,3'-(1,4-Phenylene)dipropyl dimesylate (3c)

ジオール **2c** 6.44 g (0.0331 mol) に塩化メチレン 70 mL を加え，0 °C で攪拌した。この溶液にピリジン 10.8 mL (0.133 mol, 4 equiv.)，メシルクロリド 7.7 mL (0.0994 mol, 3 equiv.) を順に加えた。反応溶液を 0 °C にして 3 時間攪拌し，さらに室温で 30 分攪拌した。水 100 mL を加えて，さらに塩化メチレン 100 mL を加えた。水層を除き，有機層を 1 M 塩酸 100 mL，1 M 水酸化ナトリウム水溶液 100 mL，水 100 mL，飽和塩化ナトリウム水溶液 100 mL の順で洗い，硫酸ナトリウムで乾燥させた。乾燥剤をろ過で除き，減圧下濃縮し，ジメシラート **3c** を得た。白色固体。(9.63 g, 31.5 mmol, 95%)。IR (KBr) 3032, 2982, 2944, 2902, 1519, 1342, 1167, 981, 944, 914, 828, 800, 768, 739, 527, 490; ¹H NMR (CDCl₃) δ 2.06 (m, 4H), 2.73 (t, *J* = 7.5 Hz, 4H), 3.00 (s, 6H), 4.22 (t, *J* = 6.6 Hz, 4H), 7.13 (s, 4H); ¹³C NMR (CDCl₃) δ 30.55, 30.99, 37.26, 69.10, 128.53, 138.17.

2,2'-(1,4-Phenylenedioxy)diethyl dimesylate (3a)

同様の方法で合成した。白色固体，94%。IR (KBr) 3028, 2927, 1508, 1352, 1328, 1239, 1227, 1172, 1080, 1033, 968, 934, 922, 833, 820, 749, 737, 527, 465; ¹H NMR (CDCl₃) δ 3.09 (s, 6H), 4.20 (t, *J* = 4.5 Hz, 4H), 4.55 (t, *J* = 4.5 Hz, 4H), 6.86 (s,

4H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 37.79, 66.59, 68.03, 115.87, 152.82.

2,2'-(1,4-Phenylene)diethyl dimesylate (3b)

同様の方法で合成した。白色固体, 93%。IR (KBr) 3030, 2967, 2933, 1518, 1349, 1335, 1206, 1165, 1055, 991, 951, 854, 822, 774, 721, 557, 529, 481; ^1H NMR (CDCl_3) δ 2.88 (s, 6H), 3.04 (t, $J = 6.6$ Hz, 4H), 4.41 (t, $J = 6.6$ Hz, 4H), 7.20 (s, 4H); ^{13}C NMR (CDCl_3) 35.17, 37.32, 70.13, 129.33, 135.15.

3,3'-(1,4-Phenylene)dipropyl diiodide (4c)

ジメシラート **3c** 10.4 g (0.0297 mol), ヨウ化ナトリウム 14.3 g (0.0951 mol, 3.2 equiv.) にアセトン 240 mL を加え, 終夜加熱還流した。減圧下で溶媒を除いた後, クロロホルム 100 mL を加えた。これを水 100 mL, 1 M チオ硫酸ナトリウム水溶液 100 mL, 水 50 mL, 飽和塩化ナトリウム水溶液 50 mL の順で洗い, 有機層を硫酸ナトリウムで乾燥し。乾燥剤をろ過で除き, 減圧下濃縮した。さらにショートカラム(ヘキサン ベンゼン)で副生成物を除き, ジョージド **4c** 10.6 g (0.0257 mol) を得た。収率 87%。白色固体。IR (KBr) 2919, 1513, 1448, 1419, 1352, 1204, 1158, 1087, 945, 832, 769, 726, 543, 499; ^1H NMR (CDCl_3) δ 2.11 (m, 4H), 2.70 (t, $J = 7.5$ Hz, 4H), 3.17 (t, $J = 7.5$ Hz, 4H), 7.12 (s, 4H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 6.43, 34.88, 35.78, 128.67, 138.22; EI-MS for $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{I}_2$ calcd 413.93, found 414.

2,2'-(1,4-Phenylenedioxi)diethyl diiodide (4a)

同様の方法で合成した。白色固体, 93%。IR (KBr) 2963, 2926, 2906, 1507, 1456, 1404, 1381, 1288, 1263, 1225, 1183, 1073, 991, 845, 822, 718, 520; ^1H NMR (CDCl_3) δ 3.39 (t, $J = 6.9$ Hz, 4H), 4.20 (t, $J = 6.9$ Hz, 4H), 6.84 (s, 4H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 1.41, 69.42, 116.10, 152.61; EI-MS for $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{I}_2\text{O}_2$ calcd 417.89, found 418.

2,2'-(1,4-Phenylene)diethyl diiodide (4b)

同様の方法で合成した。白色固体, 96%。IR (KBr) 2940, 2926, 1507, 1445, 1420, 1302, 1168, 1122, 1020, 841, 762, 592, 503; ^1H NMR (CDCl_3) δ 3.16 (t, $J = 8.1$ Hz, 4H), 3.34 (t, $J = 8.1$ Hz, 4H), 7.15 (s, 4H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 5.51, 39.95, 128.60, 139.20; EI-MS for $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{I}_2$ calcd 385.90, found 386.

5,5'-(1,4-Phenylene)bis[2-(methylthio)pentanal] bis(*N,N*-dimethylhydrazone)

(5c)

アルゴン雰囲気下, ジイソプロピルアミン 3.07 mL (24.0 mmol, 2.4 equiv.) に THF 50 mL を加え, 0 °C で攪拌し, これにブチルリチウムのヘキサン溶液 (1.57 M) 15.3 mL (24 mmol, 2.4 equiv.) を滴下した。15 分後, THF (20 mL) に溶解したヒドラゾン **3** 2.91 g (22.0 mmol, 2.2 equiv.) を滴下し, そのまま 0 °C で攪拌した。2 時間後, 反応溶液を -78 °C に冷却し, THF (20 mL) に溶解させたジヨージド **4c** 4.14 g (10.0 mmol) を滴下した。滴下した後, 反応溶液を徐々に室温にまで上げ, そのまま終夜攪拌した。100 mL の飽和塩化ナトリウム水溶液で反応を停止した後, エーテルで抽出し (50 mL x 2), 集めた有機層を飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄し (20 mL x 2), 硫酸ナトリウムで乾燥した。乾燥剤をろ過で除き, 減圧下で濃縮し, 褐色液体を得た。さらに, シリカゲルクロマトグラフィー (ヘキサン: 酢酸エチル = 3 / 1 2 / 1) を用いて精製することにより, **5c** 3.41 g (8.07 mmol) を得た。収率 81%。褐色オイル。IR (neat) 2918, 2855, 2783, 1513, 1468, 1442, 1252, 1137, 1017, 888, 827, 755; ¹H NMR (CDCl₃) δ 1.6–1.8 (m, 8H), 2.00 (s, 6H), 2.5–2.7 (m, 4H), 2.75 (s, 12H), 3.28 (m, 2H), 6.33 (d, *J* = 4.2 Hz, 2H), 7.07 (s, 4H); ¹³C NMR (CDCl₃) δ 13.63, 29.04, 32.42, 35.09, 43.35, 48.74, 128.30, 137.88, 139.41; EI-MS for C₂₂H₃₈N₄S₂ calcd 422.25, found 422.

**4,4'-(1,4-Phenylenedioxy)bis[2-(methylthio)butanal]
bis(*N,N*-dimethylhydrazone) (5a)**

同様の方法で合成した。褐色オイル, 64%。IR (neat) 2952, 3917, 2868, 2823, 2784, 1591, 1506, 1469, 1442, 1228, 1034, 826; ¹H NMR (CDCl₃) δ 2.02 (s, 6H), 2.0–2.3 (m, 4H), 2.77 (s, 4H), 3.53 (m, 2H), 4.0–4.1 (m, 4H), 6.44 (d, 2H), 6.81 (s, 4H); ¹³C NMR (CDCl₃) δ 13.11, 32.22, 43.24, 45.36, 65.94, 115.49, 136.44, 153.00; EI-MS for C₂₀H₃₄N₄O₂S₂ calcd 417.89, found 418.

**4,4'-(1,4-Phenylene)bis[2-(methylthio)butanal] bis(*N,N*-dimethylhydrazone)
(5b)**

同様の方法で合成した。褐色オイル, 75%。IR (KBr) 2952, 2914, 5852, 2778, 1590, 1513, 1458, 1439, 1421, 1262, 1133, 1018, 961, 889, 841, 794, 561; ¹H NMR (CDCl₃) δ 1.9–2.1 (s, 6H and m, 4H, overlapped), 2.7–2.8 (s, 12 H and m, 4H, overlapped), 3.29 (m, 2H), 6.37 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H), 7.10 (s, 4H); ¹³C NMR (CDCl₃) δ 13.36, 32.96, 34.45, 43.31, 48.22, 128.49, 137.49, 139.03; EI-MS for C₂₀H₃₄N₄S₂ calcd 394.22, found 394.

5,5'-(1,4-Phenylene)bis[2-(methylthio)pentanal] (6c)

ビスヒドラゾン **5c** 1.27 g (3.00 mmol) をベンゼン 60 mL に溶解し, 6 M 塩酸 40 mL を加え激しく攪拌した。4 時間後, 水層を除き, 有機層を水 (20 mL x 2), 飽和塩化ナトリウム水溶液 (20 mL) で洗浄し, 硫酸ナトリウムで乾燥した。乾燥剤をろ過で除き, 減圧下で濃縮し, 淡黄色液体を得た。さらに, シリカゲルクロマトグラフィー (ヘキサン: 酢酸エチル = 4 / 1) を用いて精製することにより, ジアルデヒド **6c** 815 mg (2.41 mmol) を得た。収率 80%。無色透明液体。IR (neat) 2922, 2857, 2714, 1711, 1513, 1437, 1381, 1322, 1083, 963; ^1H NMR (CDCl_3) δ 1.5–1.9 (m, 8H), 1.90 (s, 6H), 2.61 (t, $J = 6.3$ Hz, 4H), 3.04 (m, 2H), 7.08 (s, 4H), 9.18 (d, $J = 4.2$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 12.37, 26.39, 28.64, 34.97, 53.97, 128.37, 139.05, 192.75; EI-MS for $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{S}_2$ calcd 338.14, found 338.

4,4'-(1,4-Phenylenedioxy)bis[2-(methylthio)butanal] (6a)

同様の方法で合成した。白色固体, 69%。IR (KBr) 2925, 2850, 1700, 1500, 1235, 1040, 820; ^1H NMR (CDCl_3) δ 1.94 (s, 6H), 2.0–2.4 (m, 4H), 3.3–3.4 (m, 2H), 4.0–4.1 (m, 4H), 6.80 (s, 4H), 9.33 (d, $J = 3.3$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 12.03, 27.09, 50.91, 65.38, 115.51, 152.93, 192.04; EI-MS for $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{S}_2$ calcd 342.10, found 342.

4,4'-(1,4-Phenylene)bis[2-(methylthio)butanal] (6b)

同様の方法で合成した。無色透明液体, 85%。IR (neat) 2921, 2827, 2715, 1710, 1514, 1437, 1382, 1351, 1322, 1113, 1077, 1022, 810, 754; ^1H NMR (CDCl_3) δ 1.8–2.0 (s, 6H and m, 2H, overlapped), 2.0–2.2 (m, 2H), 2.6–2.8 (m, 4H), 3.0–3.1 (m, 2H), 7.12 (s, 4H), 9.22 (d, $J = 3.9$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 12.04, 28.40, 32.35, 53.05, 128.70, 138.47, 192.50; EI-MS for $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{S}_2$ calcd 310.11, found 310.

5,5'-(1,4-Phenylene)bis[(2-dimethylsulfanylidene)butanal] (1c)

アルゴン雰囲気下, ジアルデヒド **6c** 434 mg (1.28 mmol) を塩化メチレン 128 mL に溶解した。この溶液にトリメチルオキソテトラフルオロボレート 417.1 mg (2.82 mmol, 2.2 equiv.) を固体のまま加えた。この反応溶液を終夜攪拌し, 粘性の高い液体を二層として得た。溶媒をデカンテーションで除き, 真空で乾燥した。これにクロロホルム 128 mL を加え, 0 °C に冷却した所に飽和炭酸カリウム水溶液 4.2 mL, 12.5 M 水酸化ナトリウム水溶液 205 μL を順に加え, 激しく攪拌した。45 分後室温に戻し, さらに 15 分間攪拌した。有機層をデカンテーションで集め, 硫酸ナト

リウムで乾燥した。乾燥剤をろ過で除き，減圧下で濃縮し，ビス(スルホニウムイリド)**1c** 463 mg(1.26 mmol)を得た。収率 99%。黄白色固体。IR (KBr) 3012, 2925, 2860, 2792, 1637, 1562, 1433, 1372, 1343, 1298, 1032, 986, 975, 683, 523, 476; ^1H NMR (CDCl_3) δ 1.7–1.9 (m, 4H), 2.30 (t, $J = 7.8$ Hz, 4H), 2.46 (s, 6H), 2.67 (t, $J = 7.5$ Hz, 4H), 7.12 (s, 4H), 8.38 (s, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 2159, 30.53, 32.65, 35.38, 77.68, 128.40, 139.57, 174.05; EI-MS for $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{S}_2$ calcd 366.17, found 366.

4,4'-(1,4-Phenylenedioxy)bis[2-(dimethylsulfanylidene)butanal] (**1a**)

同様の方法で合成した。黄白色固体，85%。IR (KBr) 3000, 2910, 2875, 1560, 1505, 1460, 1365, 1220; ^1H NMR (CDCl_3) δ 2.61 (s, 6H), 2.74 (t, $J = 5.7$ Hz, 4H), 4.08 (t, $J = 5.7$ Hz, 4H), 6.78 (s, 4H), 8.43 (s, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 22.75, 31.39, 67.41, 74.76, 115.22, 152.89, 175.40; EI-MS for $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{S}_2$ calcd 370.13, found 370.

4,4'-(1,4-Phenylene)bis[2-(dimethylsulfanylidene)butanal] (**1b**)

同様の方法で合成した。黄白色固体，69%。IR (KBr) 3002, 2915, 2781, 1635, 1558, 1440, 1423, 1375, 1355, 1322, 1112, 1069, 1042, 1001, 966, 814, 681, 568, 508, 466; ^1H NMR (CDCl_3) δ 2.14 (s, 6H), 2.50 (t, $J = 6.9$ Hz, 4H), 2.92 (t, $J = 6.9$ Hz, 4H), 7.13 (s, 4H), 8.42 (s, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 25.32, 30.43, 34.21, 75.34, 128.93, 140.06, 175.10; EI-MS for $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{S}_2$ calcd 338.14, found 338.

1c による C_{60} のビスシクロプロパン化反応

C_{60} (72.1 mg, 0.100 mmol) をブロモベンゼン(72 mL)に溶解し，**1c** (36.7 mg, 0.100 mmol) を加え，80 °C で 22 時間攪拌した。溶媒を減圧下取り除いた後に，得られた混合物を分取 TLC($\text{CS}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 4:1$, v/v)で精製することにより，3種類の bis(formylmethano) C_{60} を得た：Rf 値の大きな順に **7c-1** (茶色固体, 8.4 mg, 8.7 μmol , 9%)，**7c-2** (茶色固体, 痕跡量)，**7c-3** (茶色固体, 29.0 mg, 30.1 μmol , 30%)。これらの二付加体は，すべて MALDI-TOF-MS 分析により $m/z = 962.1$ 付近にピークを示した。これは目的物の計算値 $m/z = 962.10$ と良い一致を示した。

1b による C_{60} のビスシクロプロパン化反応

同様の方法で合成した。Rf 値の大きな順に **7b-1** (茶色固体, 17%)，**7b-2** (茶色固体, 痕跡量)。いずれの付加体も，MALDI-TOF-MS 分析により $m/z = 934$ 付近にピークを示した。これは目的物の計算値 $m/z = 934.10$ と良い一致を示した。

7b,c 付加体の同定

7b-1 は, ^{13}C 及び ^1H NMR スペクトルより C_2 対称であることがわかり, 同じ対称性を有する *trans-2*, *trans-3,cis-3* 二付加体のいずれかと考えられる。架橋長と2つのシクロプロパン環の距離を考えると, この付加体では *trans* 体を形成することは困難である。従って, **7b-1** は *cis-3* 体であると決定した。**7b-1** は, UV-Vis スペクトルで対応するマロネート型の二官能基化 C_{60} のスペクトルと良い一致を示すことから *cis-3* 体であることを支持している。痕跡量の **7b-2** は, ^1H NMR スペクトルから C_s 対称であることがわかり, *trans-4*, *cis-2* 体のどちらかであると考えられる。しかし, 同様に *trans* 体の生成が困難であること, UV-Vis スペクトルにより *cis-2* 体のスペクトルと極めて高い一致を示したことから, *cis-2* 体であると決定した。

一方, ^{13}C 及び ^1H NMR スペクトルにより, **7c-1** は C_2 対称, **7c-2** は C_1 対称, **7c-2** は C_s 対称であることがわかった。このことと UV-Vis スペクトルの一致により, **7c-2** は *equatorial* 体, **7c-2** は *trans-4* 体と決定した。**7c-1** の架橋鎖長を考えると *trans-2*, *trans-3,cis-3* のいずれ可能性もあるが, 構造が類似している **7b-1** と UV-Vis スペクトルが極めて類似していることから *cis-3* であると決定した。

cis-3-7b IR (KBr) 2919, 1848, 1716, 1637, 1427, 1185, 526; ^1H NMR ($\text{CDCl}_3:\text{CS}_2 = 1:1$, v/v) δ 2.99 (t, $J = 8.1$ Hz, 4H), 3.22 (t, $J = 8.1$ Hz, 4H), 7.23 (s, 4H), 10.59 (s, 2H); ^{13}C NMR ($\text{CDCl}_3/\text{CS}_2 = 1:1$, v/v) δ 27.99, 32.98, 48.41, 74.46, 129.51, 137.72, 137.80, 138.30, 140.82, 141.05, 141.46, 141.94 (3 peaks, overlapped), 142.83, 142, 88 (2 peaks, overlapped), 143.69 (2 peaks, overlapped), 144.42, 144.56, 144.60, 144.64, 144.68, 144.81, 145.14 (2 peaks, overlapped), 145.19 (2 peaks, overlapped), 145.60, 146.80, 194.20; MALDI-TOF-MS (9-nitroanthracene/ $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Ag}$) for $\text{C}_{74}\text{H}_{14}\text{AgO}_2$ calcd 1041.00, found 1041.02.

cis-2-7b ^1H NMR (CDCl_3) δ 2.3–2.5 (m, 2H), 2.9–3.2 (m, 4H), 3.3–3.5 (m, 4H), 7.04 (s, 2H), 7.14 (s, 2H), 10.12 (s, 2H); MALDI-TOF-MS (dithranol) for $\text{C}_{74}\text{H}_{14}\text{O}_2$ calcd 934.10, found 934.15.

cis-3-7c IR (KBr) 2921, 2850, 1716, 1509, 1426, 1184, 525; ^1H NMR ($\text{CDCl}_3/\text{CS}_2 = 1:1$, v/v) δ 2.25 (m, 4H), 2.76 (t, $J = 8.1$ Hz, 4H), 2.84 (m, 4H), 7.15 (s, 4H), 10.50 (s, 2H); ^{13}C NMR ($\text{CDCl}_3:\text{CS}_2 = 1:1$, v/v) δ 25.05, 29.14, 38.51, 49.78, 74.93, 128.59, 137.74, 137.90, 138.70, 140.91, 141.04, 141.46, 141.70, 141.88, 141.98, 142.85 (4 peaks, overlapped), 143.59, 143.68, 144.35, 144.45, 144.55 (2 peaks,

overlapped), 144.78, 145.07, 145.14, 145.19, 145.56, 146.41; MALDI-TOF-MS (dithranol) for $C_{76}H_{18}O_2$ calcd 962.13, found 962.10.

trans-4-7c 1H NMR ($CDCl_3$) δ 1.9–2.1 (m, 2H), 2.2–2.4 (m, 4H), 2.7–2.9 (m, 4H), 2.9–3.2 (m, 2H), 6.83 (s, 2H), 7.01 (s, 2H), 10.39 (s, 2H); MALDI-TOF-MS (dithranol) for $C_{76}H_{18}O_2$ calcd 962.13, found 962.11.

equatorial-7c IR (KBr) 2925, 2853, 1716, 1636, 1445, 1183, 676, 525; 1H NMR ($CDCl_3$) δ 2.0–3.5 (m, 12H), 6.8–7.2 (m, 4H), 10.40 (s, 1H), 10.50 (s, 1H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ 23.19, 26.07, 29.52, 29.69, 34.66, 35.96, 50.38, 52.66, 74.66, 75.80, 126.52, 129.08, 129.98, 130.72, 138.05, 138.13, 138.29, 138.69 (4 peaks, overlapped), 140.10 (2 peaks, overlapped), 140.39 (2 peaks, overlapped), 141.11, 141.19, 141.54, 141.68 (2 peaks, overlapped), 142.10, 142.20, 143.08, 143.16, 143.38, 143.52, 143.70, 143.75, 143.85, 143.91, 143.96, 143.98, 144.01, 144.29, 144.32, 144.39, 144.54, 144.57, 144.65, 144.77, 144.82, 144.97 (2 peaks, overlapped), 145.35, 145.43, 145.47, 145.75, 145.90, 146.14 (2 peaks, overlapped), 146.18, 146.27, 146.30, 146.48, 146.54, 147.27, 147.36, 148.18, 148.74, 194.70, 194.85; MALDI-TOF-MS (dithranol) for $C_{76}H_{18}O_2$ calcd 962.13, found 962.11.

***equatorial-9c* の合成**

equatorial-7c (19.3 mg, 20 μ mol), 4,4''-diamino-2',5'-bis(dodecyloxy)-*p*-terphenyl (**8**) (12.6 mg, 20 μ mol), 1,4-diazabicyclo[2.2.2]-octane (DABCO) (89.7 mg, 20 μ mol) をベンゼン (4 mL) に溶解し, $TiCl_4$ の CH_2Cl_2 溶液 (0.5 M, 400 μ L, 0.20 mmol) を室温で滴下し, 加熱還流した。5 時間後, 沈殿物をろ過により除き, さらに沈殿物を, クロロホルム, 二硫化炭素, クロロベンゼンの順で洗った。ろ液を減圧下で濃縮し, 少量の二硫化炭素に溶解し, メタノールで再沈殿を行った。遠心分離により溶媒を除き, 同様の方法でメタノールで洗浄することにより, *equatorial-9c* (30.8 mg, 20 μ mol, quant.) を得た。茶色固体。

参考文献・注釈

1. Kadish, K. M.; Ruo, R. S. "Fullerenes: Chemistry, Physics, and Technology", Wiley-Interscience, New York, 2000.
2. パールネッケレスポリマー以外で C_{60} を含むポリマーの例として a) Loy, D. A.;

- Assink, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3977; b) Nava, M. G.; Setayesh, S.; Rameau, A.; Masson, P.; Nierengarten, J.-F. *New J. Chem.* **2002**, *26*, 1584; c) Nishimura, T.; Takatani, K.; Sakurai, S.; Maeda, K.; Yashima, E. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 3602; d) Gutiérrez-Nava, M.; Masson, P.; Nierengarten, J.-F. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 4487; e) Yamazaki, T.; Murata, Y.; Komatsu, K.; Furukawa, K.; Morita, M.; Maruyama, N.; Yamao, T.; Fujita, S. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4865.
3. 構造の制御されていないC₆₀パールネックレスポリマーの例として a) Taki, M.; Takigami, S.; Watanabe, Y.; Nakamura, Y.; Nishimura, J. *Polym. J.*, **1997**, *29*, 1020; b) Samal, S.; Choi, B. -J.; Geckeler, K. E. *Chem. Commun.* **2000**, 1373.
 4. 構造の制御されている C₆₀ パールネックレスポリマーの例として Hino, T.; Hamada, M.; Kinbara, K.; Saigo, K. *Chem. Lett.* **2002**, 728. また , この論文の参考文献。
 5. a) Hamada, M.; Hino, T.; Kinbara, K.; Saigo, K. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 5069; b) Ito, H.; Ishida, Y.; Saigo, K. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 8757
 6. a) Saegusa, Y.; Koshikawa, T.; Nakamura, S. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1992**, *30*, 1369; b) Yamamoto, K.; Higuchi, M.; Shiki, S.; Tsuruta, M.; Chiba, H. *Nature* **2002**, *415*, 509.
 7. a) Nierengarten, J. -F.; Habi-cher, T.; Kessinger, R.; Cardullo, F.; Diederich, F.; Gramlich, V.; Gisselbrecht, J. -P.; Boudon, C.; Gross, M. *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 2238; b) Diederich, F.; Kessinger, R. *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 537.
 8. a) Nakamura, E.; Isobe, H.; Tokuyama, H.; Sawamura, M., *Chem. Commun.* **1996**, 1747; b) Taki, M.; Sugita, S.; Nakamura, Y.; Kasashima, E.; Yashima, E.; Okamoto, Y.; Nishimura, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 926; c) Ishi-i, T.; Nakashima, K.; Shinkai, S. *Chem. Commun.* **1998**, 1047; d) Nakamura, Y.; Suzuki, M.; Imai, Y.; Nishimura, J. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2797.
 9. 二官能基化 C₆₀ の構造決定に用いた ¹H NMR , ¹³C NMR , UV-Vis スペクトルなどは巻末の Supporting Information に示した。
 10. 第2章に示したように , 二官能基化 C₆₀ には , in と out の異性体が生じる可能性がある。この付加体の場合 , NMR からわかる対称性及び架橋鎖の関係から out/out 異性体であると考えられる。なお , tether 法を用いた付加体に関しては , 今後特に明示しない限り out/out 体のことを示す。
 11. a) Hirsch, A.; Lamparth, I.; Karfunkel, H. R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 437; b) Djojo, F.; Herzog, A.; Lamparth, I.; Hampel, F.; Hirsch, A. *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1537.

12. Higuchi, M.; Kimoto, A.; Shiki, S.; Yamamoto, K. *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 5680.
13. 例として Kraus, A.; Müllen, K. *Macromolecules*, **1999**, *32*, 4214. 光散乱を用いた分子量の決定は, 参考文献 2b)及び 2d)に示されている。
14. Hwu, J. R.; Kuo, T. -Y.; Chang T. M.; Petel, H. V.; Yong, K. T. *Fullerene Sci. Technol.* **1996**, *3*, 407.
15. Kraus, A.; Müllen, K. *Macromolecules* **1999**, *32*, 4214-4219.
16. Clarke, L. F.; O'Sullivan, F.; Hegarty, A. F. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1991**, 1649.
17. a) Ruzicka, L.; Buijs, J. B.; Stoll, M. *Helv. Chim. Acta* **1932**, *15*, 1220; b) Iwatsuki, S.; Kubo, M.; Hori, Y. *Macromolecules* **1993**, *26*, 1407; c) Asakawa, M.; Ashton, P. R.; Menzer, S.; Raymo, F. M.; Stoddart, J. F.; White, A. P. W.; Williams, D. J. *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 877.
18. Kakali, F.; Andrikopoulos, V.; Gravalos, K.; Kallitsis, J. K. *Polymer* **1998**, *39*, 1493.

第4章 *Out/out-equatorial* ビス(ホルミルメタノ)[60]フラレンの高選択的官能基変換：[60]フラレン中心非対称色素三連子の構築

4.1. 研究目的

含 C_{60} 機能性物質の構築のために、二官能基化 C_{60} は最も基礎的かつ有用な構成要素の一つであることが認識されてきている¹。華麗かつ汎用性の高い位置及び立体制御法として、いわゆる *tether* 法が Diederich らにより開発されたことにより、多様な付加位置と官能基を有する C_{60} 誘導体をより簡便に手にすることが可能となってきた^{2,3}。さらに、二官能基化 C_{60} の二つの官能基を同時に変換することにより、 C_{60} を用いた魅力的な機能性分子の構築について幾つかの報告がなされている⁴。しかし、今日までに二官能基化 C_{60} の二つの付加基のうち、片方のみを選択的に変換した報告はなされていない。なぜならば、この試みは、次の二つの理由により、一般にほぼ不可能であると認識されているからである。第一の理由は、二官能基化 C_{60} の二つの官能基は、化学的に等価であると考えられていることである。また、第二の理由は、これらの官能基変換は、基本的に二つの官能基がお互いに影響を及ぼさずに進行すると考えられていることである。一方、二官能基化 C_{60} の選択的官能基変換により、より複雑な含 C_{60} 機能性分子や、合成化学・材料化学的に魅力的な異方性の高い C_{60} 誘導体の合成が可能である。このように、二官能基化 C_{60} の選択的官能基変換反応の開発は、困難であり、未開拓な領域である。

このような二官能基化 C_{60} の位置選択的官能基変換を行うために、二官能基化 C_{60} の立体化学に注目した。非対称な付加物による C_{60} のビスシクロプロパン化反応では、8通りの付加位置に対してそれぞれ官能基の方向による 2-3種類の異性体が存在し、理論的には合計 22個の異性体が生成する可能性がある(*trans-1*体：*in/in*, *in/out* 異性体；*trans-2*, *trans-3*, *trans-4*, *cis-3*, *cis-2*, *cis-1*体：*in/in*, *in/out*, *out/out* 異性体；*equatorial*体：*in/out*, *out/out* 異性体)⁵⁻⁷。これら 8種類の付加位置の中で、*equatorial*体は付加反応の起こる[6,6]-結合そのものが非等価な唯一の付加様式である。従って、*in/out*-または *out/out-equatorial* 二付加体上の二つの官能基は化学的に非等価である。一方、*trans-2*, *trans-3*, *trans-4*, *cis-3*, *cis-2*, *cis-1* の *in/out* 異性体は、相対的な官能基の方向が異なるために、二つの官能基が化学的に非等価である⁷。これらの場合は、僅かな差ではあるが、確実に二つの官能基の構造が異なるために、適当な試薬を用いることにより選択的な反応を行える可能性がある。しかし、これらの 8種類の異性体の中で *in/out* 異性体は一般に、逐次官能基化反応により極めて低い収率でしか得られず⁷, *tether* 法ではほとんど得られない⁶。これ

らのことを考慮に入れると, *out/out-equatorial* 二付加体は, 合成の容易さ及び二つの付加物の非等価性といった特徴を同時に満たすほぼ唯一の二付加体である。

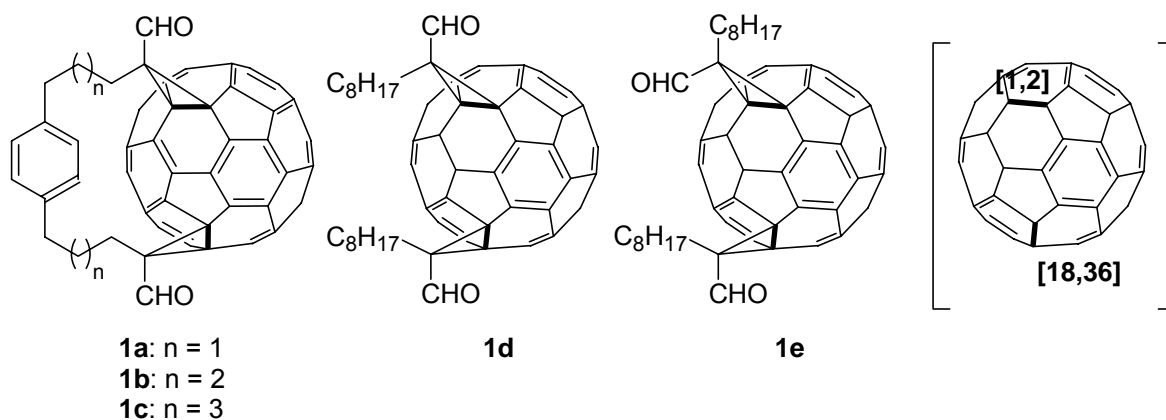
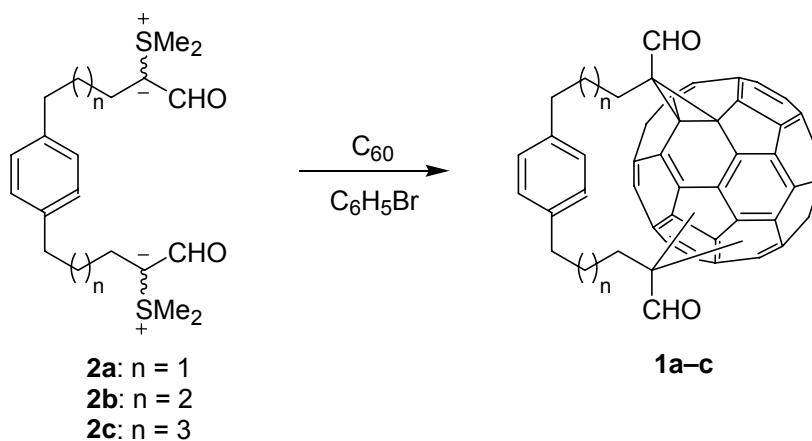
この章では, tether 法により得られた *out/out-equatorial* ビス (ホルミルメタノ) C_{60} を用いることにより, 位置選択性に優れたモノ官能基変換反応を行うことを試みた。また, 2つの官能基を段階的に官能基変換することにより, C_{60} を中心に持つ非対称な三連子を効率よく合成することを目指した。

4.2. ビス (ホルミルメタノ) C_{60} の設計・合成

変換可能な官能基を有する *out/out-equatorial* 体のうちで, 私は以下に述べる理由でビス (ホルミルメタノ) C_{60} の *out/out-equatorial* 体を用いることとした。

- (i) ホルミル基は保護基を用いることなく C_{60} コアへ導入可能であるだけでなく, アセタール, イミン, アルケン, アルコールなどの官能基へと変換可能であり, 十分な反応性を有すること^{7,8}。
- (ii) ビス(α -スルホニウムイリド)の tether 法による効率的な合成法を第3章で確立しており, tether 部位の構造を調節することにより, 種々の *out/out-equatorial* 体を効率的に合成可能であると期待される。⁹

第3章で述べた様に, *out/out-equatorial* 体を与えるためには **2a** よりも長い架橋鎖を有する tether 鎖が必要となる。そこで, **2a** に加えて, tether の芳香環コアとスルホニウムイリド部位が butanediyl 及び pentanediyl 架橋鎖で連結された **2b,c** をデザインし, **2a** と同様のスキームに従って合成した¹⁰ (Table 4-1)。得られた **2b,c** と C_{60} の反応により, それぞれ数種類の位置異性体を伴うものの, *out/out-equatorial* 体 **1b-c** が主生成物として得られた。また, *equatorial* 体の対照サンプルとして第2章で得られた tether 鎖を持たない *out/out*-体 **1d** と *in/out* 体 **1e** を用いた (Figure 4-1)。

Figure 4-1. equatorial-bifunctionalized C_{60} s.Table 4-1. Synthesis of bis(formylmethano) C_{60} s.

entry	ylide	temp.	isolated yield / %		
			<i>cis</i> -3	equatorial	<i>trans</i> -4
1 ^b	2a	rt	23	12	— ^a
2 ^b	2a	80 °C	9	30	trace
3	2b	rt	6	5	trace
4	2b	80 °C	6	22	trace
5	2c	rt	8	26	3
6	2c	80 °C	6	22	3

^a Not detected.^b See Chapter 3.

これらの *out/out-equatorial* 体 **1a-c** は, ^1H NMR 及び ^{13}C NMR スペクトルにより, 2つの非等価なホルミル基を有することが確認された。特に, *out/out-equatorial* 体を与える最小の架橋鎖を有する **1a** の場合には, これらの2つのホルミル基の周りの環境が大きく異なることが示唆された。すなわち, これらの ^1H NMR スペクトルで, **1c** はそれぞれのプロトンについてシャープなピークを示すものの, 架橋鎖が最も短い **1a** では, 片方のホルミル基のピークがブロードに観測された。また, **1a** の ^{13}C NMR では, このホルミル基だけでなく一部の tether 炭素のピークもブロードに観測された。その理由としては, 極めて束縛された構造により, tether 部位の運動性が NMR 測定の時スケールと同程度に抑制されていることが考えられる。

これらの *out/out-equatorial*-ビス(ホルミルメタノ) C_{60} のホルミル基の位置の同定を行った。その方法として, *out/out-equatorial*-ビス(ホルミルメタノ) C_{60} の2つの橋頭位炭素は([1,2]橋頭位炭素及び[18,36]橋頭位炭素)¹¹, ^{13}C NMR スペクトルで 50 ppm と 52 ppm 付近にピークを与えることから, まずこれらの橋頭位炭素を同定し, 2つのホルミル基のプロープとして用いることとした。

これまでに知られている完全な C_{60} 炭素原子の同定法としては, NMR による ^{13}C 2D INATEQUATE 法が知られているが¹², 汎用性に問題がある。一方, ビス(ホルミルメタノ) C_{60} では, 片方の付加物の状態が他方の付加物に対してほとんど影響を与えないことが示されている。従って, 片方のホルミル基の官能基変換によって, 他方のホルミル基及び橋頭位炭素は NMR スペクトル上でほとんど変化しないものと考えられる。そこで *equatorial*-ビス(ホルミルメタノ) C_{60} で ^1H NMR の帰属が行われている *in/out* 体である **1e** を用いた同定を試みた⁷。**1e** の ^1H NMR では[1,2]位の *in* に向いているホルミル基は 10.18 ppm に, [18,36]位の *out* に向いているホルミル基は 10.42 ppm に, それぞれ鋭いピークを与える。これらのホルミル基は非等価で, イミン化反応で異なった反応性を示すものと期待される。実際, 1等量のアニリンとの縮合反応で得られたモノイミン体の混合物を ^1H NMR で測定すると, [1,2]位のホルミル基([1,2]-CHO)が反応したモノイミンよりも[18,36]位のホルミル基([18,36]-CHO)が反応したモノイミンの方がより多く生成していることが分かった(Figure 4-2)。その理由としては, *in* に向いている[1,2]位のホルミル基の近傍にある[18,36]位の付加物近傍の立体障害が考えられる。一方, ^{13}C NMR では 52 ppm 付近の橋頭位炭素のピークと比較して 50 ppm 付近の橋頭位炭素のピークがより減少していることから, 52 ppm 付近のピークと 50 ppm 付近のピークをそれぞれ[1,2]位及び[18,36]位の橋頭位炭素と決定した。この結果を基に, **1a-e** の

橋頭位炭素に相当する ^{13}C NMR ピークは, Table 4-2 のように帰属した。

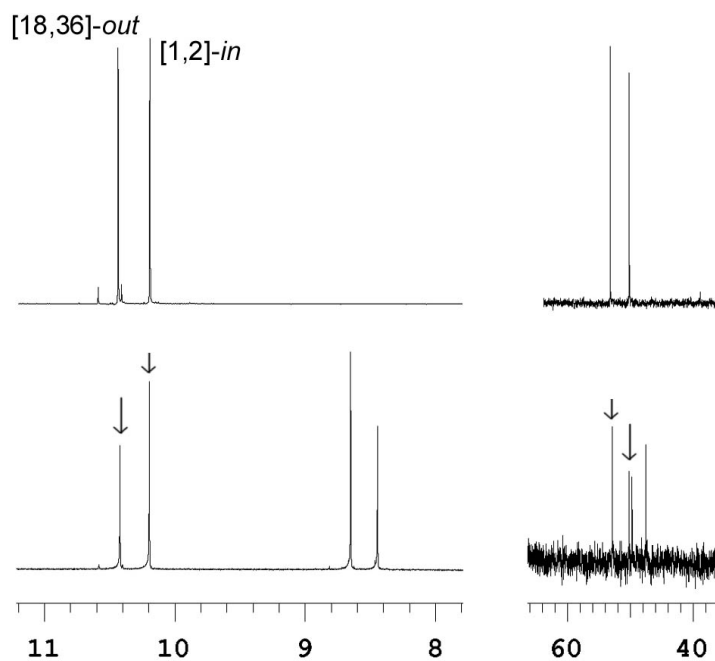


Figure 4-2. NMR detections of Monoimination of 1e.

(top: **1e**, bottom: monoimine-**1e**, left: ^1H NMR, right: ^{13}C NMR)

Table 4-2. Assignment of the ^{13}C NMR signals attributable to the methano-bridge carbons in the Bis(formylmethano) C_{60}s 1a-e

	chemical shift / ppm (orientation)	
	[1,2]	[18,36]
1a	52.66 (<i>out</i>)	50.38 (<i>out</i>)
1b	52.10 (<i>out</i>)	49.78 (<i>out</i>)
1c	52.30 (<i>out</i>)	50.13 (<i>out</i>)
1d	52.29 (<i>out</i>)	49.78 (<i>out</i>)
1e	52.95 (<i>in</i>)	49.97 (<i>out</i>)

4.3. *out/out-equatorial*-ビス(ホルミルメタノ)C₆₀ 1a-c とアニリンとの位置選択的縮合

構造を完全に決定したこれら3種類の *out/out-equatorial*-ビス(ホルミルメタノ)C₆₀ 1a-c について、2つのホルミル基の片方を選択的に官能基変換することを試みた。ホルミル基の変換反応には様々な官能基変換反応が知られているが、穏やか且つ不可逆な反応である四塩化チタン/1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO)系を用いた芳香族アミンとのイミン化反応をこの選択性の評価に用いることとした¹³。興味深いことに、1a のモノイミン化反応は、極めて高い反応選択性で進行した。例えば、1a と1等量のアニリンをTiCl₄ (25 eq.)/DABCO (234 eq.)の存在下CH₂Cl₂ 溶媒中反応させたところ、反応は速やかに進行した。得られた反応混合物を分取GPCで精製することにより、3a-1a-CHO と HCO-1a-3a のモノイミン混合物、ビスイミン 3a-1a-3a 及び未反応の1a をそれぞれ73, 15, 12%の収率で得た。モノイミン混合物の¹H NMR分析により、3a-1a-CHO あるいは HCO-1a-3a の一方が、極めて高い選択性 (major : minor = 95 : 5) で得られていることが明らかとなった (Figure 4-4)。¹³C NMR分析によると、50 ppm 付近のブロードなピークと比較して52 ppm 付近のシャープなピークがほぼ消滅していることから、[1,2]-CHO 基が選択的にイミンへと変換されていることが分かった (Figure 4-3)。生成物の比及び官能基の変換比から、この反応の官能基選択性比は、 $k_{[1,2]} : k_{[18,36]} = 9 : 1$ 程度であると見積もられる。また、二つの官能基の反応性が理想的に同じ場合に理論的に得られる収率である50%を超える73%の収率で得られていることも、この反応が高い選択性で進行していることを支持しており、通常の反応と比較して、この反応の優位性を示している。

より架橋鎖の長い tether 構造を有する 1b 及び 1c についても同様の選択性を示した。¹³C NMRより、これらを用いた場合でも同様に[1,2]-CHO が[18,36]-CHO よりもより消費されていることが分かった。1a の場合と比較すると、これらの2つの反応の選択性は比較的低いものであった (3a-1b-CHO:HCO-1b-3a = 60:40, 3a-1c-CHO:HCO-1c-3a = 62:38)。さらに、モノイミン混合物の単離収率も、1a の場合と比較して低いものであった。このような収率の低下は、反応性の低下ではなく、反応選択性が低下したために、ビスイミン体が多く生成したことによって説明できる。実際、およその反応変換率 (conversion_{3a} = yield_{mono-imine} + 2(yield_{bis-imine})) は、3つの反応でほとんど変わっていない。このように、*out/out-equatorial* bisadduct 1a を用いることにより、二官能基化C₆₀の高い位置選択的モノ官能基変換が達成された。ここで示した反応は、位置及び立体が制御された、異なった官能

基を有する二官能基化 C_{60} を容易に合成することが可能である初めての例である。

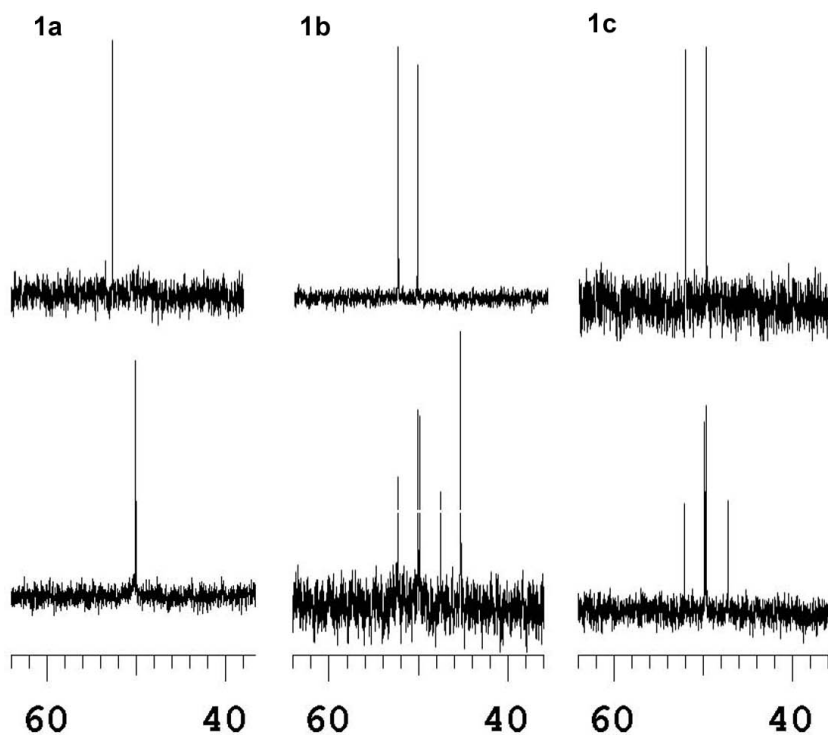


Figure 4-3. ^{13}C NMR detection of monoiminations.

(top: dialdehyde, bottom: monoimine)

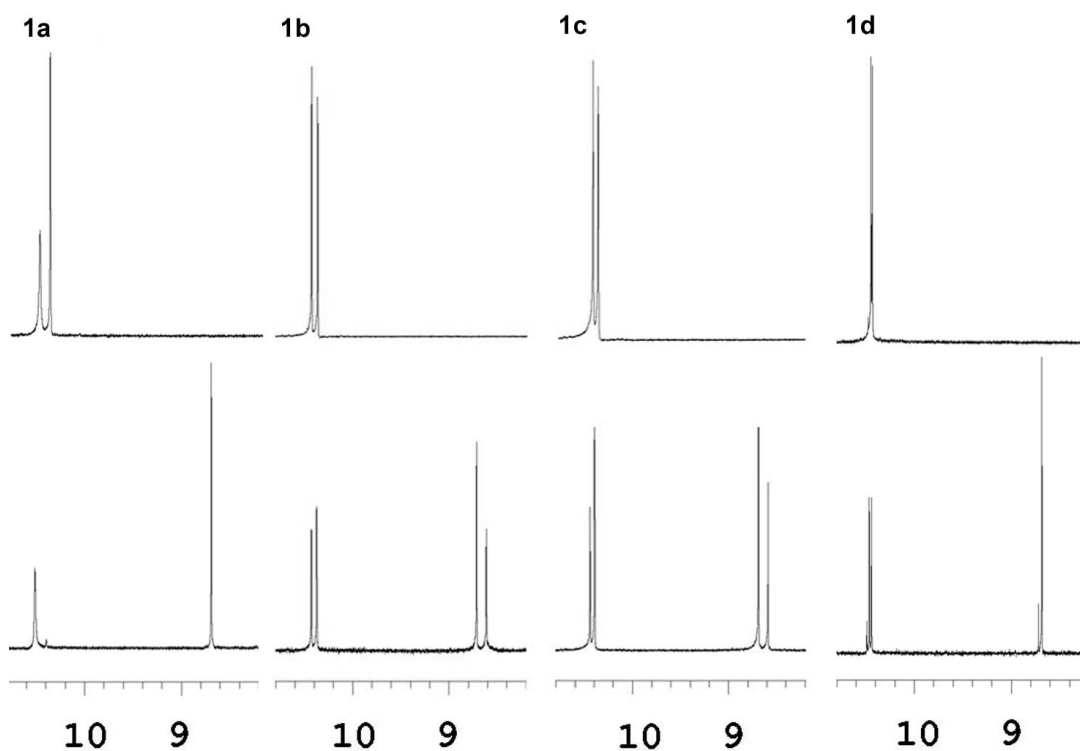


Figure 4-4. ^1H NMR detection of monoiminations.

(top: dialdehyde, bottom: monoimine)

一見等価に見える2つのホルミル基の反応性が大きく異なった要因としては、次の2つが考えられる。第一に電子的状态の差異で、第二に立体障害である。この選択性がどちらに由来するのか明らかにするために、tether 構造を持たない **1d** を用いた対照実験を行った。アニリンによるモノイミン化反応で **1d** は、2つのモノイミン **3a-1d-CHO** 及び **HCO-1d-3a** をほぼ等量で与えた。従って、**1a-c** で見られたモノイミン化反応に対する選択性は、電子的状态の差異というよりはむしろ tether 構造に由来する立体障害によると考えられる。

位置選択的官能基変換反応に対して tether 部位がどのような影響を及ぼしているかをより詳細に検討するために、分子モデリングを行った。PM3 法による計算結果によると、**1a** の[1,2]-CHO は tether 部位と逆の方向を向いているのに対して、[18,36]-CHO は propane-1,3-diyl 鎖と phenylene コアにより囲まれており、立体的に込み合っていることが分かった。従って、このような立体障害により、アミンの求核攻撃が抑制され、あるいはイミン化への遷移状態が不安定化していることが考えられる。このような[18,36]-CHO 周辺の特徴的な構造は、**1a** の極めて高く張り詰めた構造に由来するものと考えられる。**1b** 及び **1c** の分子モデリングでは、同様に[18,36]-CHO 周辺の立体が込み合っているものの、その立体障害は、tether 鎖長が伸長することにより減少している (Figure 4-5)。

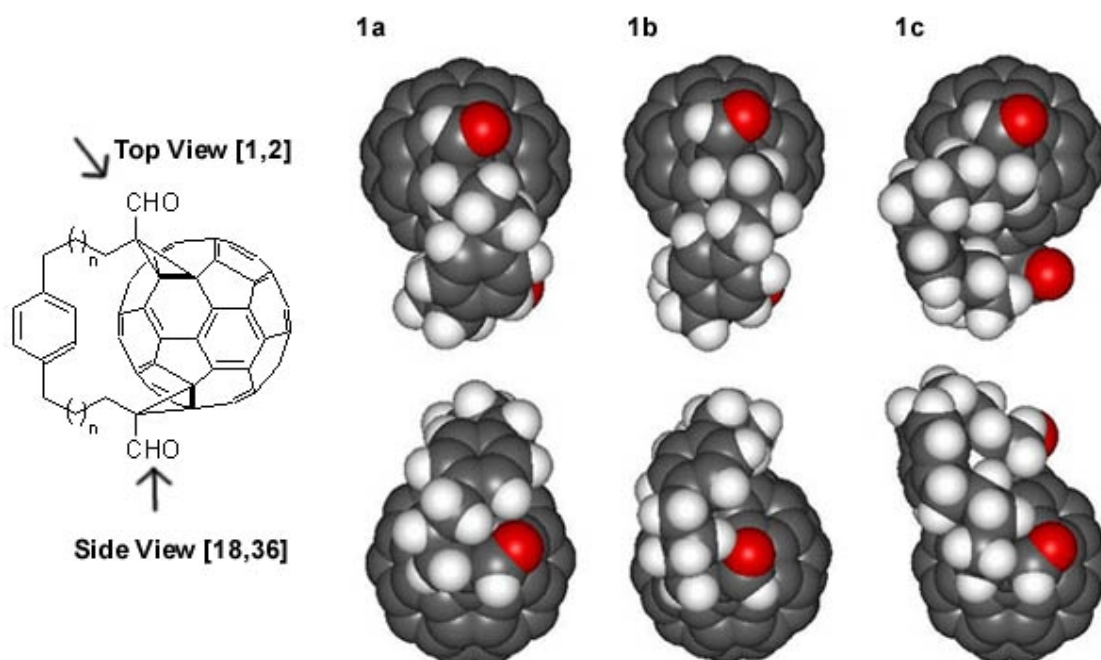


Figure 4-5. PM3-optimized Structures of the out/out-equatorial Bis(formylmethano) C_{60} s

4.4. *out/out-equatorial* Bis(formylmethano) C_{60} s 1b の種々のジアミンによる位置選択的モノイミン化反応

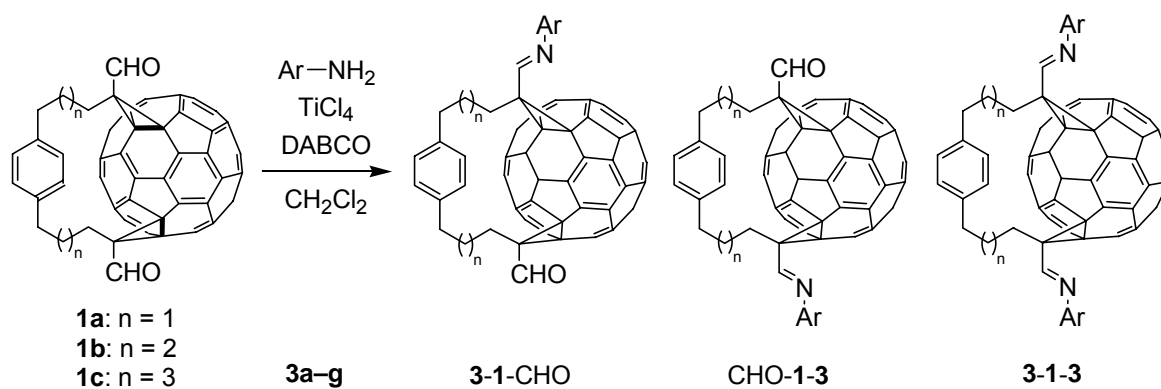
この位置選択的モノイミン化の適用範囲を調べるために、1a と種々の芳香族アミンとの縮合反応を行った (Table 4-3)。1a と種々の4位に電子供与基及び電子吸引基を持つアニリン誘導体との反応 (entry 4-6) では、対応するモノイミン体を良い収率で与えた (55-59%)。これらの反応はいずれの場合も高い選択性で進行した ($3\text{-}1\text{a-CHO:HCO-}1\text{a-}3 = 93:7\text{-}96:4$)。これらの結果の比較より、電子吸引基の導入はよい影響を与え、電子供与基の導入は逆の効果を持つことが分かった。これらの結果は、芳香族アミンの相対的な求核性によく一致する。また、 π 共役系が拡張した 1-aminopyrene や 5-(4-aminophenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin でも同様に高い選択性で反応が進行した。ポルフィリン誘導体と C_{60} の特異的な性質を考えると¹⁴、このモノイミンユニットは、含 C_{60} 色素連子のコンポーネントとして興味深い。また、ヘテロ環を有するアミンと反応を行ったが、選択性・収率共に他の芳香族アミンと比較して低いものであった。このように、様々な芳香族アミンによるイミン化反応により、非対称な二官能基化 C_{60} 誘導体合成が効率的に行うことができた。

4.5. C_{60} を中心とする非対称色素三連子の構築

以上に述べたように、bis(formylmethano) C_{60} の2つの付加基に対する選択的モノ官能基変換が行うことができた。この位置選択的モノイミン体の有用性を示すため、残りのホルミル基の官能基を変換することにより、 C_{60} を中心とする色素三連子の合成を行った¹⁵。上述のように、ホルミル基は種々の官能基に変換可能であるが、最初の例として段階的なイミン化による非対称なビスイミンの合成を行うこととした (Scheme 4-1)。1a の非対称性を考慮すると、1a のビスイミン化に 4-methoxyaniline (3c) と 1-aminopyrene (3e) を用いた場合、一組の三連子 3c-1a-3e と 3e-1a-3c が合成可能であると考えられる。前述のイミン化反応を繰り返し適用することにより、それぞれの三連子を合成することが可能である。例えば、3c と 1a から合成したモノイミン体 3c-1b-CHO と 3e とを、モノイミン化と同条件で縮合させ分取 GPC により精製することにより、ビスイミン体を主生成物として得た (69%)。この生成物は MALDI-TOF-MS により、3c-1b-3e 又は 3e-1b-3c に一致するピーク ($m/z = 1267.27$) を与え、¹H NMR では、一組の単純なスペクトルを与えた。これらのこと、また、ビスイミン化の最中にアミンのスクランプリングによる 3c-1a-3c や 3e-1a-3e は生成していないことから、反応生成物は目的物の

3c-1a-3e であることが確認された。

Table 4-3. Bis(formylmethano)C₆₀ 1a-c with aromatic amines 3a-g.



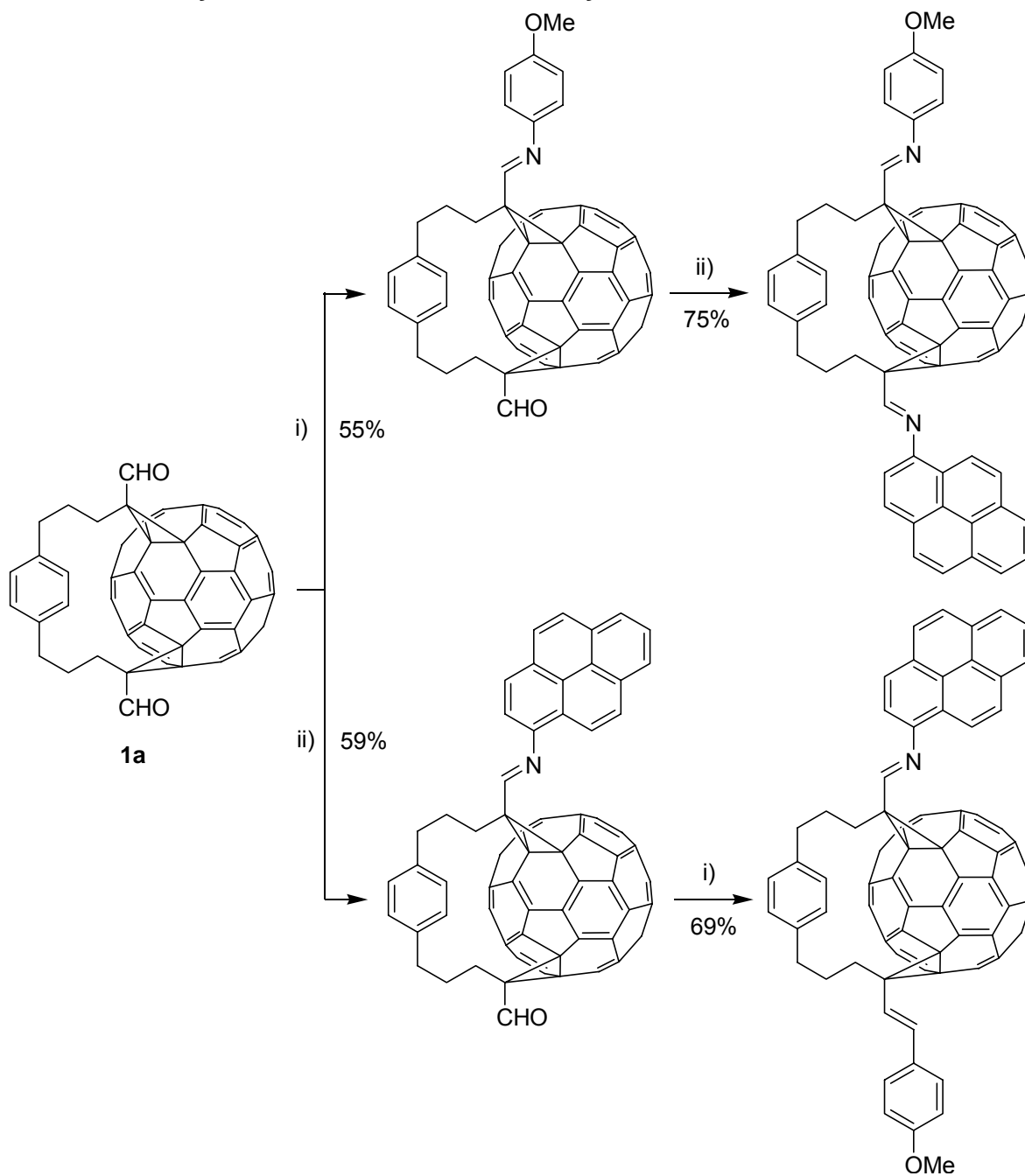
entry	Ar-NH ₂	1a-c	isolated yield /% ^a		
			3-1-CHO + CHO-1-3 ^b	3-1-3	1 _{recovered}
1		1a	73 (95 : 5)	15	12
2		3a 1b	34 (60 : 40)	14	18
3		1c	39 (62 : 38)	20	23
4		3b 1a	59 (93 : 7)	16	29
5		3c 1a	55 (95 : 5)	24	0
6		3d 1a	55 (96 : 4)	23	15
7		3e 1a	59 (95 : 5)	16	20
8		3f 1a	73 (97 : 3)	14	12
9		3g 1a	44 (89 : 11)	4	31

^a Total yield of a mixture of the regioisomers 3-1-CHO + CHO-1-3.

^b Determined by ¹H NMR.

2つのイミン化反応の順を逆にすることにより、三連子 **3e-1a-3c** の合成を行った。**1a** と **3e** の反応によりモノイミン **3e-1a-CHO** を選択的に得た (59%)。これをさらに **3c** でイミン化することにより、非対称ジイミン **3e-1a-3c** を 75% の収率で得た。

Scheme 4-1. Synthesis of C₆₀-centered dissymmetric triads.



興味深いことに、これらの位置異性体 **3c-1a-3e** 及び **3e-1a-3c** は極めて類似した構造を有するにも関わらず、その物性には十分な差が見られた。HPLC による分析では、明らかに異なった保持時間を示すことから (column, Merck LiChroCART Si60; 溶離液 toluene; 保持時間 **3c-1b-3e**: 9.7 min; **3e-1b-3c**: 10.7 min) (Figure 4-7), 双極子モーメントにある程度差があるものと考えられる。また、UV-Vis スペクトルでは、400–600 nm で異なったスペクトルを与えた (Figure 4-6)。これらの結果は **3c-1a-3e** と **3e-1a-3c** の間に明確な物理化学的性質の差を示している。

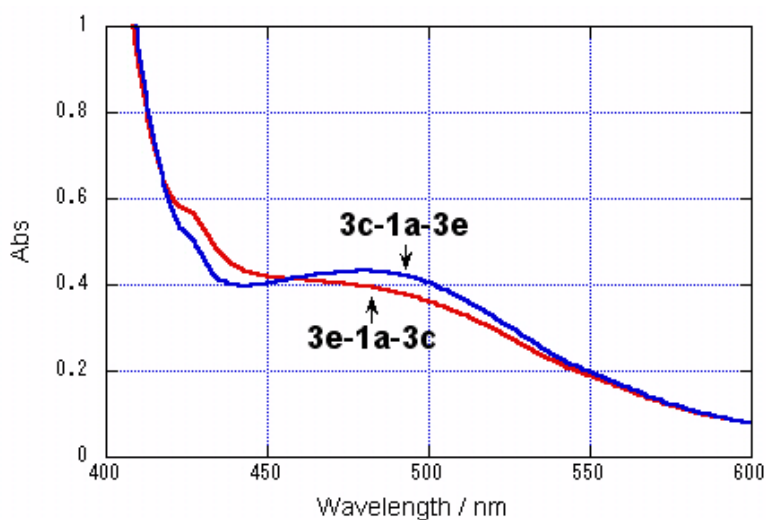


Figure 4-6. UV-Vis spectra of the dissymmetric triads.

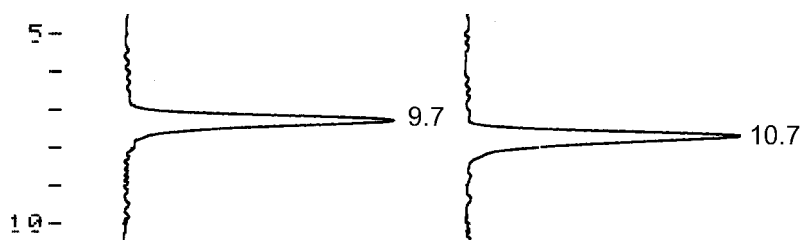


Figure 4-7. HPLC analyses of the dissymmetric triads.

4.6. 結論

この章では, 3種類の *out/out-equatorial* bis(formylmethano) C_{60} **1a–1c** を用いることにより, 二官能基化 C_{60} の2つの付加物のうち, 片方のみの選択的官能基変換が可能であることを示した。**1a** とアニリンの縮合では, 驚くべきことに **1a** の[1,2]位のホルミル基が選択的反応し, モノイミン体を与えていることが明らかとなった。この位置選択的イミン化は, 種々の芳香族アミンについて適用可能であることが分かった。さらに, この反応を段階的に用いることにより, C_{60} を中心とした非対称な三連子の選択的合成が可能であることを示した。ここで開発された合成手法は非対称 C_{60} 誘導体を合成するための有力な手段となり, 含 C_{60} 分子デバイス開発に大きく貢献することが期待される。

実験項

一般事項

全ての反応はアルゴン雰囲気下で行った。 C_{60} ($\geq 99.5\%$) はそのまま用いた。Bis(α -formylsulfonium ylide)s **2a–c** は第3章のスキームに従って合成した(巻末の Supporting Information を参照)。**1e** and **1f** は第2章で得たものを用いた。 ^1H -及び ^{13}C -NMR スペクトルは, Varian Mercury 300 システムを用いて, それぞれ 300 MHz 及び 75 MHz で行った。UV/vis スペクトルは, JASCO V-550 を用いて測定した。IR スペクトルは, FT-IR 分光測定器を用いて測定した。MALDI-TOF-MS は, positive mode で測定した。

2b による C_{60} の二官能基化反応

第3章の方法に従って行った。*out/out-equatorial* 二官能基化 C_{60} (**1c**): 茶色固体, 23%。*out/out-cis-3* 二官能基化 C_{60} : 茶色固体, 9%。*out/out-trans-4* 二官能基化 C_{60} : 茶色固体, trace。

1c: IR (KBr) 2925, 2854, 1717, 1458, 864, 795, 743, 712, 676, 525; ^1H NMR (CDCl_3) δ 1.8–2.4 (m, 4H), 2.5–3.0 (m, 12H), 6.8–7.0 (m, 4H), 10.36 (d, $J = 1.2$ Hz, 1H), 10.43 (s, 1H); ^{13}C NMR ($\text{CDCl}_3/\text{CS}_2 = 1:1$, v/v) δ 24.80, 25.81, 25.92, 26.34, 28.74, 31.22, 33.38, 34.30, 50.13, 52.30, 74.28, 74.55, 75.44, 76.58, 128.04, 128.85, 137.79, 137.87, 138.09, 138.30, 139.19, 139.59, 139.89, 140.69, 140.79, 141.31, 141.34, 141.54, 141.61, 142.17, 142.54, 143.10, 143.27, 143.59, 143.77,

143.81, 143.86, 143.96, 144.18, 144.25, 144.39, 144.46, 144.61, 144.67, 144.69, 144.79, 144.89, 144.94, 145.03, 145.06, 145.45, 145.49, 145.50, 145.57, 145.92, 146.01, 146.05, 146.23, 146.42, 146.48, 146.54, 147.34, 147.43, 147.60, 148.01, 148.81, 194.54; MALDI-TOF-MS (dithranol) for $C_{78}H_{22}O_2$ calcd 990.16, found 990.06.

out/out-cis-3 bisadduct of **2c**: IR (KBr) 2921, 2850, 1716, 1427, 1186, 754, 526; 1H NMR ($CDCl_3:CS_2 = 1:1, v/v$) δ 1.8–2.0 (m, 8H), 2.6–2.9 (m, 8H), 7.11 (s, 4H), 10.53 (s, 2H); MALDI-TOF-MS (dithranol) for $C_{78}H_{22}O_2$ calcd 990.16, found 990.14.

out/out-trans-4 bisadduct of **2c**: IR (KBr) 2924, 2851, 1716, 1434, 752, 525; 1H NMR ($CDCl_3$) δ 1.2–3.1 (m, 16H), 6.97 (s, 4H), 10.45 (s, 2H); MALDI-TOF-MS (dithranol) for $C_{78}H_{22}O_2$ calcd 990.16, found 990.17.

2c による C_{60} の二官能基化反応

第3章の方法に従って行った。*out/out-equatorial*二官能基化 C_{60} (**1d**): 茶色固体, 22%。*out/out-cis-3* 二官能基化 C_{60} : 茶色固体, 6%。*out/out-trans-4* 二官能基化 C_{60} : 茶色固体, 3%。

1d: IR (KBr) 2925, 2852, 1718, 1458, 741, 712, 675, 526; 1H NMR ($CDCl_3$) δ 1.2–1.4 (m, 2H), 1.4–2.0 (m, 10H), 2.1–2.3 (m, 1H), 2.4–2.7 (m, 6H), 2.8–3.0 (m, 1H), 6.88 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 6.97 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 10.38 (s, 1H), 10.43 (s, 1H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ 25.56, 26.26, 26.62, 26.98, 27.14, 28.10, 29.48, 29.97, 33.35, 35.04, 49.78, 52.10, 74.91, 75.46, 75.76, 75.84, 128.21, 128.31, 128.53, 137.78, 137.90, 138.57, 138.66, 139.08, 139.70, 140.36, 141.17, 141.26, 141.29, 141.47, 141.55, 141.68, 141.95, 142.03, 142.17, 143.20, 143.24, 143.68, 143.69, 143.71, 143.83, 143.86, 143.99, 144.07, 144.31, 144.41, 144.47, 144.55, 144.65, 144.66, 144.69, 144.73, 144.82, 144.97, 145.01, 145.35, 145.50, 145.57, 145.67, 146.07, 146.13, 146.20, 146.31, 146.41, 146.47, 146.51, 146.71, 147.31, 147.36, 148.02, 148.79, 194.45, 194.77; MALDI-TOF-MS (dithranol) for $C_{80}H_{26}O_2$ calcd 1018.19, found 1018.25.

out/out-cis-3 bisadduct of **2d**: IR (KBr) 2921, 2849, 1716, 1426, 1184, 525; 1H NMR ($CDCl_3:CS_2 = 1:1, v/v$) δ 1.5–1.7 (m, 4H), 1.7–1.8 (m, 4H), 1.9–2.0 (m, 4H), 2.65 (t, $J = 7.5$ Hz, 4H), 2.7–2.8 (m, 4H), 7.07 (s, 4H), 10.55 (s, 2H); MALDI-TOF-MS (dithranol) for $C_{80}H_{26}O_2$ calcd 1018.19, found 1018.19.

out/out-trans-4 bisadduct of **2d**: IR (KBr) 2922, 2851, 1718, 1457, 1429, 524; 1H NMR ($CDCl_3$) δ 1.2–1.4 (m, 2H), 1.4–1.9 (m, 10H), 2.2–2.3 (m, 2H), 2.5–2.6 (m, 4H), 2.8–3.0 (m, 2H), 6.88 (s, 4H), 10.50 (d, $J = 0.9$ Hz, 2H); MALDI-TOF-MS

(dithranol) for $C_{80}H_{26}O_2$ calcd 1018.19, found 1018.21.

芳香族アミン **3a–g** を用いたモノイミン化反応

代表的な例: **1a** (15.0 mg, 15.6 μ mol), 1,8-diazabicyclo[2,2,2]octane (DABCO) (409 mg, 3.65 mmol) を CH_2Cl_2 (15 mL) に溶解し, アニリン(**3a**)の CH_2Cl_2 溶液 (0.21 M, 73 μ L, 15.6 μ mol) 及び $TiCl_4$ (74 mg, 390 μ mol) を順に加えた。室温で終夜攪拌した後, 反応混合物をアルミナを充填したショートカラム (CH_2Cl_2) で固体を除いた。得られた溶液を減圧下で濃縮し, 残渣を分取 GPC で精製し, モノイミン混合物 (**3a-1a-CHO**, **HCO-1a-3a**) (11.8 mg, 11.4 μ mol, 73%), ビスイミン **3a-1a-3a** (2.6 mg, 2.3 μ mol, 15%), 未反応の **1a** (1.8 mg, 1.9 μ mol, 12%) をそれぞれ得た。

3a-1a-CHO: **HCO-1b-3a** (**3a-1b-CHO**:**HCO-1b-3a** = 95:5) 混合物。 1H NMR ($CDCl_3$) δ 2.0–3.5 (m, 12H), 6.7–6.9 (m, 2H), 7.1–7.2 (m, 1H), 7.2–7.3 (m, 4H), 7.46 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H), 8.69 (s, 1H), 10.51 (s, 1H); MALDI-TOF-MS (dithranol) for $[M + H]^+$ $C_{82}H_{24}NO$ calcd 1038.19, found 1038.18.

3b-1a-CHO: **HCO-1b-3b** (**3b-1b-CHO**:**HCO-1b-3b** = 93:7) 混合物。 1H NMR ($CDCl_3$) δ 2.0–3.5 (m, 12H), 3.01 (s, 6H), 6.8–7.3 (m, 4H), 6.80 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.28 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 8.73 (s, 1H), 10.51 (s, 1H); MALDI-TOF-MS (dithranol) for $C_{84}H_{28}N_2O$ calcd 1080.22, found 1080.15.

3c-1a-CHO: **HCO-1b-3c** (**3c-1b-CHO**:**HCO-1b-3c** = 95:5) 混合物。 1H NMR ($CDCl_3$) δ 2.0–3.5 (m, 12H), 3.86 (s, 3H), 6.7–6.9 (m, 2H), 6.98 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 7.1–7.2 (m, 1H), 7.2–7.3 (m, 1H), 7.26 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 8.71 (s, 1H), 10.51 (s, 1H); MALDI-TOF-MS (dithranol) for $[M + H]^+$ $C_{83}H_{26}NO$ calcd 1068.20, found 1068.14.

3d-1a-CHO: **HCO-1b-3d** (**3c-1b-CHO**:**HCO-1b-3d** = 96:4) 混合物。 1H NMR ($CDCl_3$) δ 2.0–3.2 (m, 11H), 3.2–3.5 (m, 1H), 6.7–6.9 (m, 2H), 7.1–7.2 (m, 1H), 7.2–7.3 (m, 1H), 7.31 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 8.34 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 8.68 (s, 1H), 10.51 (s, 1H); MALDI-TOF-MS (dithranol) for $[M + H]^+$ $C_{82}H_{23}N_2O_3$ calcd 1083.17, found 1083.16.

3e-1a-CHO: **HCO-1b-3e** (**3e-1b-CHO**:**HCO-1b-3e** = 95:5) 混合物。 1H NMR ($CDCl_3$) δ 2.0–3.5 (m, 12H), 6.7–7.0 (m, 2H), 7.1–7.2 (m, 1H), 7.4 (m, 1H), 7.73 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 8.0–8.1 (m, 3H), 8.2–8.3 (m, 4H), 8.71 (d, $J = 9.3$ Hz, 1H), 8.96 (s, 1H), 10.51 (s, 1H); MALDI-TOF-MS (dithranol) for $[M + H]^+$ $C_{92}H_{28}NO$ calcd 1062.22, found 1062.20

3f-1a-CHO: **HCO-1b-3f** (**3f-1b-CHO**:**HCO-1b-3f** = 97:3) 混合物。 1H NMR

(CDCl₃) δ 2.0–3.5 (m, 12H), 6.8–7.2 (m, 4H), 7.63 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 7.7–7.9 (m, 9H), 8.1–8.3 (m, 6H), 8.33 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 8.8–8.9 (m, 7H), 8.94 (d, J = 4.8 Hz, 2H), 10.4 (s, 1H), 12.21 (s, 2H); MALDI-TOF-MS (dithranol) for [M + H]⁺ C₁₂₀H₄₇N₅O calcd 1574.39, found 1574.33.

3g-1a-CHO: HCO-1b-3g (**3g-1b-CHO**:HCO-1b-3g = 89:11) 混合物. ¹H NMR (CDCl₃) δ 2.0–3.5 (m, 12H), 3.86 (s, 3H), 6.7–6.9 (m, 2H), 6.98 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.1–7.2 (m, 1H), 7.2–7.3 (m, 1H), 7.26 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 8.71 (s, 1H), 10.51 (s, 1H); MALDI-TOF-MS (dithranol) for [M + H]⁺ C₈₁H₂₃N₂O calcd 1039.18, found 1038.25.

1b-e の 3a によるモノイミン化

1a の 3a–g によるモノイミン化の方法に従って行った。

非対称ビスイミン 3c-1a-3e の合成

3c-1a-CHO (containing 5% HCO-1a-3c, 12 mg, 12 μ mol), DABCO (300 mg, 2.7 mmol)を CH₂Cl₂ に溶かし, 4-aminopyrene (**3e**) (2.5 mg, 12 μ mol)及び TiCl₄ (55 mg, 288 μ mol)を順に加えた。室温で終夜攪拌した後, 反応混合物をアルミナを充填したショートカラム (CH₂Cl₂) で固体を除いた。得られた溶液を減圧下で濃縮し, 残渣を分取 GPC で精製し, **3c-1a-3e** (6%の **3e-1a-3c** を含む) を得た。(11 mg, 8.7 μ mol, 75%)。分析は分取 HPLC を用いて精製した **3c-1a-3e** (**3e-1a-3c** の含有量は 1%以下) を用いた。

3c-1a-3e: IR (KBr) 2925, 2852, 1636, 1504, 1458, 1246, 1181, 1036, 842, 525; ¹H NMR (CDCl₃) δ 2.0–3.0 (m, 10H), 3.2–3.3 (m, 1H), 3.6–3.8 (m, 1H), 3.86 (s, 3H), 6.8–6.9 (m, 2H), 6.98 (d, J = 9 Hz, 2H), 7.1–7.2 (m, 1H), 7.26 (d, J = 9 Hz, 2H), 7.5 (m, 1H), 7.73 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 8.0–8.1 (m, 3H), 8.2–8.3 (m, 4H), 8.7 (s, 1H), 8.78 (d, J = 9.3 Hz, 1H), 9.04 (s, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃) δ 24.09, 25.34, 28.91, 29.79, 34.86, 36.70, 47.84, 49.98, 55.55, 78.73, 114.46, 115.98, 122.24, 123.13, 124.81, 125.19, 125.24, 125.69, 126.28, 127.04, 127.28, 127.68, 130.04, 130.15, 130.78, 131.38, 131.50, 137.25, 137.52, 138.41, 138.66, 139.10, 139.95, 139.83, 140.14, 140.96, 141.02, 141.55, 141.81, 141.90, 142.60, 142.84, 143.05, 143.21, 143.54, 143.63, 143.78, 143.96, 144.00, 144.04, 144.22, 144.32, 144.44, 144.47, 144.69, 144.75, 144.85, 145.19, 145.14, 145.35, 145.45, 145.61, 145.64, 145.76, 145.95, 146.09, 146.30, 146.35, 146.48, 146.77, 147.08, 147.16, 149.47, 149.90, 157.45, 158.53, 160.45; MALDI-TOF-MS (dithranol) for [M + H]⁺ C₉₉H₃₅N₂O calcd 1267.27, found 1267.27.

非対称ビスイミン 3e-1a-3c の合成

3c-1a-3e と同様の方法を 3e-1a-CHO(containing 5% of HCO-1a-3e)と 3c に適用し、非対称ビスイミン 3e-1a-3c (5%の 3c-1a-3e を含む) を 75%の収率で得た。分析は分取 HPLC を用いて精製した 3e-1a-3c (3c-1a-3a の含有量は 1%以下) を用いた。

3e-1a-3c: IR (KBr) 2923, 2851, 1636, 1503, 1458, 1246, 1180, 1035, 843, 524; ¹H NMR (CDCl₃) δ 1.9–2.1 (m, 1H), 2.4–2.8 (m, 7H), 3.0–3.3 (m, 3H), 3.4–3.6 (m, 1H), 3.86 (s, 3H), 6.8–6.9 (m, 2H), 6.99 (d, *J* = 9 Hz, 2H), 7.2 (m, 1H), 7.31 (d, *J* = 9 Hz, 2H), 7.4 (m, 1H), 7.73 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 8.0–8.1 (m, 3H), 8.2–8.3 (m, 4H), 8.71 (d, *J* = 9.3 Hz, 1H), 8.79 (s, 1H), 8.96 (s, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃) δ 23.74, 25.72, 28.73, 30.07, 35.04, 36.26, 47.43, 50.42, 55.58, 78.89, 114.55, 115.99, 122.23, 123.12, 124.86, 125.04, 125.14, 125.18, 125.28, 125.67, 126.24, 126.96, 127.31, 127.54, 130.02, 130.76, 131.44, 131.56, 137.47, 137.62, 138.42, 138.69, 138.98, 139.68, 140.14, 140.90, 141.58, 141.82, 141.85, 141.93, 142.71, 142.87, 143.06, 143.19, 143.49, 143.66, 143.77, 143.81, 143.99, 144.07, 144.24, 144.35, 144.38, 144.42, 144.46, 144.64, 144.68, 144.98, 145.22, 145.22, 145.35, 145.50, 145.62, 145.64, 145.76, 145.95, 146.36, 146.47, 146.51, 146.54, 146.8, 147.11, 147.16, 149.54, 150.15, 157.59, 158.71, 160.35; MALDI-TOF-MS (dithranol) for [M + H]⁺ C₉₉H₃₅N₂O calcd 1267.27, found 1267.27.

参考文献・注釈

1. Kadish, K. M.; Ruo, R. S. “*Fullerenes: Chemistry, Physics, and Technology*”, Wiley-Interscience, New York, 2000.
2. Nierengarten, J. F.; Habicher, T.; Kessinger, R.; Cardullo, F.; Diederich, F.; Gramlich, V.; Gisselbrecht, J. P.; Boudon, C.; Gross, M. *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 2238–2276.
3. Diederich, F.; Kessinger, R. *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 537–545.
4. a) Kessinger, R.; Thilgen, C.; Mordasini, T.; Diederich, F. *Helv. Chim. Acta* **2000**, *83*, 3069–3096. b) Taki, M.; Takigami, S.; Watanabe, Y.; Nakamura, Y.; Nishimura, J. *Polym. J.* **1997**, *29*, 1020–1022. c) Hino, T.; Hamada, M.; Kinbara, K.; Saigo, K. *Chem. Lett.* **2002**, 728–729.
5. a) Hirsh, A.; Lamparth, I.; Karfunkel, H. R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*,

- 437–438. b) Schick, G.; Hirsh, A.; Mauser, H.; Clark, T. *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 935–943. c) Lu, Q.; Schuster, D. I.; Wilson, S. R. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4764–4768. d) Nakamura, Y.; O-kawa, K.; Matsumoto, M.; Nishimura, J. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 5429–5434. e) Nakamura, Y.; Takano, N.; Nishimura, T.; Yashima, E.; Sato, M.; Kudo, T.; Nishimura, J. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1193–1196.
6. Tether 法で得られる異性体に関しては (a) Taki, M.; Sugita, S.; Nakamura, Y.; Kasashima, E.; Yashima, E.; Okamoto, Y.; Nishimura, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 926–932. (b) ref. 2. (c) Nakamura, Y.; O-kawa, K.; Nishimura, J. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2003**, *76*, 865. (d) Nakamura Y.; Suzuki, M.; Imai, Y.; Nishimura, J. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2797–2799. (e) Sergeyev, S.; Schar, M.; Seiler, P.; Lukyanova, O.; Echegoyen, L.; Diederich, F. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 2284–2294.
7. Ito, H.; Ishida, Y.; Saigo, K. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 8757–8760.
8. Hamada, M.; Hino, T.; Kinbara, K.; Saigo, K. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 5069–5071.
9. Ito, H.; Ishida, Y.; Saigo, K. submitted.
10. 巻末の Supporting Information を参照のこと。
11. Taylor, R. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 813–824.
12. Ball, G. E.; Burley, G. A.; Chaker, L.; Hawkins, B. C.; Williams, J. R.; Keller, P. A.; Pyne, S. G. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 8572–8574.
13. Higuchi, M.; Kimoto, A.; Shiki, S.; Yamamoto, K. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 5680–5684.
14. a) Imahori, H.; Hagiwara, K.; Aoki, M.; Akiyama, T.; Taniguchi, S.; Okada, T.; Shirakawa, M.; Sakata, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11771–11782. (b) Dietel, E.; Hirsch, A.; Eichhorn, E.; Rieker, A.; Hackbarth, S.; Roder, B. *Chem. Commun.* **1998**, 1981–1982. (c) Tashiro, K.; Aida, T.; Zheng, J. Y.; Kinbara, K.; Saigo, K.; Sakamoto, S.; Yamaguchi, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9477–9478.
15. Luo, C.; Guldi, D. M.; Imahori, H.; Tamaki, K.; Sakata, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6535–6551. Imahori, H.; Guldi, D. M.; Tamaki, K.; Yoshida, Y.; Luo, C. P.; Sakata, Y.; Fukuzumi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6617–6628. Herranz, M. A.; Illescas, B.; Martin, N.; Luo, C. P.; Guldi, D. M. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 5728–5738.

第5章 構造の制御された[60]フラレンパールネックレス型ポリマーの構築

5.1. 研究目的

第3章では, *equatorial-1a* を二官能基化 C_{60} ユニットとした C_{60} パールネックレスポリイミンの合成を行った。しかし, 第4章で述べたように, *equatorial-1a* は非対称な構造を有しているだけでなく, 2つのアルデヒドの反応性が異なるために, 得られたポリイミンの構造中には head-head, head-tail 構造¹の両方がランダムに存在しているものと考えられる。一方, 対称性の高い *cis-3* 体を用いた場合には, その低溶解性により, ほとんど反応が進行しないという問題があった。

これらの問題を解決する方法として, 以下に示す2つの方法を考えた。

- i) 対称性の高い *cis-3* 体の溶解性を向上させる方法
溶解性の高い *cis-3* を用いることにより, ある程度の溶解性を有するポリマーを合成する。
- ii) 非対称な *equatorial* 体の head-tail を制御する方法
プレポリマーを合成することによって, head-head 型ポリマーと head-tail 型ポリマーをそれぞれ合成する。

本章では, それぞれの方法を用いて, 構造を制御した C_{60} パールネックレスポリイミンの合成を目指した²。

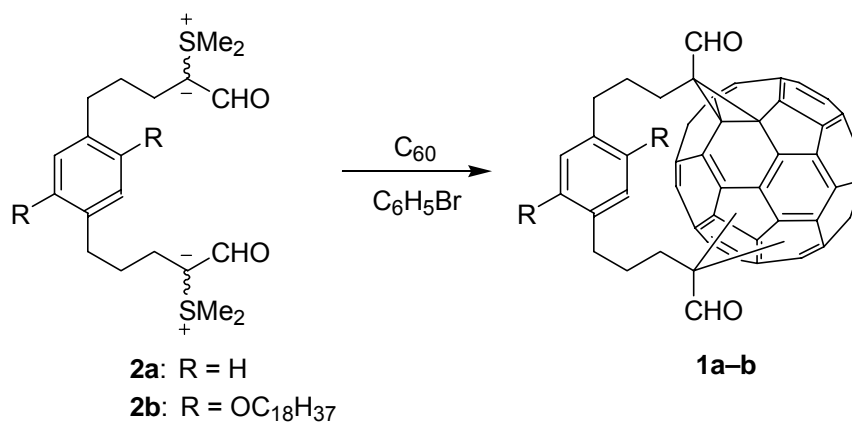
5.2. 脂溶性基を有するビス(ホルミルメタノ) C_{60} の合成

これまでの *cis-3-1a* の脂溶性を向上させるために, tether コアの 2,5-位に長鎖アルコキシ基を導入することを検討した³。tether コアに脂溶性基を導入するメリットとして, tether 鎖の構造が変わらないために, 得られる二官能基化 C_{60} の選択性が 1a の場合と同様であると期待される。

2,5-位に長鎖アルコキシ基としてオクタデシル基を導入した tether である **2b** をデザインした。合成は, **2a** の合成経路に従って行った⁴。得られたビス(スルホニウムイリド) **2b** と C_{60} の反応により, 数種類の位置異性体を伴うものの, *cis-3* 体が主生成物として得られた (Table 5-1)。なお, この長鎖アルコキシ基を有する tether を用いた反応では, *equatorial* 体の収率が低下した。この原因として, 導入

したオクタデシル基の立体障害が考えられる。このことは次の結果からも支持される。この反応で得られた *cis*-3-**1b** 及び *equatorial*-**1b** では、立体的に嵩高いオクタデシル基のために tether コアの回転が妨げられ、その結果として2種類の異性体が生成する可能性がある。従って、*cis*-3-**1b** 及び *equatorial*-**1b** の ^1H NMR では、それぞれ2本、4本のホルミル基に由来するピークが観測されると期待されるが、実際の *cis*-3-**1b** 及び *equatorial*-**1b** の ^1H NMR ではそれぞれ1本、2本のピークしか観測されなかった。このことは、生成し得る2種類の異性体のうち片方のみが優先的に生成していることを示しており、この理由として、ホルミル基や propanediyl 架橋鎖とオクタデシル基が立体的に反発していることが考えられ、この立体障害により *equatorial* 体の生成が妨げられていると考えられる。

Table 5-1. Synthesis of bis(formylmethano) C_{60} with long alkyl chains.



entry	ylide	temp.	isolated yield / % ^a		
			<i>cis</i> -3	<i>equatorial</i>	<i>trans</i> -4
1 ^b	2a	rt	23	12	—
2 ^b	2a	80 °C	9	30	trace
3	2b	rt	32	0	—
4	2b	80 °C	33	5	—

^a— : Not detected.

^b See Chapter 3

5.3. 脂溶性基を有するビス(ホルミルメタノ)C₆₀ 1bによるC₆₀パールネックレスポリマーの合成

得られた *cis*-3-1b を用いて、種々のジアミンとの重縮合反応を行った。縮合は、第3章で用いた四塩化チタン、1,4-diazabicyclo-[2.2.2]-octane (DABCO) 系で行った。長鎖アルコキシ基を有するジアミン 3a との重縮合反応では、*equatorial*-1a との反応ほどではないものの、十分な重合度を有するポリマーが得られた。長鎖アルコキシ基を持たない *cis*-3-1a の場合と比較すると、分子量・重合度共に大幅な改善が見られた (Table 5-2)。

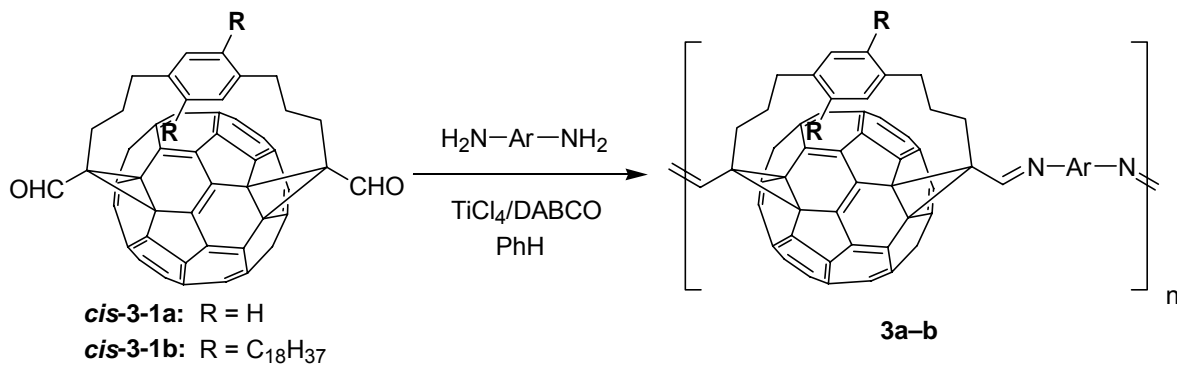
次に、種々の芳香族ジアミンとの反応を行った。しかし、脂溶性の高くない一般のジアミンとの反応では、いずれの場合も得られたものはオリゴマー程度であった。このことから、C₆₀ 部位の溶解性の向上がある程度達成されたものの、テター部位の脂溶性にまだ改善の余地があると考えられる。

5.4. *equatorial* 体を用いた head-head, head-tail ポリマーの合成

非対称なモノマーを用いたポリマー合成では、単純の重合反応を行うと、モノマーの向きが制御されないランダムな構造のポリマーが得られる。それに対して、モノマーの配向を制御することにより、ポリマーの物性が変化することが知られている。第4章で示したように、*equatorial*-1a の二つのホルミル基は、イミン化反応に対して大きく反応性が異なることから、この反応性の差を利用して構造を制御した C₆₀ パールネックレスポリイミンの合成を行うことができるものと考えた。

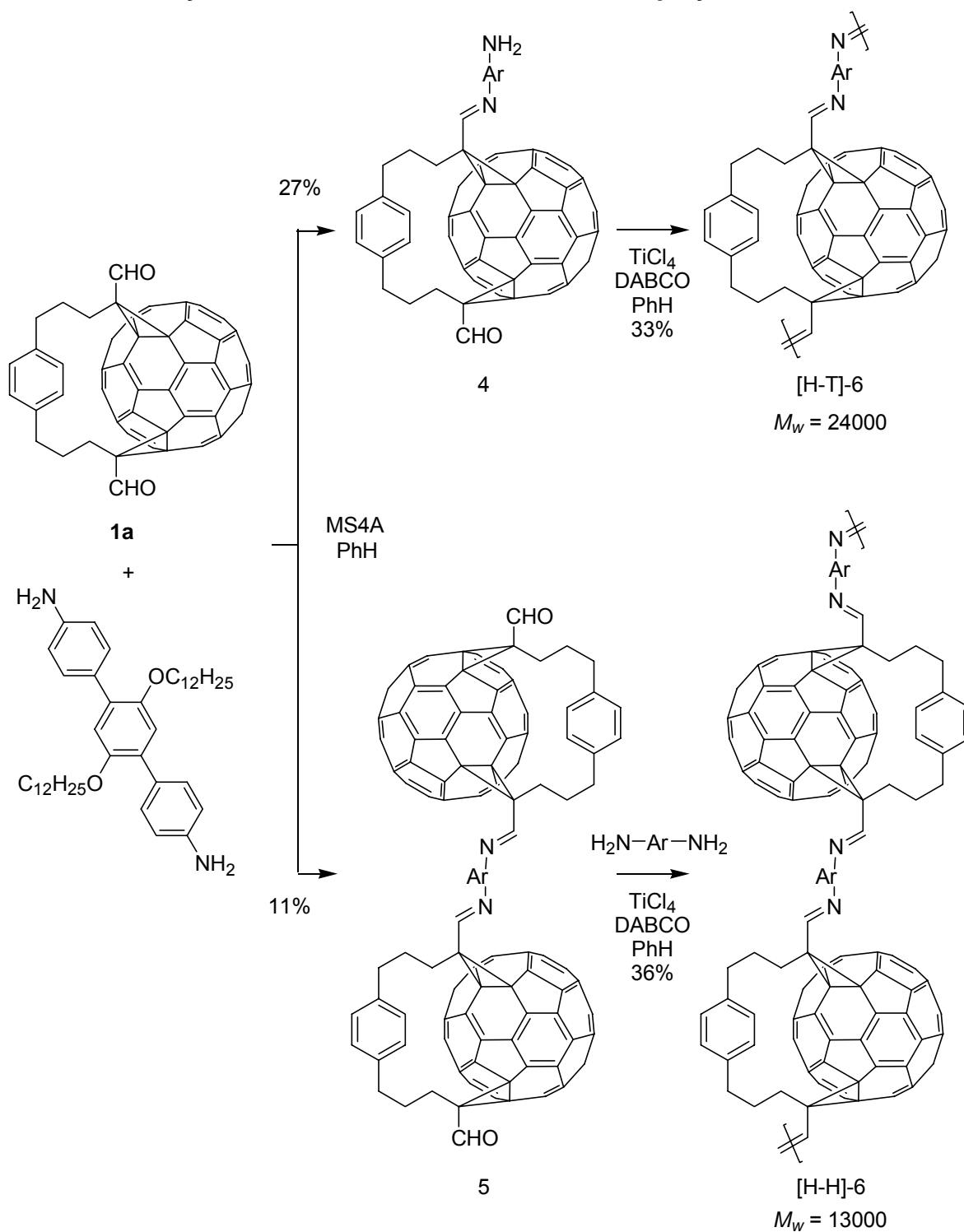
具体的には、構造を制御したポリマーの合成を達成する方法として、プレポリマーを合成した後に重縮合を行う、2段階法を用いるスキームを計画した (Scheme 5-1)。この計画の下、ポリマーの前段階として、各 head-head 型ポリマーと head-tail 型のモノマーユニット 4,5 の合成を行った。MS4A 存在下、1a と等量の芳香族ジアミンの縮合反応を短時間で停止することにより、モノマーユニット 4,5 を低収率ながら得ることに成功した。次に、得られた 4,5 をモノマーユニットとして重縮合を行うことにより、head-tail, head-head 型ポリマーをそれぞれ得ることに成功した。これらのポリマーは、重合度に差があるために比較が困難であるが、¹H NMR 及び IR スペクトルでは大きな差が認められなかった。このことは、各ユニットが比較的類似した環境にある事を示した第3章の結果と良く一致する。

Table 5-2. polycondensation of bis(formylmethano)C₆₀s with various diamines.



entry	H ₂ N-Ar-NH ₂	R	yield	M _n	M _w	M _w /M _n	DP _w
1		H	22%	100	2100	21	1.4
2		OC ₁₈ H ₃₇	83%	190	17000	90	8.1
3		OC ₁₈ H ₃₇	71%	190	10000	53	6.4
4		OC ₁₈ H ₃₇	34%	130	3600	28	2.3
5		OC ₁₈ H ₃₇	34%	200	7400	37	4.2
6		OC ₁₈ H ₃₇	47%	100	3300	33	2.0
7		OC ₁₈ H ₃₇	44%	180	7600	42	4.5

Scheme 5-1. Synthesis of Head-Head and Head-Tail polymers



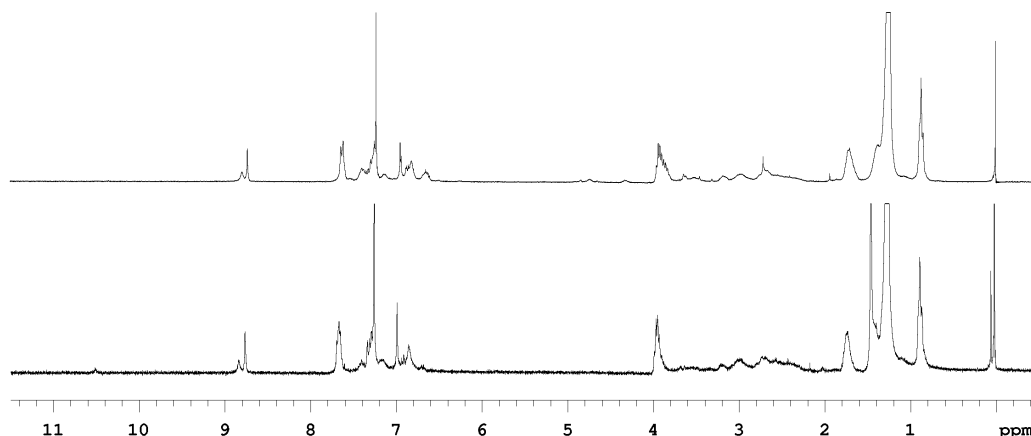


Figure 5-1. NMR spectra of [H-H]-6 (top) and [H-T]-6 (bottom).

5.5. 結論

この章では、構造を制御した C_{60} パールネックレス型ポリマーの合成を行った。得られたポリマーの分子量はまだ不十分ではあるが、今後、反応条件や構造の見直しを行うことにより、構造の制御された C_{60} パールネックレス型ポリマーの高分子量体が得られるものと期待される。また、*equatorial* 体を用いた head-head, head-tail 型ポリマーでは、その構造の違いにも関わらず、各ユニットは比較的類似の環境を保っていることが示唆された。今後、非対称なジアミンを用いることにより、より異方性の高いポリマー合成が可能であると期待される。

実験項

一般事項

全ての反応はアルゴン雰囲気下で行った。 C_{60} ($\geq 99.5\%$) はそのまま用いた。Bis(α -formylsulfonium ylide)s **2a-b** は、第3章のスキームに従って合成した(巻末の Supporting Information を参照)。 ^1H -及び ^{13}C -NMR スペクトルは、Varian Mercury 300 システムを用いて、それぞれ 300 MHz 及び 75 MHz で行った。MALDI-TOF-MS は positive mode で測定した。

2b による C₆₀ の二官能基化反応

第3章の方法に従って行った。*cis-3-1b* : 茶色固体 , 33%。*equatorial-1b* : 茶色固体 , 5%。

cis-3-1b: IR (KBr) 2920, 2850, 1718, 1506, 1033, 525; ¹H NMR (CDCl₃) δ 0.88 (t, *J* = 6.9 Hz, 6H), 1.2-1.4 (m, 64H), 1.7-1.8 (t, *J* = 6.9 Hz, 4H), 2.23 (m, 4H), 2.80 (t, *J* = 3.9 Hz, 4H), 3.82 (m, 4H), 6.66 (s, 2H), 10.57 (s, 2H); MALDI-TOF-MS (dithranol) for C₁₁₂H₉₀O₄ calcd 1498.68. found 1500.50.

equatorial-3-1b: ¹H NMR δ 0.88 (t, *J* = 6.9 Hz, 6H), 1.22 (m, *J* = 16.8 Hz, 64H), 2.1-2.4 (m, 2H), 2.5 (m, 2H), 3.1 (m, 1H), 3.4 (m, 1H), 3.8 (m, 1H), 6.4 (m, 2H), 6.7 (m, 2H), 10.40 (s, 1H), 10.57 (s, 1H); MALDI-TOF-MS (dithranol) for C₁₁₂H₉₀O₄ calcd 1498.68. found 1500.18.

芳香族ジアミンを用いた *equatorial-1a* モノイミン化反応

MA4A 1g 存在下 , 4,4''-diamino-2',5'-bis(dodecyloxy)-*p*-terphenyl (12.6 mg, 20 μmol)と *equatorial-1a*(19.3 mg, 20 μmol)をベンゼン (10mL) に溶解した。室温で5時間攪拌した後 , MS4A をセライト濾過で除いた。得られた溶液を減圧下で濃縮し , 残渣を分取 GPC で精製し , それぞれプレポリマーを得た。4: 8.6 mg , 27% , 5: 4.7 mg , 11%。

4: ¹H NMR δ 0.8-1.0 (m, 6H), 1.0-3.2 (m, 52H), 3.74 (s, 2H), 3.8-4.0 (m, 4H), 6.76 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 6.8-6.9 (m, 2H), 6.99 (s, 1H), 7.00 (s, 1H), 7.1-7.3 (m, 2H), 7.30 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.45 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.70 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 8.77 (s, 1H), 10.52 (s, 1H); MALDI-TOF-MS (dithranol) for C₁₁₈H₈₀N₂O₃ calcd 1573.62. found 1573.97.

5: ¹H NMR δ 0.85 (t, *J* = 6.6 Hz, 6H), 1.0-3.4 (m, 64H), 3.98 (t, *J* = 6.6 Hz, 4H), 6.8-6.9 (m, 4H), 7.06 (s, 2H), 7.1-7.4 (m, 8H), 7.72 (d, 5.4 Hz, 4H), 8.78 (s, 2H), 10.52 (s, 2H); MALDI-TOF-MS (dithranol) for [M +1]⁺ C₁₉₄H₉₇ N₂O₄ calcd 2519.55. found 2519.62.

Head-tail ポリマーの合成

プレポリマー4(4.0 mg, 2.5 μmol) , 1,4-diazabicyclo[2.2.2]-octane (DABCO)(5.7 mg, 51 μmol) をベンゼン (2.5 mL) に溶解させ , TiCl₄ 溶液 (0.5 M, 25 μL, 13 μmol)

を室温で滴下し，加熱還流した。5時間後，沈殿物をろ過により除き，さらに沈殿物を，クロロホルム，二硫化炭素，クロロベンゼンの順で洗った。ろ液を減圧下で濃縮し，少量の二硫化炭素に溶解し，メタノールで再沈殿を行った。遠心分離により溶媒を除き，同様の方法でメタノールで洗浄することにより，head-tail ポリマー [H-T]-6 (1.3 mg, 33%) を得た。茶色固体。

Head-head ポリマーの合成

プレポリマー 5 (15 mg, 5.9 μmol)，4,4''-diamino-2',5'-bis(dodecyloxy)-*p*-terphenyl (3.7 mg, 5.9 μmol)，1,4-diazabicyclo[2.2.2]-octane (DABCO) (17 mg, 150 μmol) をベンゼン (2.5 mL) に溶解させ， TiCl_4 溶液 (0.5 M, 74 μL , 37 μmol) を室温で滴下し，加熱還流した。5時間後，沈殿物をろ過により除き，さらに沈殿物を，クロロホルム，二硫化炭素，クロロベンゼンの順で洗った。ろ液を減圧下で濃縮し，少量の二硫化炭素に溶解し，メタノールで再沈殿を行った。遠心分離により溶媒を除き，同様の方法でメタノールで洗浄することにより，head-head ポリマー [H-H]-6 (6.6 mg, 36%) を得た。茶色固体。

参考文献・注釈

1. Li, Jun.; Shiraishi, S.; Kudo, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2001**, *74*, 1767-1773.
2. 構造の制御されている C_{60} パールネックレスポリマー (ポリアミド) Hino, T.; Hamada, M.; Kinbara, K.; Saigo, K. *Chem. Lett.* **2002**, 728.
3. tether 部位以外の長鎖アルキル基による C_{60} の溶解性の向上に成功した例 Nierengarten, J. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2830-2831.
4. 巻末の Supporting Information を参照.

第6章 総括

本研究では、機能性材料のビルディングブロックとして有望な、新規二官能基化 C_{60} であるビス(ホルミルメタノ) C_{60} について、その合成法の検討、異性体の分離、反応性の検討、そして機能化と、基礎研究から応用研究までの幅広い研究を行った。

異性体の分離では、種々の位置異性体の分離を行い、ビス(ホルミルメタノ) C_{60} 合成における重要な参照物質のライブラリーを構築した。また、この研究は官能基の向きに起因する異性体を完全に同定した初めての例であり、 C_{60} 表面の電子状態を研究する際に重要な役割を担うものと期待される。

また、tether 構造を有する *out/out-equatorial*-ビス(ホルミルメタノ) C_{60} の2つの官能基の反応性が大きく異なることを示した。このように、 C_{60} 上の官能基の反応性が大きく異なることを示したのは初めての例である。この反応性の違いは、種々の芳香族アミンに対し観測され、この反応を利用することにより、望みの機能性ユニットを望みの順番に導入することが可能であり、構造を制御した色素連子が合成可能であることを示した。

ポリマー合成では *equatorial* 体を用いることにより、高分子量体を得ることができた。特に $TiCl_4/DABCO$ を用いた系では、重縮合が進行し、得られたポリマーはフィルム形成能を示した。また、構造を制御したポリマー合成への道筋をつけた。

ビス(ホルミルメタノ) C_{60} の有用性を示す一方で、本研究では、官能基の *in/out* の決定では分子内環化反応による決定が有効であること、スルホニウムイリドの反応では *cis-3* 体が生成しにくいなど、二官能基化 C_{60} の研究分野に幾つかの新しい結果を提示した。特に tether に関しては、tether 部位の立体障害によって、遠方の官能基で反応性の変化が起こることや、tether 部位を修飾することにより、修飾 C_{60} の溶解性の向上が見込めることを明らかにした。

以上のように、本研究で合成されたビス(ホルミルメタノ) C_{60} や新しい概念は、近年高まっている C_{60} 誘導体の精密合成で重要な役割を果たすものと期待される。

原著論文

1. “Regio/diastereo-controls of the Bingel-type biscyclopropanation of [60]fullerene by using bismalonates with a Tröger base analogue-derived tether”
Ishida, Y.; Ito, H.; Mori, D.; Saigo, K.
Tetrahedron Lett. **2005**, 46, 109-112.
2. “Preparation and identification of bis(formylmethano)[60]fullerene isomers: The first systematic study on bifunctionalized [60]fullerenes with dissymmetric addends”
Ito, H.; Ishida, Y.; Saigo, K.
Tetrahedron Lett. **2005**, 46, 8757-8760.
3. “Regio- and Diastereo-controlled Synthesis of Bis(formylmethano)[60]fullerenes and Their Application to the Formation of [60]Fullerene Pearl-necklace Polyimines”
Ito, H.; Ishida, Y.; Saigo, K.
To be submitted.
4. “Highly Regioselective Transformation of *out/out*-equatorial Bis(formylmethano)[60]fullerenes: Construction of Dissymmetric [60]Fullerene-centered Triads”
Ito, H.; Ishida, Y.; Saigo, K.
To be submitted.
5. “Synthesis of Sequence-controlled [60]Fullerene Pearl-necklace Polyimines”
Ito, H.; Ishida, Y.; Saigo, K.
To be submitted.

謝辞

本研究を行うにあたり，6年という長い間，素晴らしい実験の場を与えて頂くと共に，豊富な経験と知識に基づき終始御指導頂きました西郷和彦教授に感謝致します。先生には，研究に対する多角的な考察を初めとした，研究に対する姿勢を学びました。

セミナーなどを通して随所での確かな助言をして頂くと共に，研究に対する情熱を教えてくださいました和田猛助教授に感謝致します。

御多忙の中，本論文の審査をして頂き，貴重な御意見を下さいました，工学系研究科の相田卓三教授，加藤隆史教授，橋本幸彦助教授，吉江尚子助教授に感謝致します。

研究方針の決定や論文作成を初めとして，様々と直接御指導頂きました石田康博助手に感謝致します。

小林由佳助手，岡夏央助手，鳥越裕介氏，近藤檀秘書には研究および研究室生活でお世話になりました。感謝致します。

本研究当初に御指導いただき，随所で御助言をいただきました，工学系研究科の金原数講師，山形大学の日野哲男助手，日本化薬の濱田雅裕氏に感謝致します。

NMR 測定でお世話になりました，工学系研究科の野崎京子教授，山下誠助手，農学系研究科の降旗一夫助手に感謝致します。

共に研究に取り組んだフラーレングループの須藤真史君，多田智之君，富田培章君，森大輔君，岸雄介君，藤原巧真君にはお世話になりました。感謝致します。

日頃からお世話になりました諸先輩方，同輩達，後輩達に感謝致します。

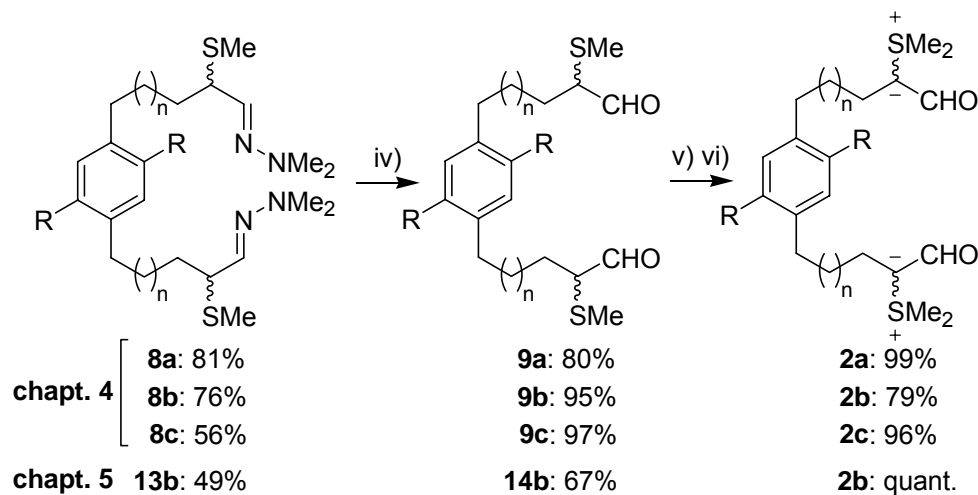
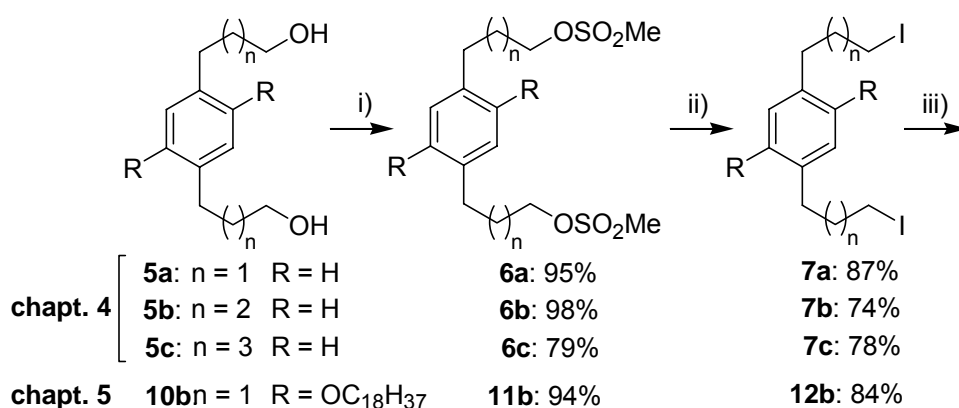
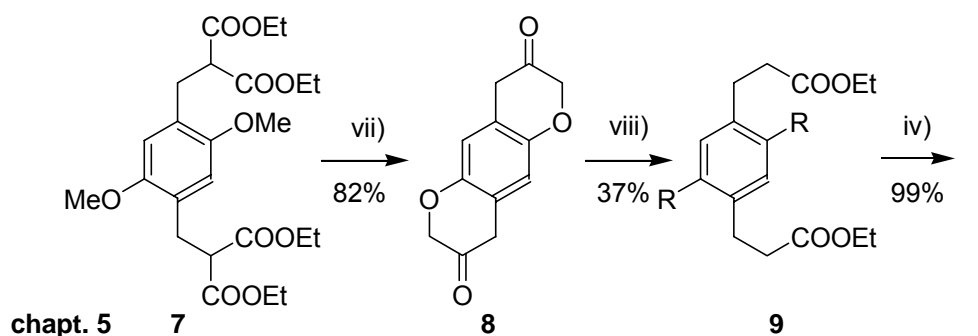
最後に，この長い学生生活を経済的，精神的に支えていただいた，両親に深く感謝を致します。

2005年12月

Supporting Information

SI-1. tether 合成 (第 4 章・第 5 章)	i
SI-2. 付加体のチャート (第 3 章 - 第 4 章)	vi
SI-2.1. ビスホルミルメタノ C ₆₀ (第 3 章)	vi
SI-2.2. ビスホルミルメタノ C ₆₀ (第 4 章)	ix
SI-2.3. モノイミン体スペクトル (第 4 章)	xii
SI-2.4. ビスイミン体スペクトル (第 4 章)	xvi
SI-3. UV-Vis スペクトル	xvii
SI-3.1. tether 構造を持たないビス (ホルミルメタノ) C ₆₀ 1a-1f, CHCl ₃ (第 2 章)	xvii
SI-3.2. tether 構造を持つビス (ホルミルメタノ) C ₆₀ , CHCl ₃ 溶媒 (第 3-4 章)	xviii
SI-4. ヘテロビスイミン化による ¹ H NMR の変化 (第 3 章)	xix
SI-5. ポリマーの分析 (第 3 章)	xx
SI-5.1. GPC による分析	xx
SI-5.2. IR スペクトル	xxi
SI-6. ポリマーの分析 (第 5 章)	xxii
SI-6.1. GPC による分析	xxii
SI-6.2. IR スペクトル	xxii

SI-1. tether 合成 (第 4 章 · 第 5 章)



i) MsCl, Pyridine, CH₂Cl₂, 0 °C; ii) NaI, Acetone, reflux; iii) α-(Methylthio)acetaldehyde *N,N*-dimethylhydrazone, LDA, THF, -78 °C; iv) 6 M HCl aq., Benzene; v) Me₃OBf₄, CH₂Cl₂; vi) 12.5 M NaOH and sat. K₂CO₃ aq., CHCl₃; vii) HBr, D; viii) C₁₈H₃₇Br, NaOEt/EtOH; ix) LAH, THF

(第 4 章)**4,4'-(1,4-Phenylene)dibutyl dimesylate (5b).**

5a と同様に合成した。白色固体 , 98%。IR (KBr) 3035, 2998, 2919, 2865, 1338, 1180, 1014, 971, 942, 851, 830, 798, 523, 528; ^1H NMR (CDCl_3) δ 1.7–1.9 (m, 8H), 2.63 (t, $J = 7.2$ Hz, 4H), 2.99 (s, 6H), 4.23 (t, $J = 6.0$ Hz, 4H), 7.09 (s, 4H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 27.2, 28.61, 34.72, 37.34, 69.86, 128.43, 139.16.

5,5'-(1,4-Phenylene)dipentyl dimesylate (5c).

5a と同様に合成した。白色固体 , 79%。IR (KBr) 3033, 2981, 2942, 2926, 2858, 1342, 1328, 1164, 981, 947, 855, 798; ^1H NMR (CDCl_3) δ 1.6–1.8 (m, 12H), 2.59 (t, $J = 7.5$ Hz, 4H), 2.98 (s, 6H), 4.22 (t, $J = 6.6$ Hz, 4H), 7.08 (s, 4H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 25.02, 29, 30.83, 35.21, 37.34, 69.98, 128.32, 139.53.

4,4'-(1,4-Phenylene)dibutyl diiodide (6b).

6a と同様に合成した。白色固体 , 87%。IR (KBr) 2936, 1514, 1458, 1422, 1167, 883, 803, 595; ^1H NMR (CDCl_3) δ 1.7–1.8 (m, 4H), 1.8–1.9 (m, 4H), 2.60 (t, $J = 7.5$ Hz, 4H), 3.20 (t, $J = 6.9$ Hz, 4H), 7.09 (s, 4H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 6.85, 32.23, 32.94, 34.32, 128.36, 139.30; EI-MS for $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{I}_2$ calcd 441.97, found 442.

5,5'-(1,4-Phenylene)dipentyl diiodide (6c).

6a と同様に合成した。白色固体 , 78%。IR (KBr) 2928, 2853, 1513, 1459, 1427, 1198, 1163, 1022, 811; ^1H NMR (CDCl_3) δ 1.4–1.5 (m, 4H), 1.6–1.7 (m, 4H), 1.8–1.9 (m, 4H), 2.58 (t, $J = 7.5$ Hz, 4H), 3.18 (t, $J = 7.2$ Hz, 4H), 7.08 (s, 4H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 7.02, 30.08, 30.35, 33.34, 35.18, 128.20, 139.52; EI-MS for $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{I}_2$ calcd 470.00, found 470.

6,6'-(1,4-Phenylene)bis[2-(methylthio)hexanal] bis(*N,N*-dimethylhydrazone) (7b).

7a と同様に合成した。褐色固体 , 76%。IR (KBr) 2931, 2854, 1713, 1595, 1513, 1467, 1422, 1352, 1256, 1137, 1017, 755; ^1H NMR (CDCl_3) δ 1.4–1.8 (m, 12H), 2.01 (s, 6H), 2.56 (t, $J = 7.5$ Hz, 4H), 2.75 (s, 12H), 3.27 (dt, $J_1 = 7.5$ Hz, $J_2 = 7.5$ Hz, 2H), 6.34 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.06 (s, 4H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 13.65, 26.97, 31.24, 32.71, 35.24, 43.37, 48.80, 128.23, 138.09, 139.72; EI-MS for $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{S}_2$ calcd 450.29, found 450.

7,7'-(1,4-Phenylene)bis[2-(methylthio)heptanal] bis(*N,N*-dimethylhydrazone) (7c).

7a と同様に合成した。褐色固体 , 56。IR (KBr) 2929, 2853, 2783, 1709, 1599, 1513, 1466, 1445, 1353, 1257, 1139, 1011, 831, 524; ^1H NMR (CDCl_3) δ 1.3–1.7 (m, 16H), 2.00 (s, 6H), 2.55 (t, $J = 7.5$ Hz, 4H), 2.75 (s, 12H), 3.25 (dt, $J_1 = 7.5$ Hz, $J_2 = 7.5$ Hz, 2H), 6.34 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.06 (s, 4H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 13.55, 27.06, 28.97, 31.24, 32.75, 35.35, 43.31, 48.79, 128.18, 138.13, 139.80, 528.40; EI-MS for $\text{C}_{26}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{S}_2$ calcd 478.32, found 478.

6,6'-(1,4-Phenylene)bis[2-(methylthio)hexanal] (8b).

8a と同様に合成した。透明液体 , 95%。IR (neat) 2925, 2856, 2713, 1712, 1513, 1461, 1437; ^1H NMR (CDCl_3) δ 1.4–1.9 (m, 12H), 1.91 (s, 6H), 2.59 (t, $J = 7.5$ Hz, 4H), 3.0–3.1 (m, 2H), 7.07 (s, 4H), 9.18 (d, $J = 4.2$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 12.48, 26.66, 26.91, 31.12, 35.14, 54.02, 128.29, 139.49, 192.88; EI-MS for $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{S}_2$ calcd 366.17, found 366.

7,7'-(1,4-Phenylene)bis[2-(methylthio)heptanal] (8c).

8a と同様に合成した。透明液体 , 97%。IR (neat) 2927, 2855, 2713, 1711, 1513, 1460, 1437, 756; ^1H NMR (CDCl_3) δ 1.3–1.9 (m, 16H), 1.91 (s, 6H), 2.56 (t, $J = 7.5$ Hz, 4H), 2.9–3.1 (m, 2H), 7.07 (s, 4H), 9.18 (d, $J = 4.5$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 12.52, 26.88, 27.00, 28.91, 31.18, 35.33, 54.13, 128.27, 139.74, 192.98; EI-MS for $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{S}_2$ calcd 394.20, found 394.

6,6'-(1,4-Phenylene)bis[2-(dimethylsulfanylidene)hexanal] (2b).

2a と同様に合成した。淡黄色固体 , 79%。IR (KBr) 3422, 2997, 2926, 1562, 1378, 1034, 993, 976; ^1H NMR (CDCl_3) δ 1.4–1.6 (m, 4H), 1.6–1.8 (m, 4H), 2.30 (t, $J = 7.8$ Hz, 4H), 2.46 (s, 12H), 2.61 (t, $J = 7.5$ Hz, 4H), 7.08 (s, 4H), 8.35 (s, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 21.98, 30.54, 30.83, 31.24, 35.15, 76.84, 128.42, 139.80, 174.60; EI-MS for $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{S}_2$ calcd 394.20, found 394.

7,7'-(1,4-Phenylene)bis[2-(dimethylsulfanylidene)heptanal] (2c).

2a と同様に合成した。淡黄色固体 , 96%。IR (KBr) 3388, 3007, 2927, 2854, 1565, 1365, 1032, 981; ^1H NMR (CDCl_3) δ 1.3–1.7 (m, 12H), 2.28 (m, 4H), 2.52 (s, 12H), 2.58 (t, $J = 7.5$ Hz, 4H), 7.07 (s, 4H), 8.31 (s, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 22.19, 29.32, 30.68, 30.88, 31.26, 35.36, 77.37, 128.14, 139.73, 174.13; EI-MS for $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_2\text{S}_2$ calcd 422.23, found 422.

(第5章)**3,3'-(2,5-dioctadecyloxy-1,4-Phenylene)dipropionic acid diethylester (9).**

ナトリウム 2.5g (0.11 mol) をエタノール 320 mL に完全に溶かし, ラクトン **8** (5.0 g, 23 mmol) を加えて 15 分間攪拌した。オクタデシルブロミドを加えて終夜還流させた後, 溶媒を減圧下で除いた。ジクロロメタンで抽出した後溶媒を減圧下で除き, シリカゲルクロマトグラフィーにより精製し, **9** (6.94 g, 8.5 mmol) を得た。白色固体, 37%。IR(KBr) 2917, 2850, 1733, 1509, 1207, 1053, 1040, 1180, 1144, 718; ^1H NMR (CDCl_3) δ 0.88 (t, $J = 6.6$ Hz, 6H), 1.2- 1.5 (m, 64H), 2.6 (m, 4H), 2.9 (m, 4H), 3.9 (m, 4H), 4.1 (m, 4H), 6.66 (s, 2H) ^{13}C -NMR (CDCl_3) δ 14.12, 14.229, 22.68, 26.16, 26.22, 29.36, 29.40, 29.48, 29.69, 31.91, 34.49, 60.20, 68.56, 113.82, 127.55, 150.49, 173.44. MALDI-TOF-MS for $\text{C}_{52}\text{H}_{94}\text{O}_6$: calcd 814.71. found 814.64.

3,3'-(2,5-dioctadecyloxy-1,4-Phenylene) dipropanol (10b).

LAH (678 mg, 17.9 mmol) を分散させた THF (34.5 mL) に対して 0°C で THF (34.5 mL) に溶解させたジエステル **11** 5.6 g(6.87 mmol)を加え, 1 時間還流させた。 0°C で, 水 13.5 mL, 飽和塩化アンモニウム水溶液 28 mL, 希硫酸 28 mL を順に加えた。ジエチルエーテルにて抽出し, 無水硫酸ナトリウムで乾燥させた後減圧下で濃縮し, ジオール **12** (5.0 g, 6.84 mmol)を得た。白色固体, 99%。

IR(KBr) 2918, 2850, 1510, 1412, 1395, 1211, 1058, 1043, 719; ^1H NMR (CDCl_3) δ 0.88 (t, $J = 6.6$ Hz, 6H), 1.2- 1.5 (m, 64H), 1.80 (m, 4H), 2.70 (t, $J = 7.2$ Hz, 4H), 3.56 (m, 4H), 3.91 (t, $J = 6.6$ Hz, 4H), 6.66 (s, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 14.10, 22.67, 25.72, 26.09, 29.35, 29.39, 29.48, 29.59, 29.68, 31.90, 33.17, 61.47, 69.10, 11.15, 128.33, 150.86. MALDI-TOF-MS for $\text{C}_{48}\text{H}_{90}\text{O}_4$: calcd 730.68. found 730.88.

3,3'-(2,5-dioctadecyloxy-1,4-Phenylene)dipropyl dimesylate (11b).

一般の合成法に従って合成した。白色固体, 94%。IR (KBr) 2917, 2852, 1512, 1415, 1398, 1346, 1172, 1211, 1053, 1041, 830, 718; ^1H NMR (CDCl_3) δ 0.88 (t, $J = 6.3$ Hz, 6H), 1.2- 1.5 (m, 64H), 2.04 (m, 4H), 2.69 (t, $J = 7.2$ Hz, 4H), 3.00 (s, 6H), 3.89 (t, $J = 6.6$ Hz, 4H), 4.23 (t, $J = 6.6$ Hz, 4H), 6.64 (s, 2H). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 14.12, 22.67, 26.18, 26.53, 29.23, 29.35, 29.40, 29.51, 29.64, 29.69, 31.90, 37.30, 68.60, 69.75, 114.07, 127.29, 150.54; MALDI-TOF-MS for $\text{C}_{50}\text{H}_{94}\text{O}_8\text{S}_2$: calcd 886.64. found 887.27.

3,3'-(2,5-dioctadecyloxy-1,4-Phenylene)dipropyl diiodide (12b).

一般の合成法に従って合成した。白色固体 ,収率 84%。IR (KBr) 2917, 2848, 1509, 1204, 1069, 1048, 721, 591; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 0.88 (t, $J = 6.6$ Hz, 6H), 1.2-1.5 (m, 64H), 2.09 (m, 4H), 2.67 (t, 4H), 3.18 (t, $J = 6.9$ Hz, 4H), 3.89 (t, 4H), 6.66 (s, 2H)); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) δ 7.30, 14.13, 22.69, 26.23, 29.36, 29.42, 29.56, 29.64, 29.71, 31.24, 31.93, 33.60, 68.65, 114.17, 127.35, 150.50; MALDI-TOF-MS for $\text{C}_{48}\text{H}_{88}\text{I}_2\text{O}_2$: calcd 950.49. found 951.31.

5,5'-(2,5-dioctadecyloxy-1,4-Phenylene)bis[2-(methylthio)pentanal] bis(*N,N*-dimethylhydrazone) (13b).

一般の方法に従って合成した。褐色オイル , 49%。IR (KBr) 2916, 2852, 1636, 1509, 1206, 1055, 1042, 718; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ 0.88 (t, $J = 6\text{H}$), 1.23- 1.54 (m, 64H), 1.74 (m, 8H), 2.00 (s, 6H), 2.57 (m, 4H), 2.75 (s, 12H), 3.29 (q, 2H), 3.86 (t, $J = 6.3$ Hz, 4H), 6.35 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 6.60 (s, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) δ 13.63, 14.12, 22.68, 26.21, 27.79, 29.36, 29.47, 29.70, 29.96, 31.91, 32.71, 43.36, 48.84, 68.84, 113.93, 128.72, 138.16, 150.57; MALDI-TOF-MS for $\text{C}_{58}\text{H}_{110}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2$: calcd 958.81. found 959.95.

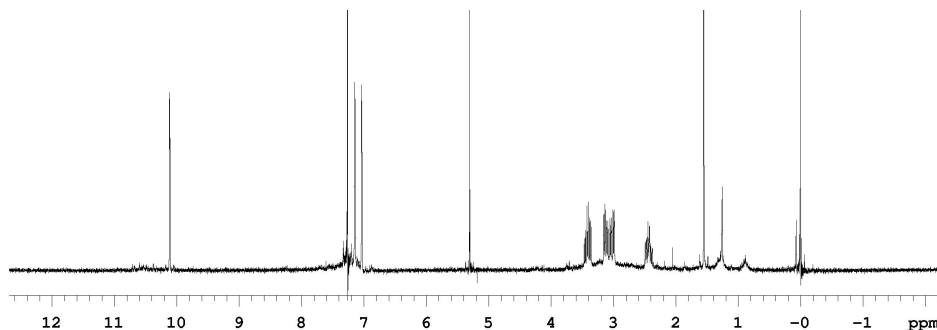
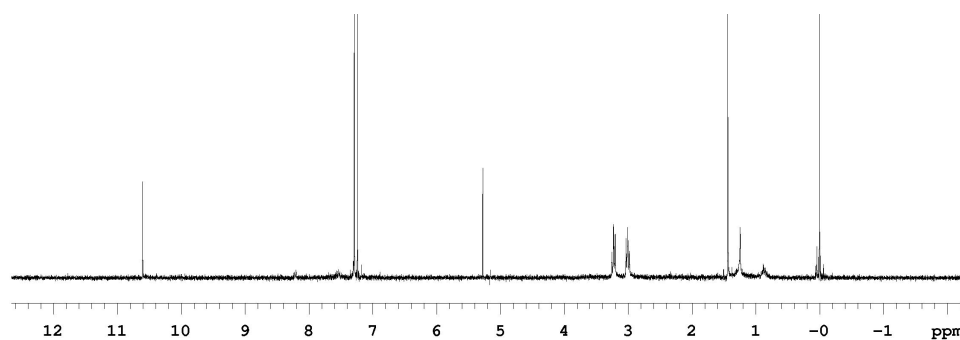
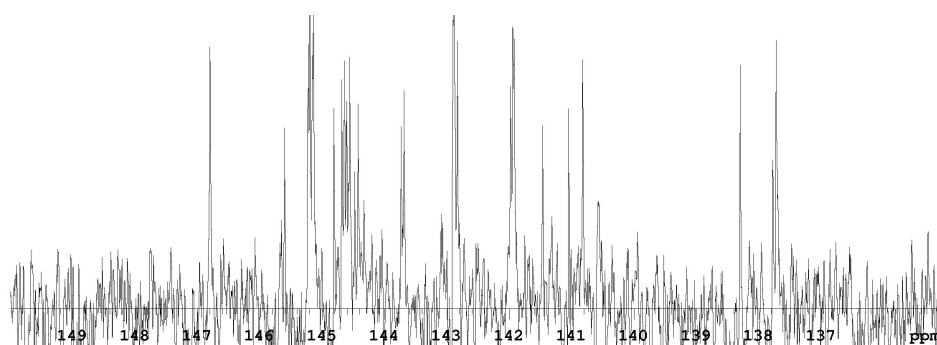
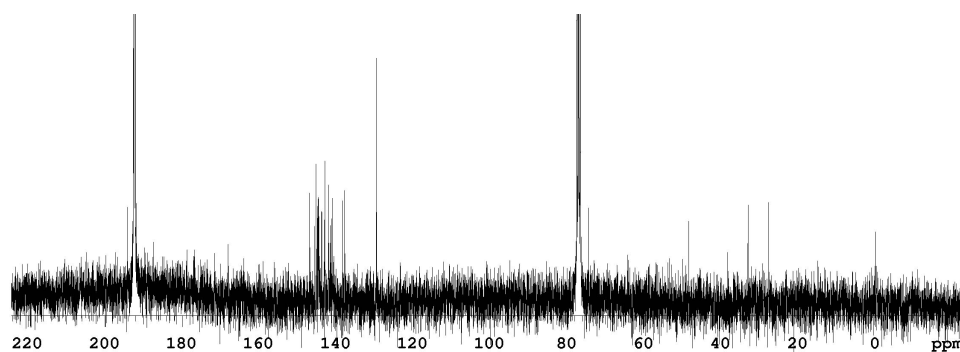
5,5'-(2,5-dioctadecyloxy-1,4-Phenylene)bis[2-(methylthio)pentanal] (14b)

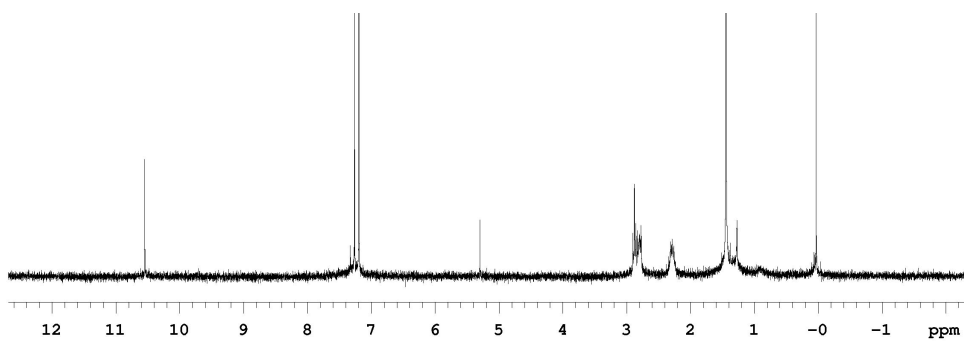
一般の方法に従って合成した。白色固体 , 収率 67%。IR (KBr) 291.8, 2850, 1711, 1509, 1472, 1412, 1395, 1207, 1040, 719; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 0.88 (t, $J = 6.9$ Hz, 6H), 1.26 (m, 64H), 1.75 (m, 8H), 1.90 (s, 6H), 2.59 (t, 4H), 3.05 (q, 2H), 3.87 (t, $J = 6.6$ Hz, 4H), 6.59 (s, 2H), 9.17 (d, $J = 4.8$ Hz, 2H)); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) δ 12.44, 14.10, 22.67, 26.22, 26.71, 27.45, 29.34, 29.42, 29.57, 29.64, 29.68, 29.87, 31.90, 54.02, 68.71, 113.80, 128.30, 150.55, 192.77; MALDI-TOF-MS for $\text{C}_{54}\text{H}_{98}\text{O}_4\text{S}_2$: calcd 874.69, found 874.66.

5,5'-(2,5-dioctadecyloxy-1,4-Phenylene)bis[2-(dimethylsulfanylidene)pentanal] (2b)

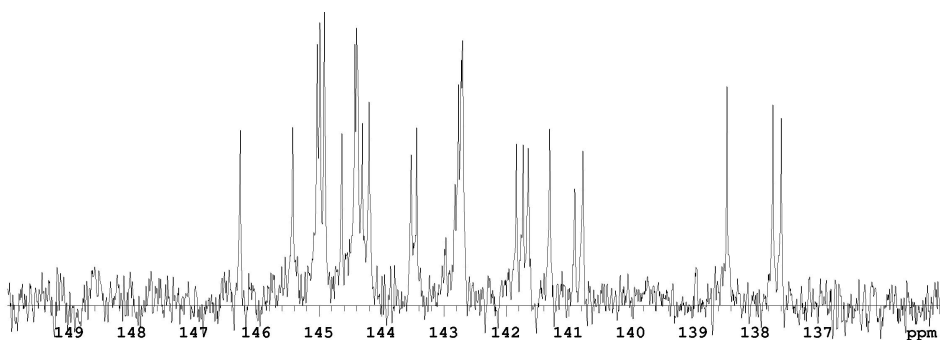
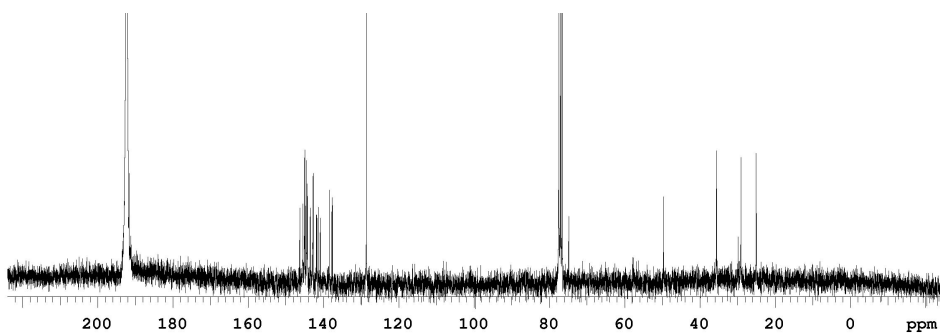
一般の方法に従って合成した。黄白色固体 , quant. IR (KBr) 2920, 2851, 1564, 1505, 1204, 1037, 720; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 0.88 (t, $J = 6.9$ Hz, 6H), 1.26 (m, 64H), 1.75 (m, 8H), 2.33 (t, $J = 8.7$ Hz, 4H), 2.47 (d, $J = 4.5$ Hz, 9H), 2.65 (t, $J = 7.2$ Hz, 4H), 2.94 (d, $J = 4.2$ Hz, 3H), 3.87 (t, $J = 6.6$ Hz, 4H), 6.65 (m, 2H), 8.43 (m, 2H)); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) δ 14.02, 21.71, 22.57, 26.14, 26.47, 29.24, 29.39, 29.59, 30.18, 30.64, 30.74, 31.16, 31.80, 68.78, 114.19, 128.76, 150.44, 174.29; MALDI-TOF-MS for $[\text{M} + \text{H}]^+$ $\text{C}_{56}\text{H}_{103}\text{O}_4\text{S}_2$: calcd 903.73, found 903.66.

SI-2. 付加体のチャート (第3章 - 第4章)

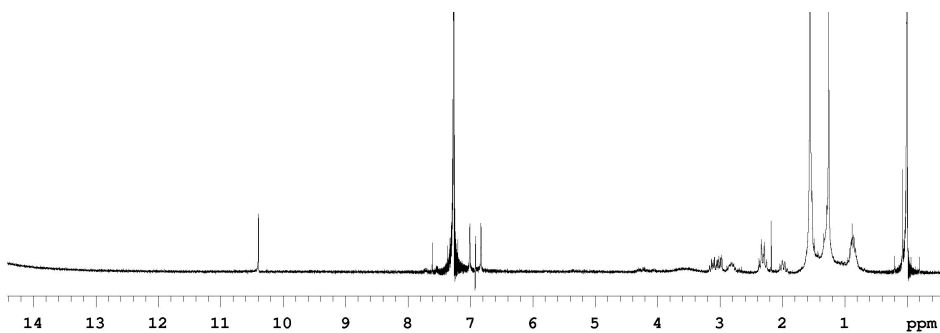
SI-2.1. ビスホルミルメタノ C₆₀ (第3章)¹H NMR (*cis*-2-7b, CDCl₃)¹H NMR (*cis*-3-7b, CDCl₃/CS₂ = 1:1, v/v)¹³C NMR (*cis*-3-7b, CDCl₃/CS₂ = 1:1, v/v)¹H NMR (*cis*-3-7c, CDCl₃/CS₂ = 1:1, v/v)

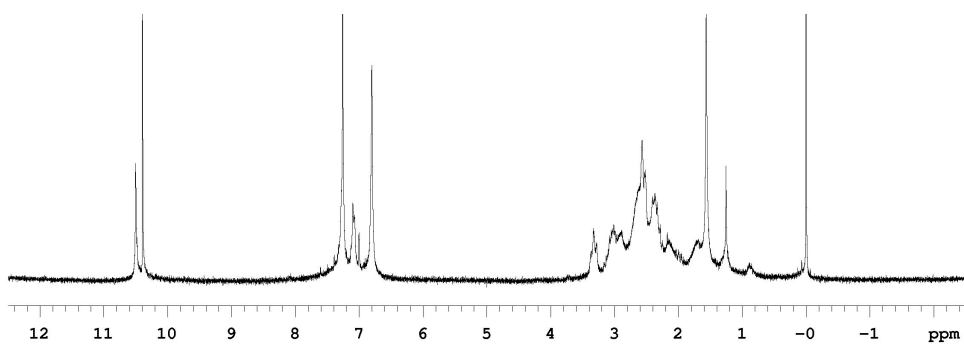
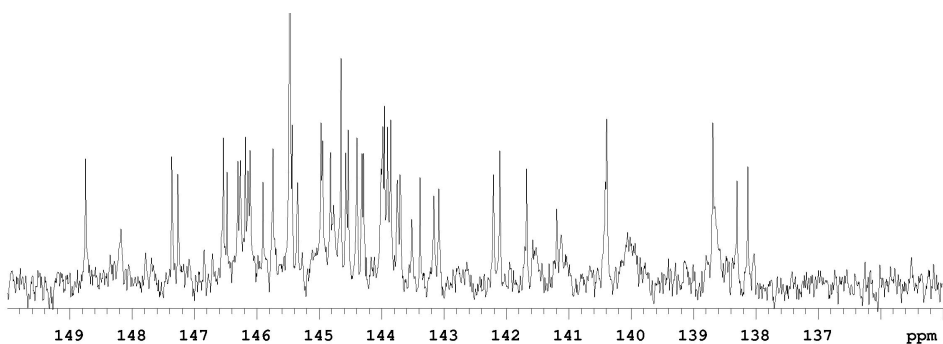
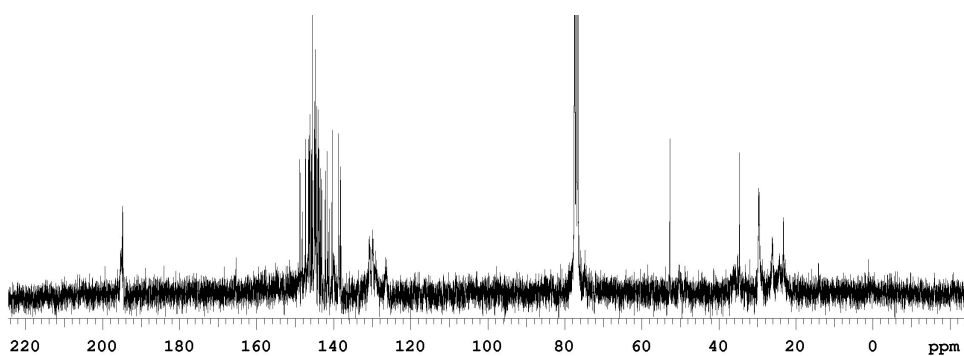


^{13}C NMR (*cis*-3-7c, $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2 = 1:1, \text{v/v}$)



^1H NMR (*trans*-4-7c, $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2 = 1:1, \text{v/v}$)

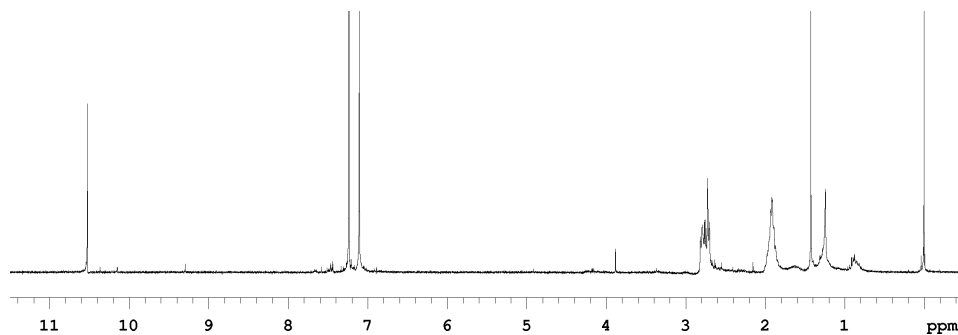


^1H NMR (*equatorial-7c*, CDCl_3) ^{13}C NMR (*equatorial-7c*, CDCl_3)

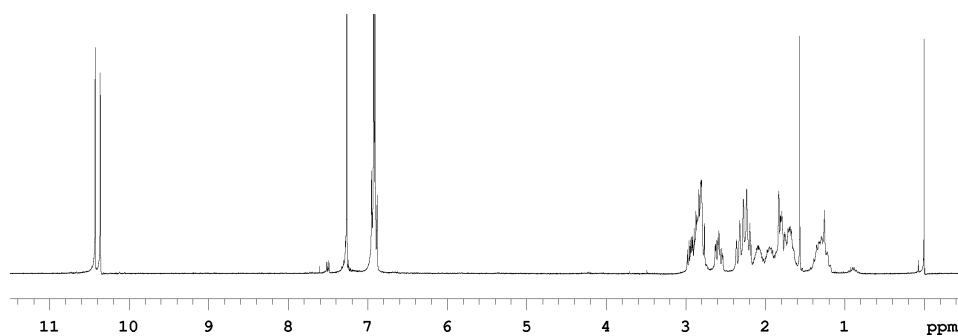
SI-2.2. ビスホルミルメタノ C₆₀ (第4章)

1a については第3章の 7c を参照。

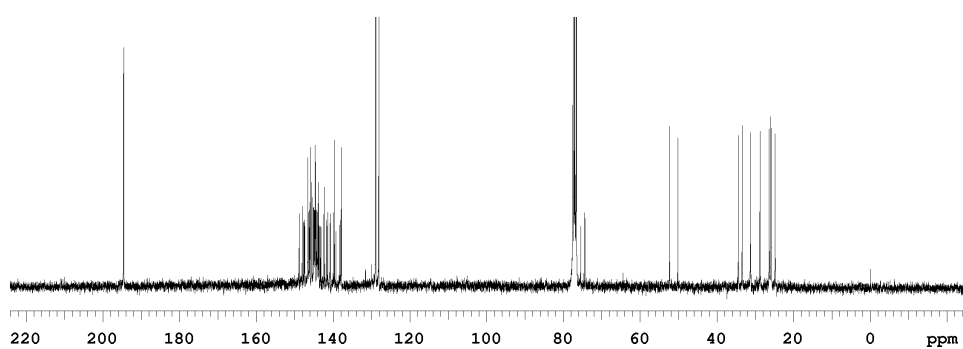
¹H NMR (*cis*-3-1b, CDCl₃/CS₂ = 1:1, v/v)



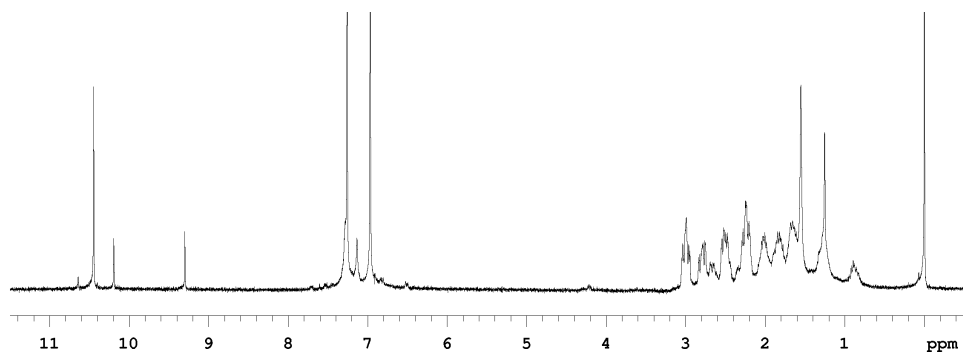
¹H NMR (*equatorial*-1b, CDCl₃)

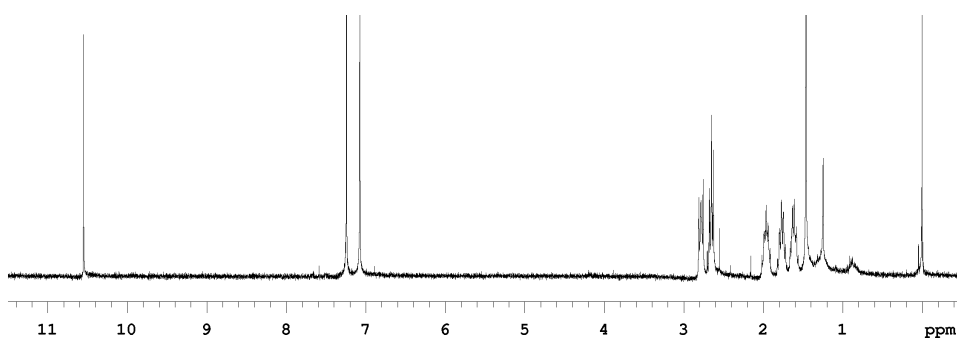
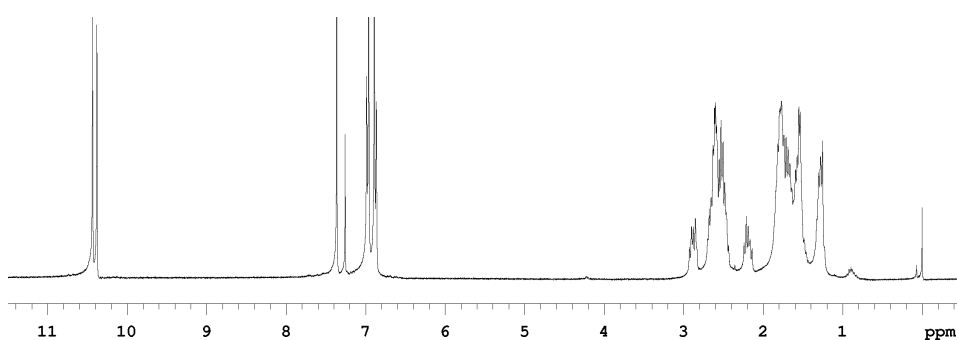
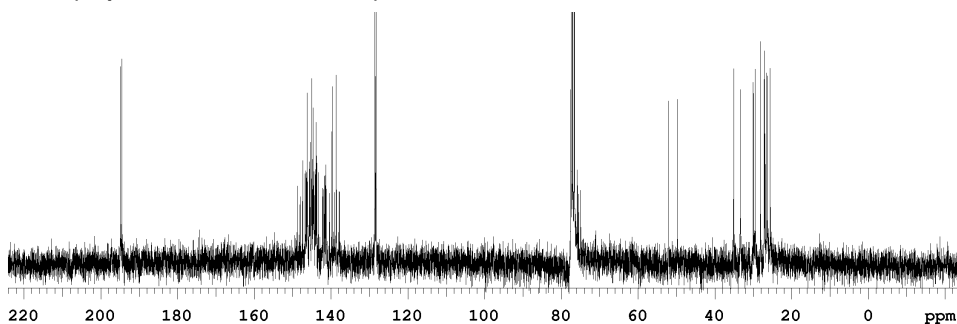
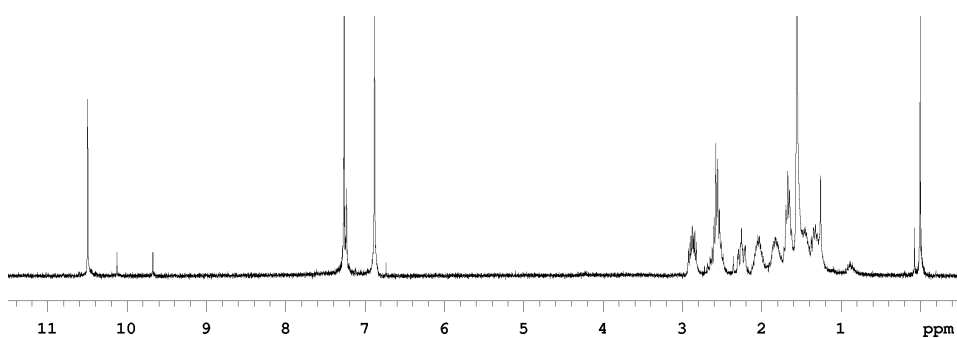


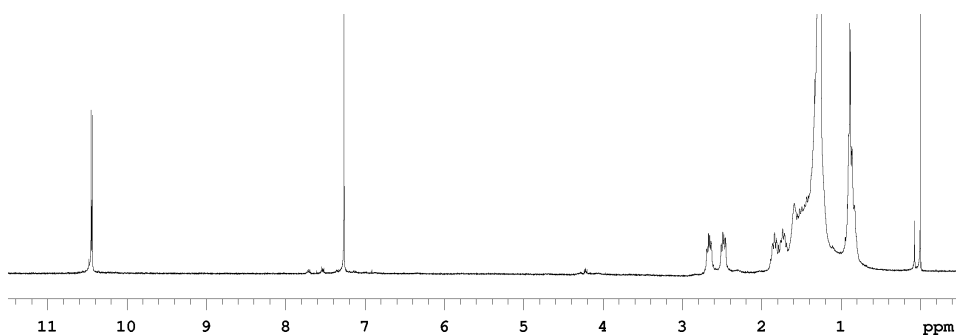
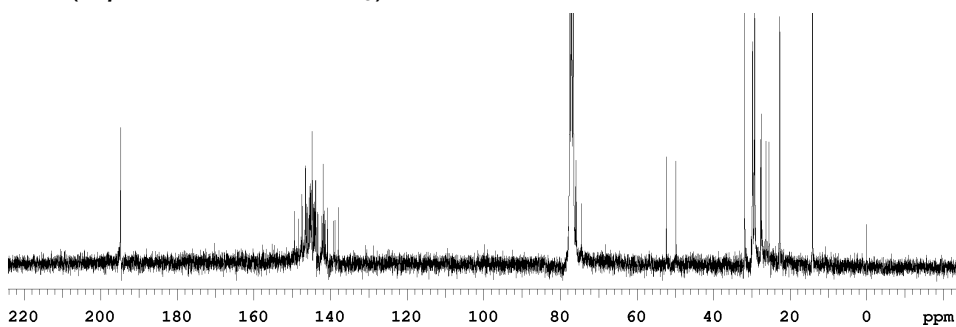
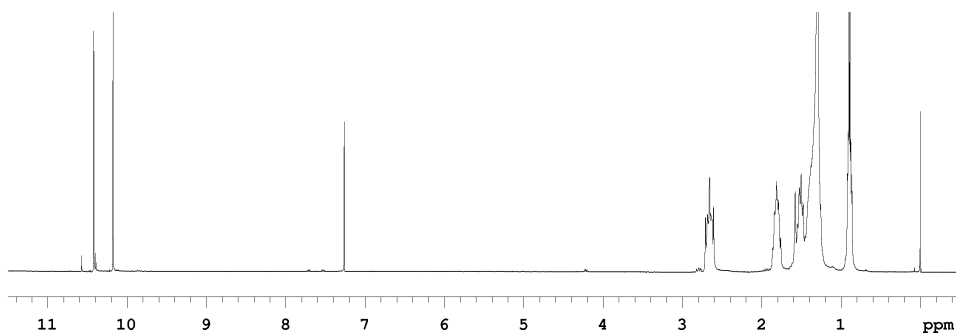
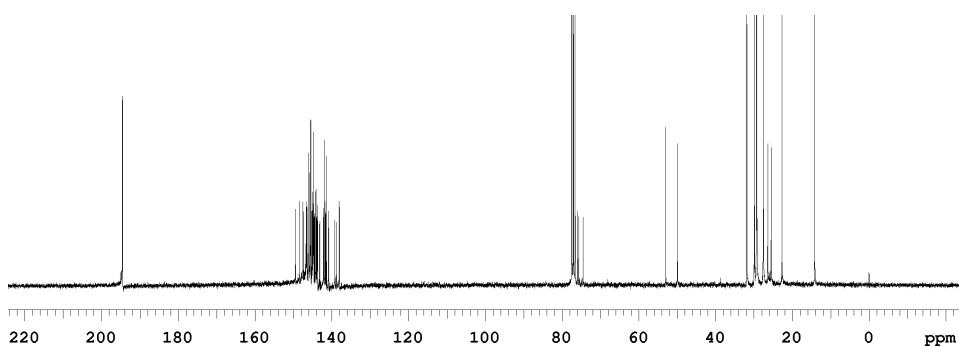
¹³C NMR (*equatorial*-1b, CDCl₃)



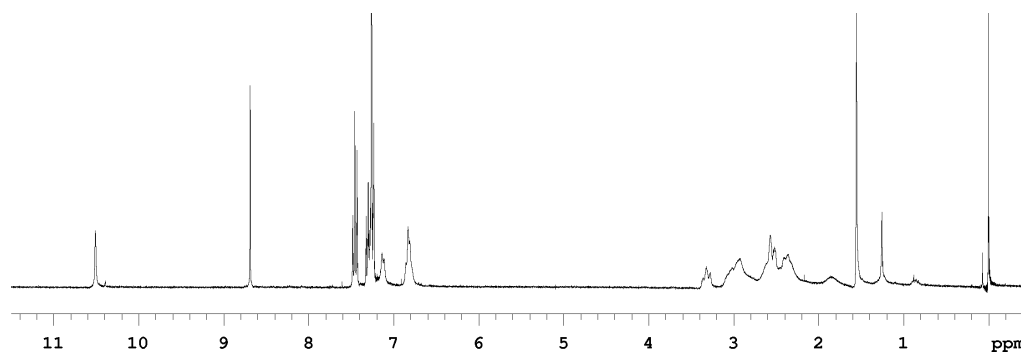
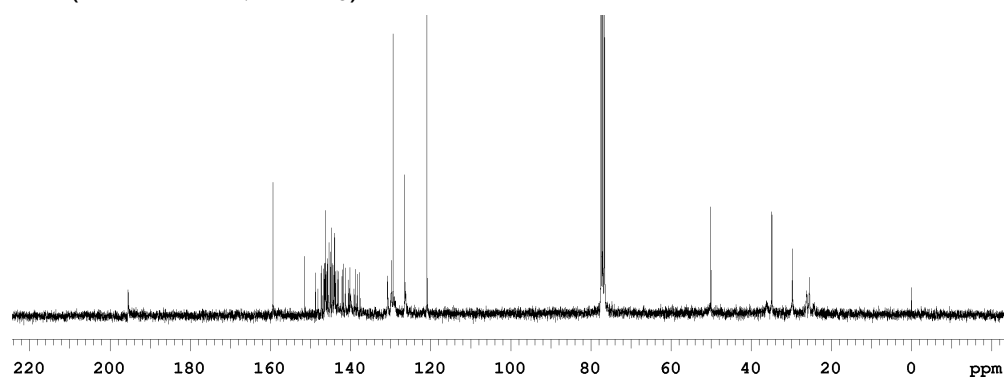
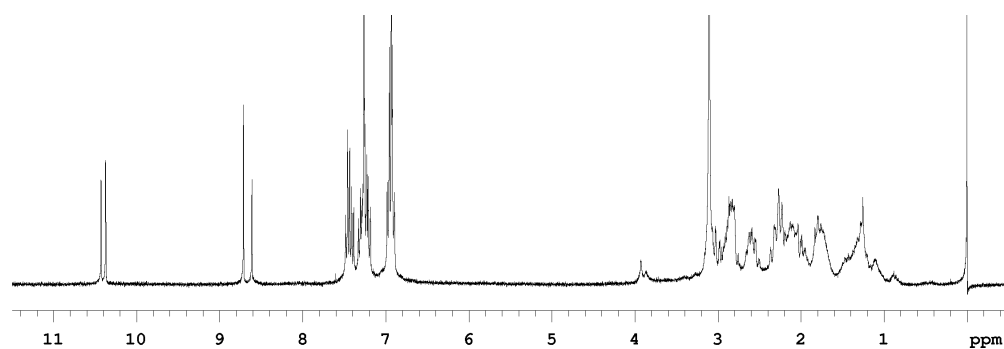
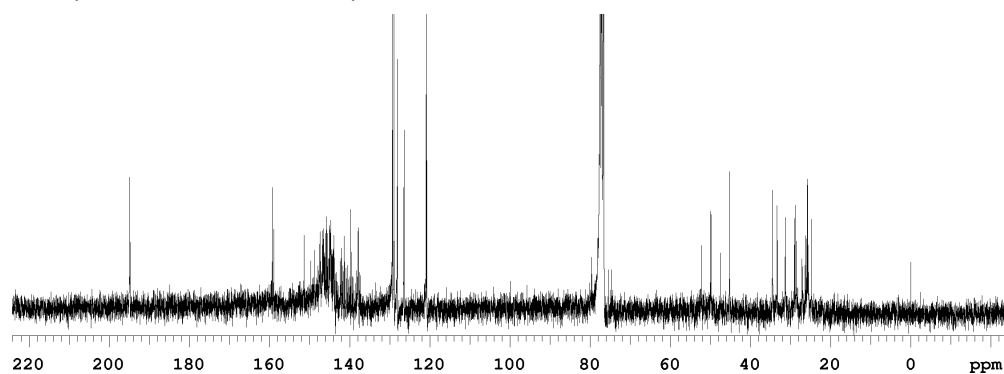
¹H NMR (*trans*-4-1b, CDCl₃)

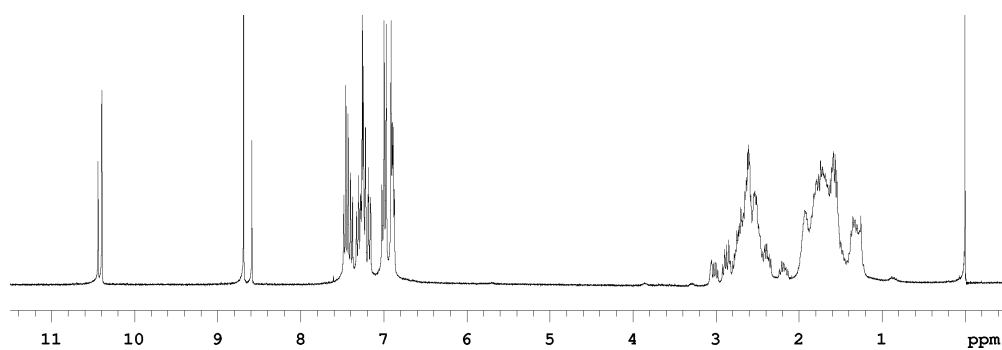
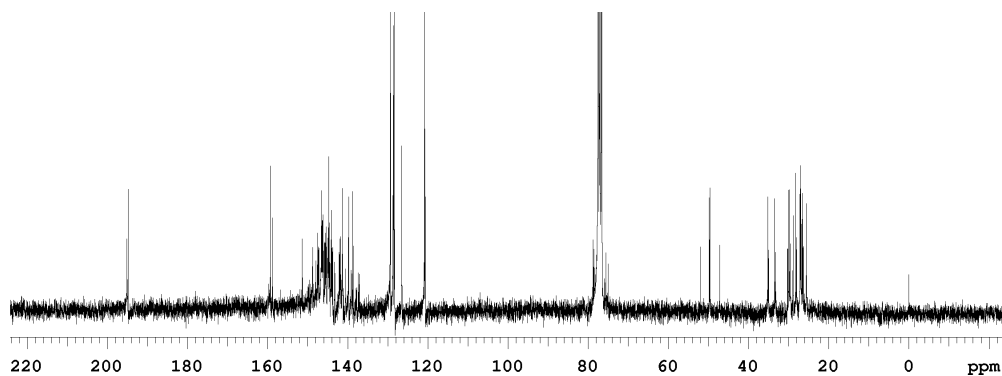
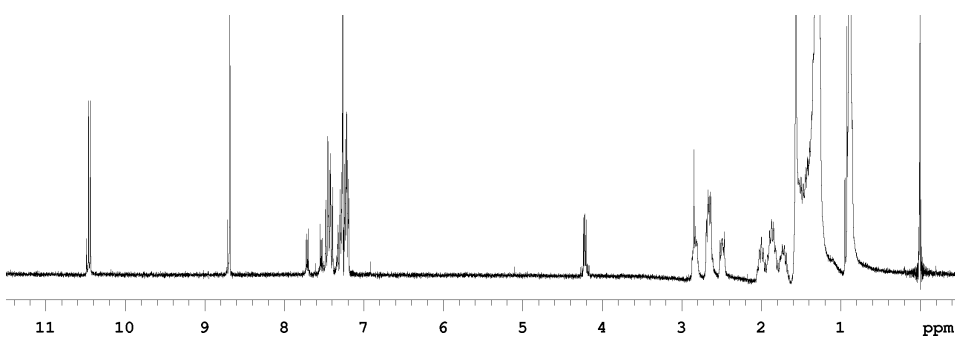
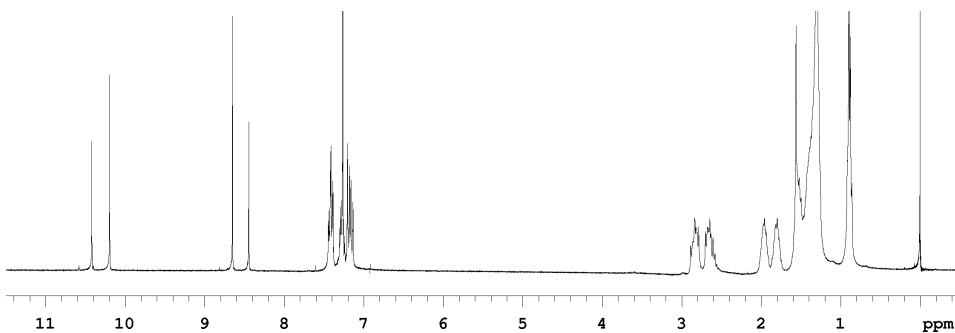


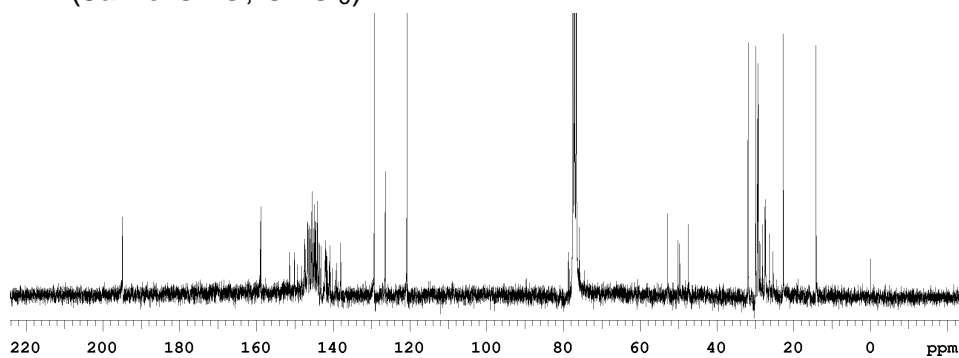
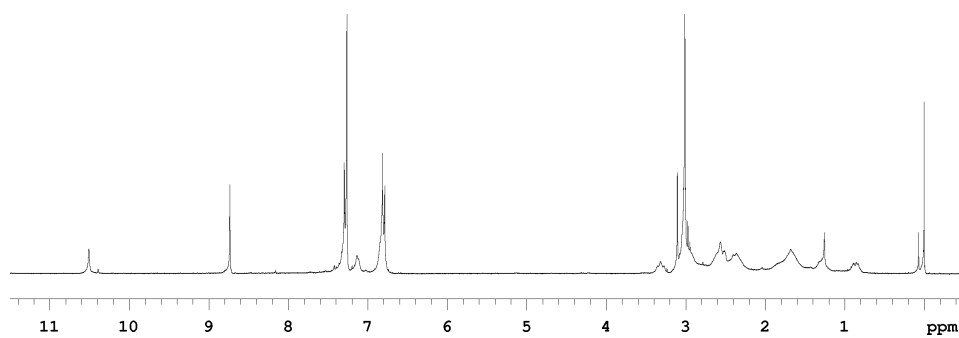
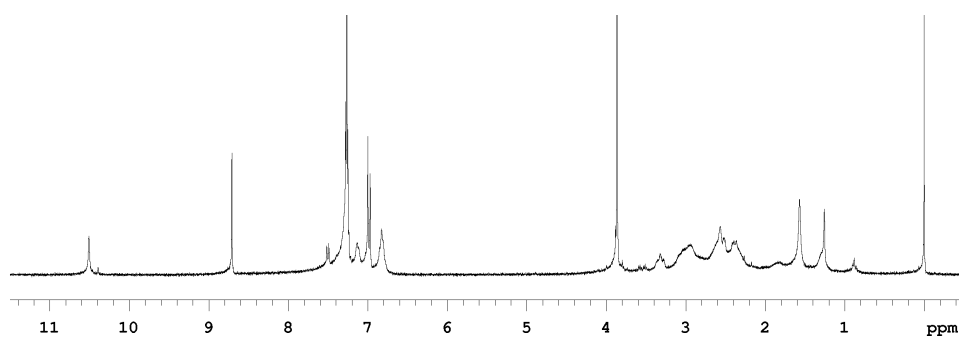
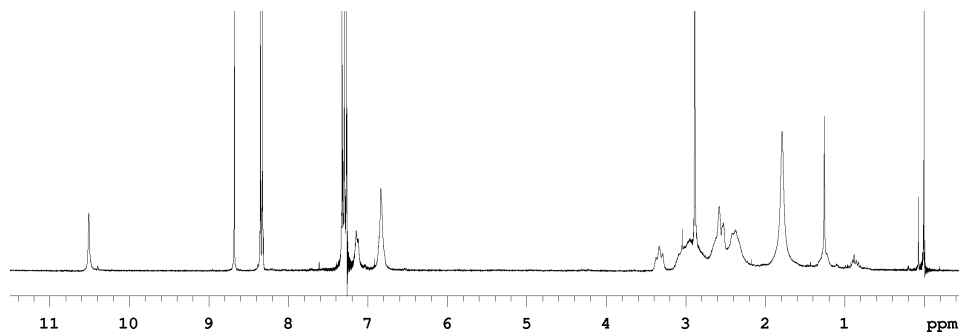
^1H NMR (*cis*-3-1c, $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2 = 1:1, \text{v/v}$) ^1H NMR (*equatorial*-1c, CDCl_3) ^{13}C NMR (*equatorial*-1c, CDCl_3) ^1H NMR (*trans*-4-1c, CDCl_3)

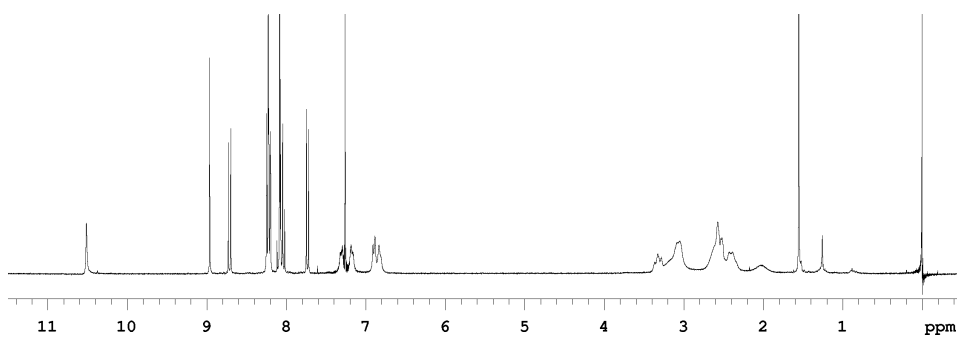
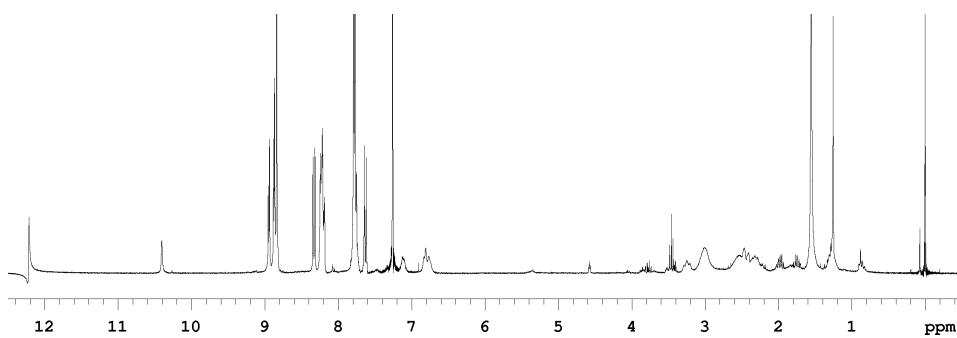
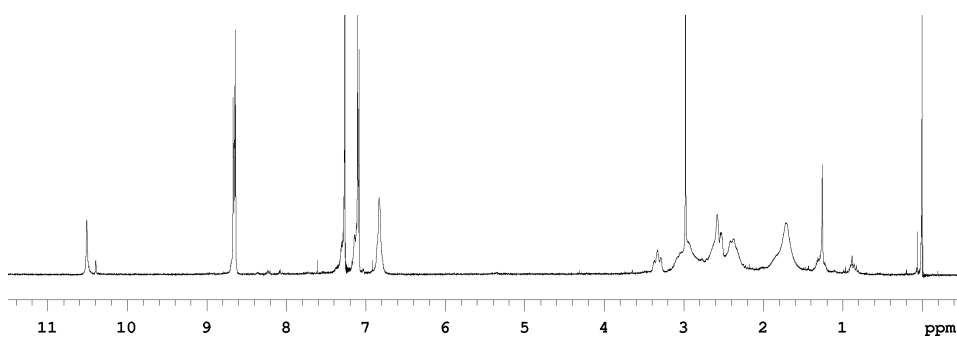
^1H NMR (*equatorial-1d*, CDCl_3) ^{13}C NMR (*equatorial-1d*, CDCl_3) ^1H NMR (*equatorial-1e*, CDCl_3) ^{13}C NMR (*equatorial-1e*, CDCl_3)

SI-2.3. モノイミン体スペクトル (第4章)

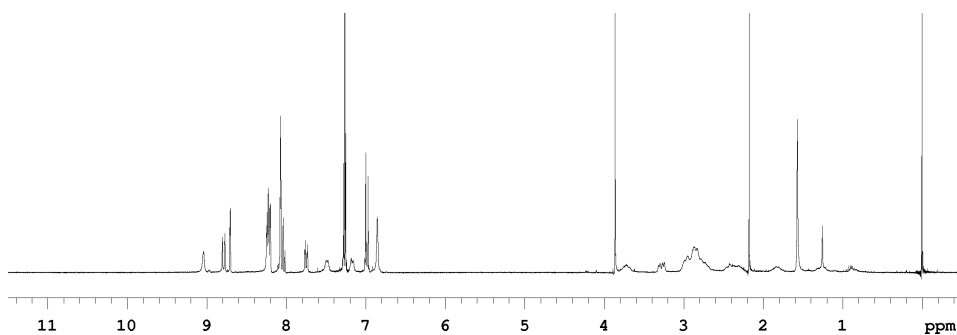
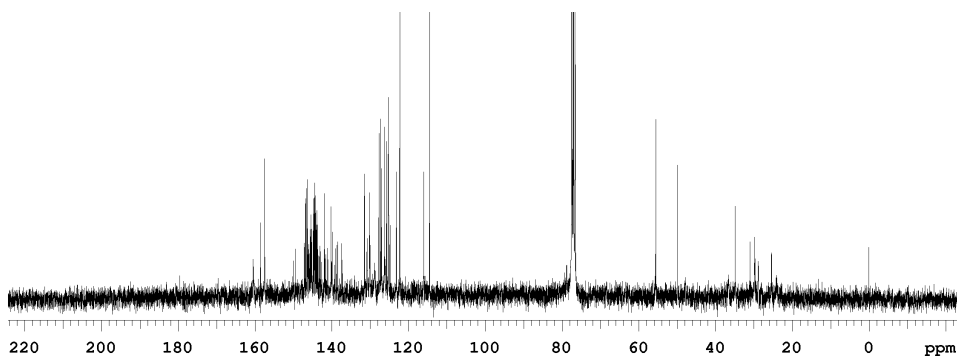
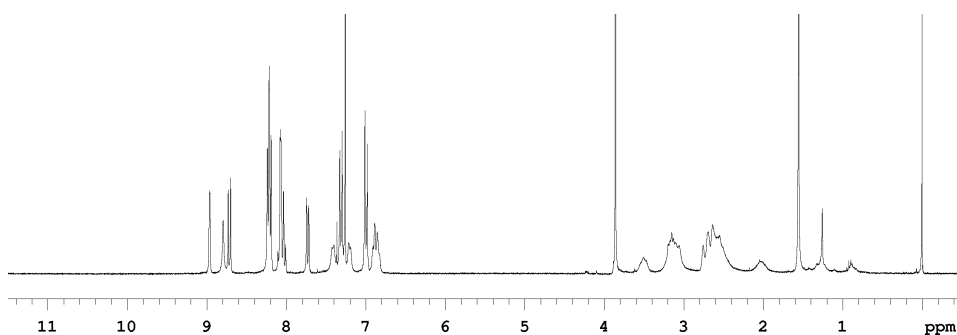
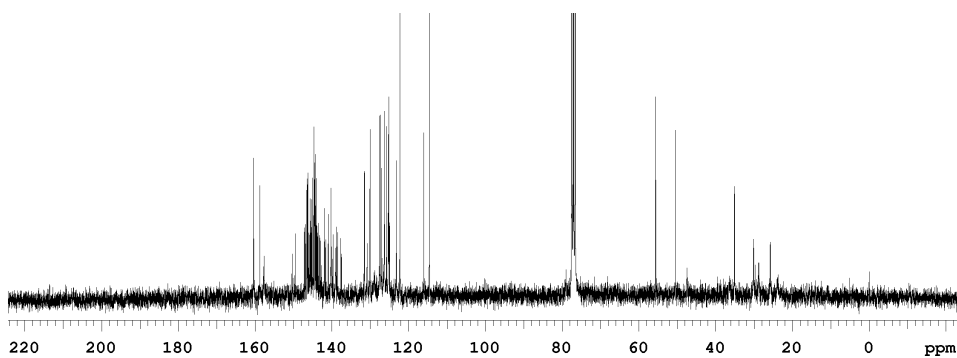
 ^1H NMR (**3a-1a-CHO**, CDCl_3) ^{13}C NMR (**3a-1a-CHO**, CDCl_3) ^1H NMR (**3a-1b-CHO**, CDCl_3) ^{13}C NMR (**3a-1b-CHO**, CDCl_3)

^1H NMR (**3a-1c**-CHO, CDCl_3) ^{13}C NMR (**3a-1c**-CHO, CDCl_3) ^1H NMR (**3a-1d**-CHO, CDCl_3) ^1H NMR (**3a-1e**-CHO, CDCl_3)

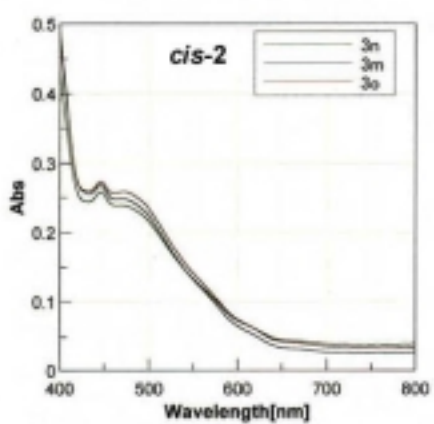
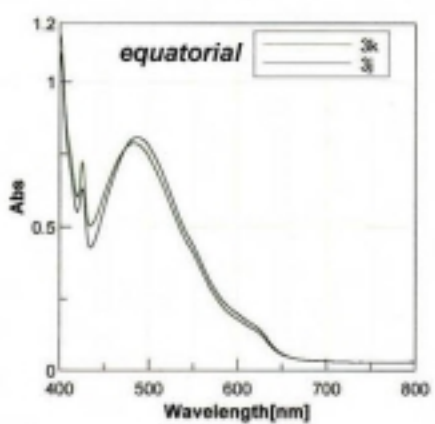
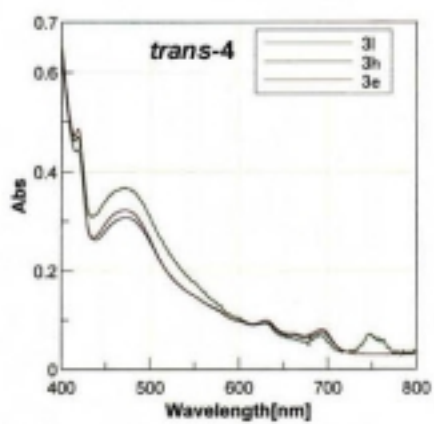
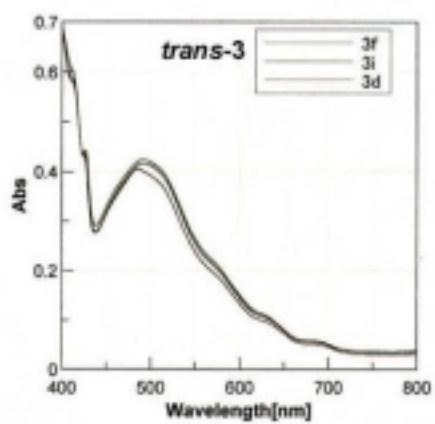
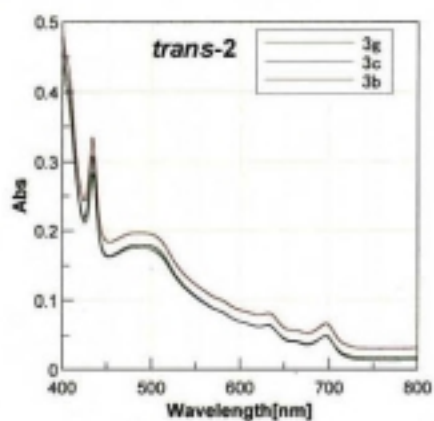
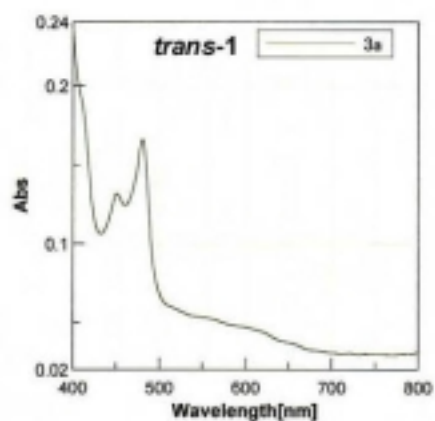
^{13}C NMR (**3a-1e-CHO**, CDCl_3) ^1H NMR (**3b-1a-CHO**, CDCl_3) ^1H NMR (**3c-1a-CHO**, CDCl_3) ^1H NMR (**3d-1a-CHO**, CDCl_3)

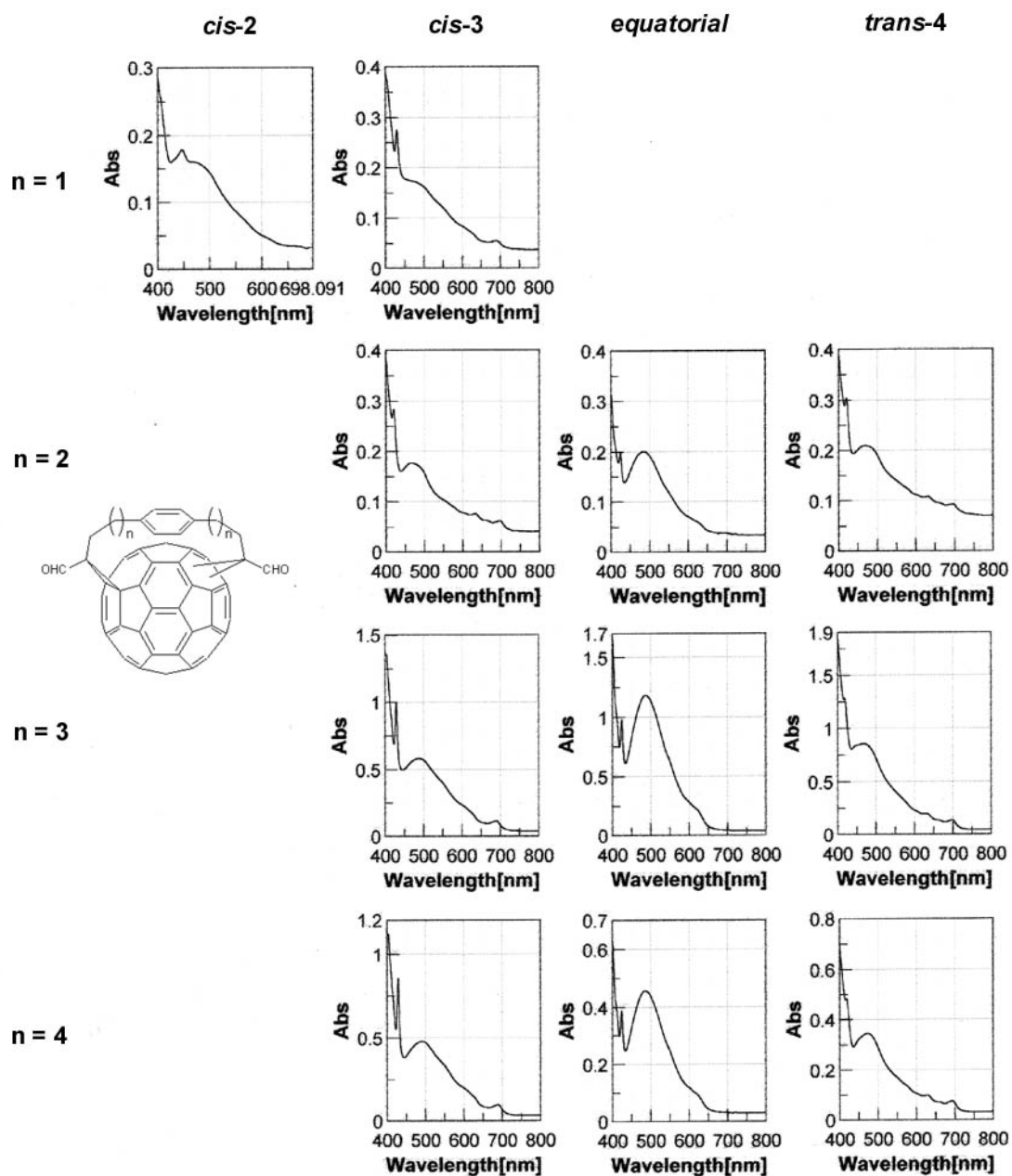
^1H NMR (**3e-1a-CHO**, CDCl_3) ^1H NMR (**3f-1a-CHO**, CDCl_3) ^1H NMR (**3g-1a-CHO**, CDCl_3)

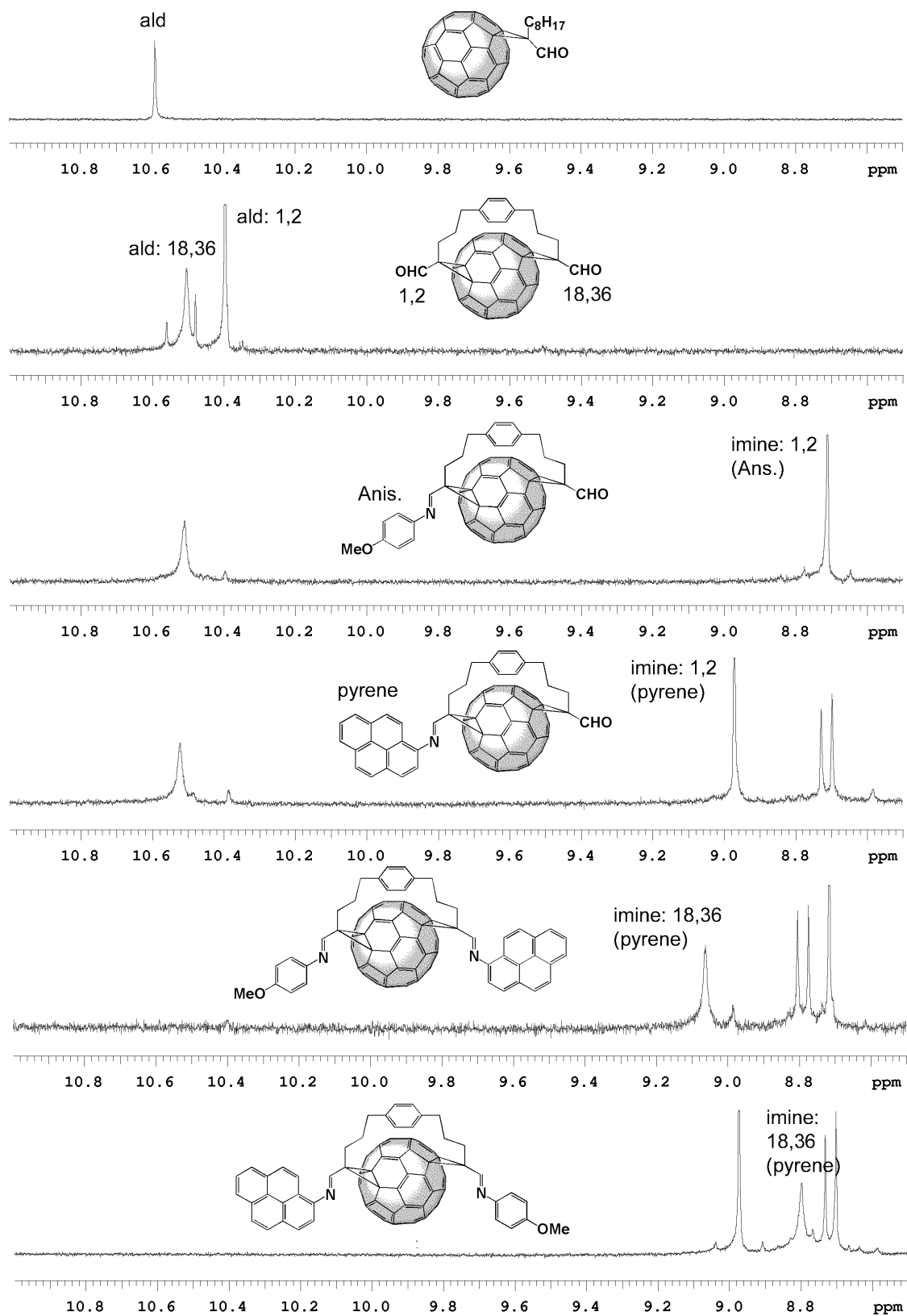
SI-2.4. ビスイミン体スペクトル (第4章)

 ^1H NMR (3c-1a-3e, CDCl_3) ^{13}C NMR (3c-1a-3e, CDCl_3) ^1H NMR (3e-1a-3c, CDCl_3) ^{13}C NMR (3e-1a-3c, CDCl_3)

SI-3. UV-Vis スペクトル

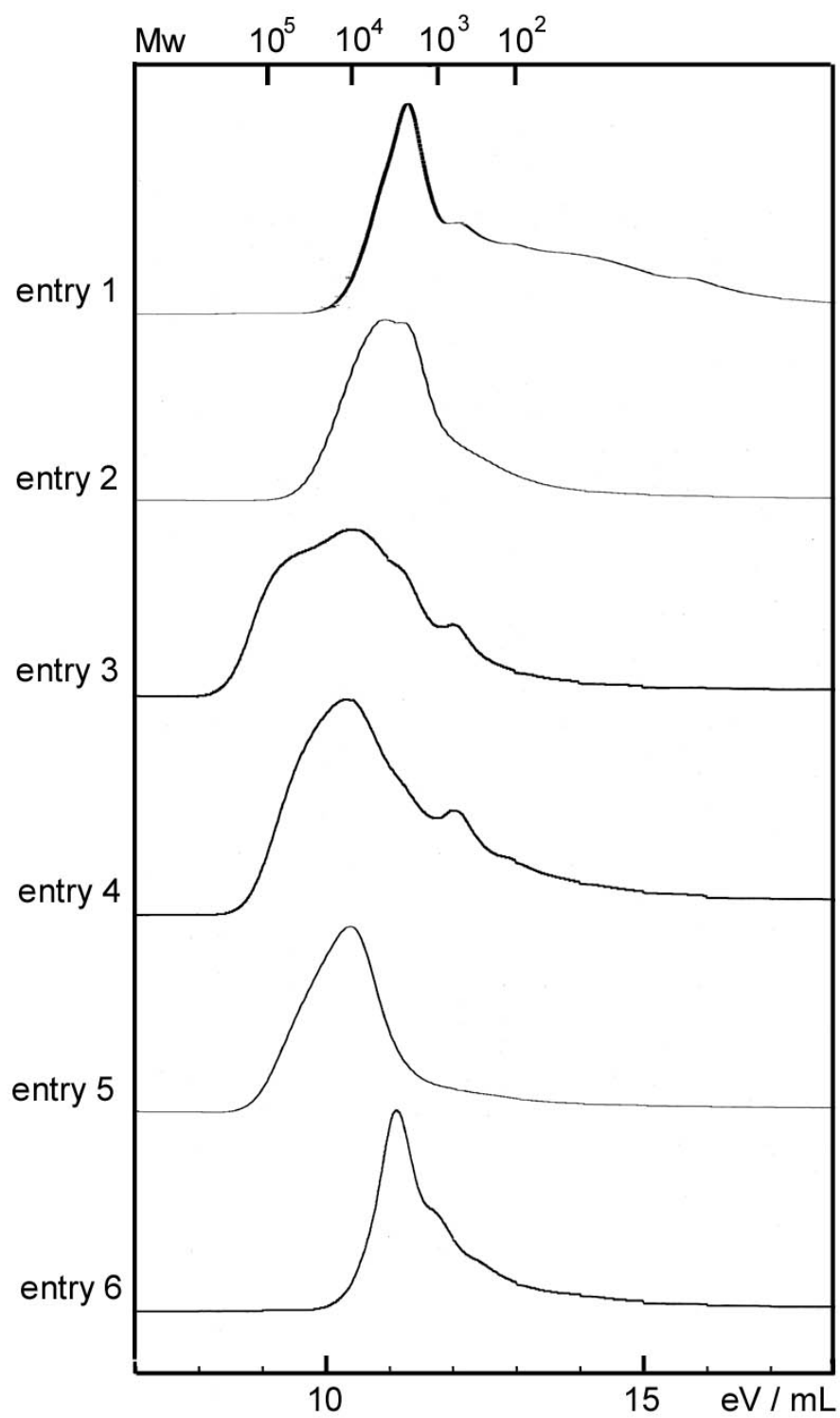
SI-3.1. tether 構造を持たないビス (ホルミルメタノ) C₆₀ **1a-1f**, CHCl₃ (第2章)

SI-3.2. tether 構造を持つビス (ホルミルメタノ) C_{60} , $CHCl_3$ 溶媒 (第 3-4 章)

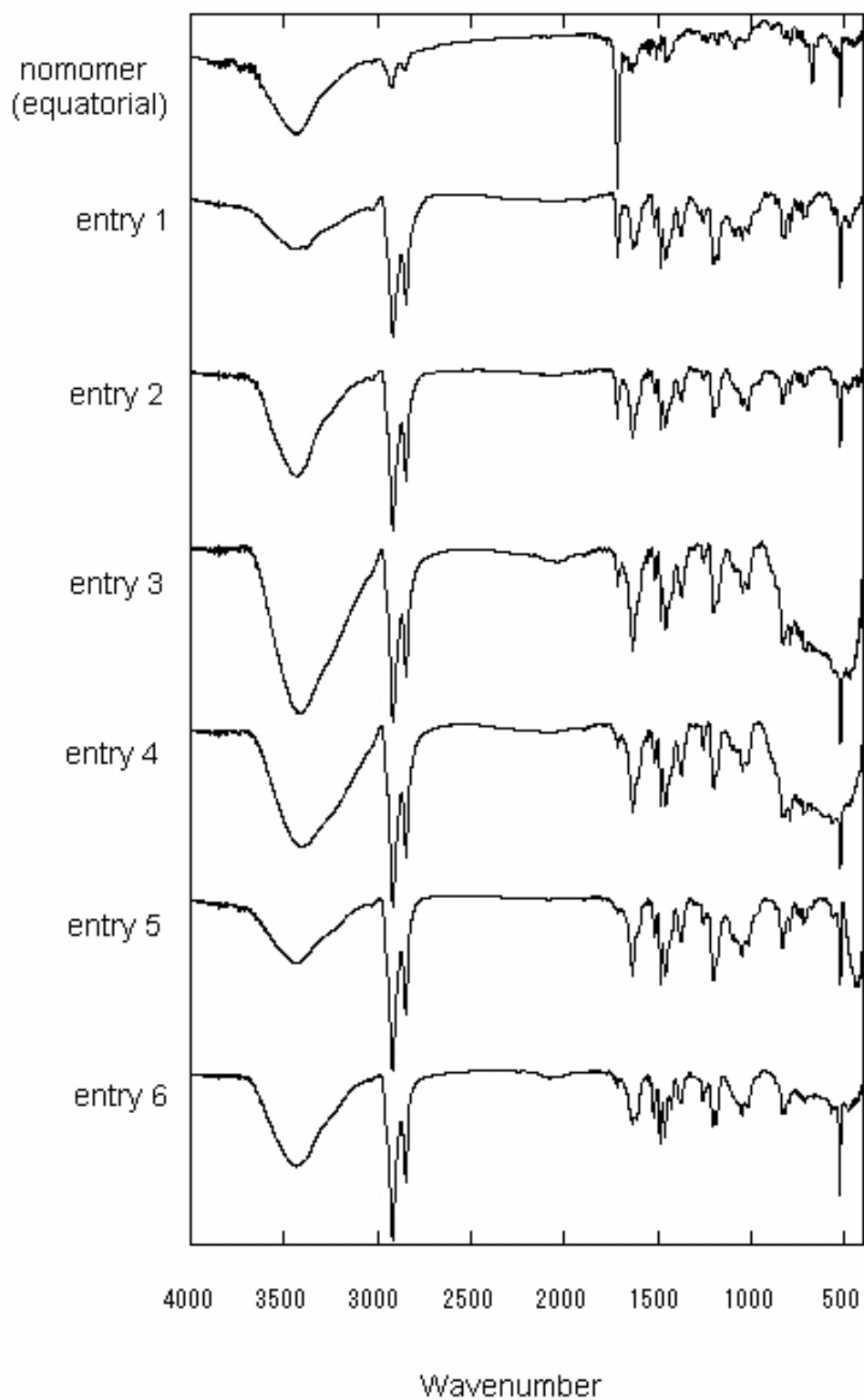
SI-4. ヘテロビスイミン化による ^1H NMR の変化 (第3章)

SI-5. ポリマーの分析 (第3章)

SI-5.1. GPC による分析



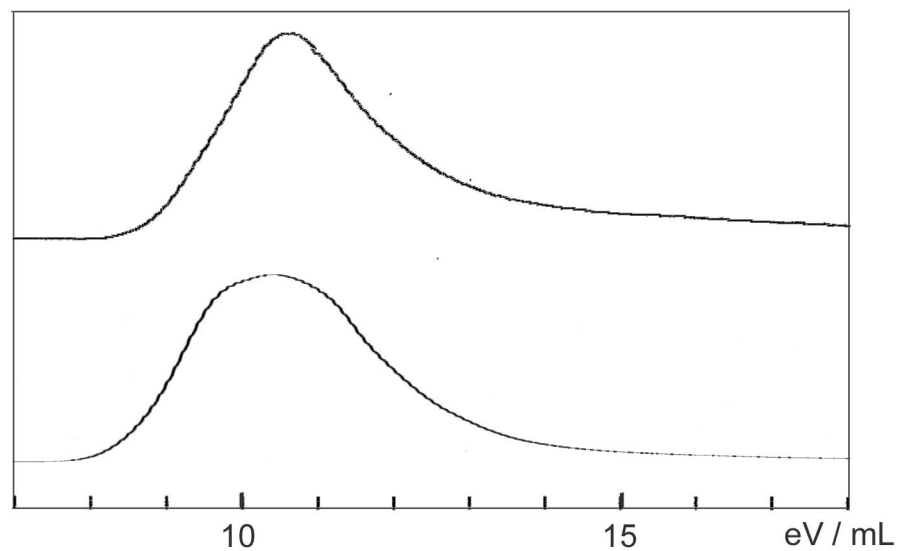
SI-5.2. IR スペクトル



SI-6. ポリマーの分析 (第5章)**SI-6.1. GPCによる分析**

(*o*-dichlorobenzene, Shodex 806L, 300 nm)

top: **[H-H]-6**; bottom: **[H-T]-6**

**SI-6.2. IR スペクトル**

(KBr), top: **[H-H]-6**; bottom: **[H-T]-6**

