平成 17 年 3 月　　日

氏名 多田智之

２１世紀ＣＯＥプログラム

拠点：大学院工学系研究科
応用化学専攻、化学システム工学専攻、
化学生命工学専攻、マテリアル工学専攻

“化学を基盤とするヒューマンマテリアル創成”

平成１６年度リサーチ・アシスタント報告書

ふりがな 氏　　名	ただ　ともゆき 多田　智之	生　年　月　日
所属機関名	東京大学　大学院工学系研究科　化学生命工学専攻	
所　在　地	東京都文京区本郷７－３－１工学部五号館	
申請時点での 学　　年	博士課程一年	
研究題目	[60]フラーレンの官能基化と化学変換	
指導教官の所属・氏名	東京大学　大学院工学系研究科　化学生命工学科 西郷　和彦教授	

氏　名 多田智之

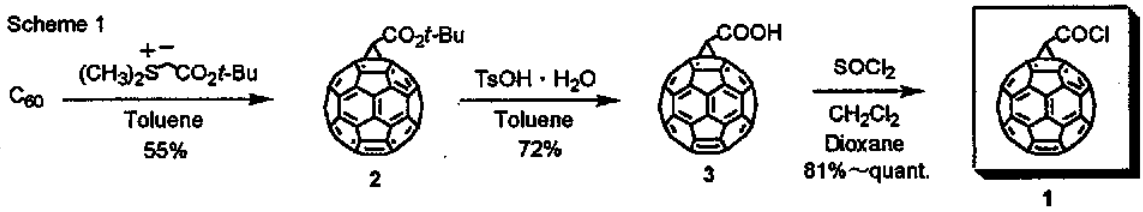
I　研究の成果　（1000字程度）

（図表も含めて分かりやすく記入のこと）

[60]フラーレン(C_{60})を材料として用いることを考えた場合、有機化学的な修飾は極めて重要である。官能基化 C_{60} の中でも、三員環化 C_{60}（メタノ C_{60}）は，C_{60} の全共役性をある程度維持できる官能基化 C_{60} であるため魅力的である。従って、新規なメタノ C_{60} の合成は、極めて重要な研究課題であると考えられるが、その合成には多くの制約が伴うため、現在のところ発展途上である。本研究では、シクロプロパン環上に導入した官能基を官能基変換する、有機合成化学特有の手法を用いることで、新規メタノ C_{60} 誘導体の合成を検討した。

まず、[60]フラーレノ酢酸 **3** の活性体である[60]フラーレノ酢酸クロリド **1** に着目し、その効率的な合成・単離法を検討したところ、ジクロロメタン/ジオキサン混合溶媒中で、**3** が速やかに **1** に変換可能であることを見い出した（Scheme 1）。

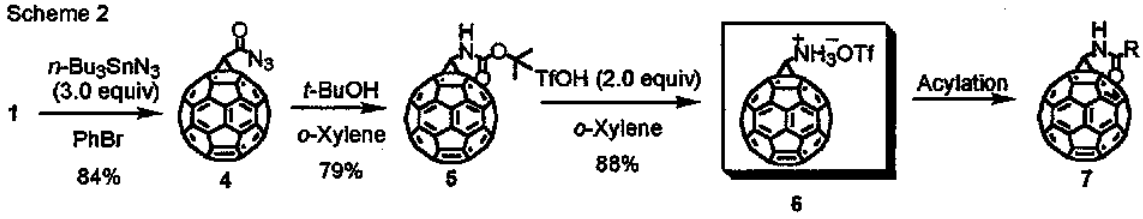
Scheme 1



得られた **1** の反応性を検討するため、アルコール及びアミンとの縮合反応を検討した。その結果、**1** とアルコールとの縮合反応は、ブロモベンゼンを溶媒とし、塩基として DMAP [4-(Dimethylamino)pyridine]を用いることで、一方、アミンとの縮合反応は、ピリジンを溶媒として用いることで、それぞれ対応する縮合体を高収率で与えた。更に、水酸基またはアミノ基を有する生理活性分子との縮合を試みたところ、期待した通り縮合体を収率良く得ることができた。このように、本反応は、様々な C_{60} 生体分子ハイブリッドを簡便且つ高収率で合成できることから、C_{60} の生理活性を検討する上で有用な手法になると考えられる。

次に、更なる新規誘導体の標的分子として、アミノ基を有する **6** に着目し、その合成法を検討した。その結果、**4** の転位反応を巧みに用いることで転位生成物 **5** を得、**5** を反応前駆体とすることでアミン **6** の合成に成功した。更に、**6** を用いた *N*−アシル体 **7** の合成法を開発した（Scheme 2）。従来法では、三員環炭素に窒素原子などのヘテロ原子を直接導入することは極めて難しいとされていたが、これらのメタノ C_{60} 誘導体は転位反応を用いることで合成可能であり、この手法が新規なメタノ C_{60} 合成に極めて有効であることを見い出した。

Scheme 2



氏　名 多田智之

Ⅱ（1）　学術雑誌等に発表した論文A（掲載を決定されたものを含む.）
共著の場合、申請者の役割を記載すること.
（著者、題名、掲載誌名、年月、巻号、頁を記入）

「[60]Fullerenoacetyl Chloride as a Versatile Precursor for Fullerene Derivatives : Efficient Ester Formation with Various Alcohols」

Hiroshi Ito, Tomoyuki Tada, Masafumi Sudo, Tetuo Hino, Tasuhiro Ishida, and Kazuhiko Saigo

Organic Letters, 2003, *5*, 2643-2646.

氏　名 多田智之

Ⅱ（2）学会において申請者が口頭発表もしくはポスター発表した論文
（共同研究者（全員の氏名）、題名、発表した学会名、場所、年月を記載）

「[60]フラーレノ酢酸クロリドの Curtius 転位反応を利用したアミノメタノ[60]フラーレン及びその類縁体の合成」
多田　智之、石田　康博、西郷　和彦
日本化学会第 84 春季年会、2004 年 3 月 26 日、関西学院大学

「Synthesis of [60]Fullerenomethylamine and Its Derivatives *via* the Curtius Rearrangement of [60]Fullerenoacetyl Chloride」
Tomoyuki Tada, Yasuhiro Ishida, and Kazuhiko Saigo
The 27th Fullerene-Nanotubes General Symposium、July 28-30、2004、The University of Tokyo

「[60]フラーレノ酢酸クロリドを利用した新規[60]フラーレン誘導体の効率的な合成」
多田　智之、石田　康博、須藤　真史、伊藤　宏、西郷　和彦
日本化学会第 85 春季年会、2005 年 3 月 27 日、神奈川大学（発表予定）