

平成 18 年 2 月 22 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17年度リサーチ・アシスタント報告書

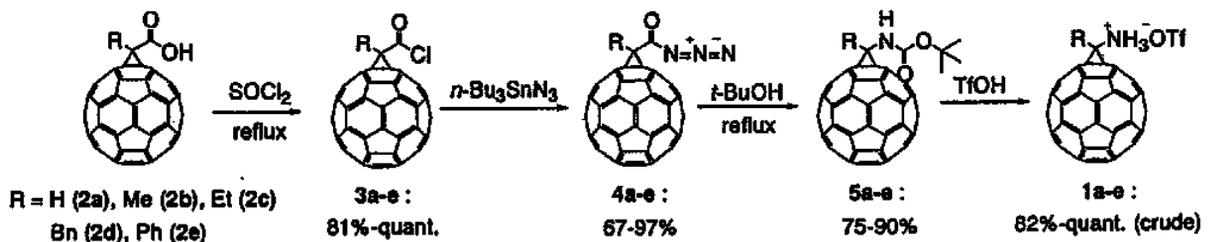
ふりがな 氏名	ただ ともゆき 多田 智之	生 年 月 日
所属機関名	東京大学大学院工学系研究科化学生命工学専攻	
所在地	東京都文京区本郷7-3-1	
申請時点での 学 年	博士課程二年	
研究題目	[60]フラレンの官能基化と化学変換	
指導教員の所属・氏名	東京大学大学院工学系研究科化学生命工学科 西郷 和彦 教授	

I 研究の成果 (1000 字程度)

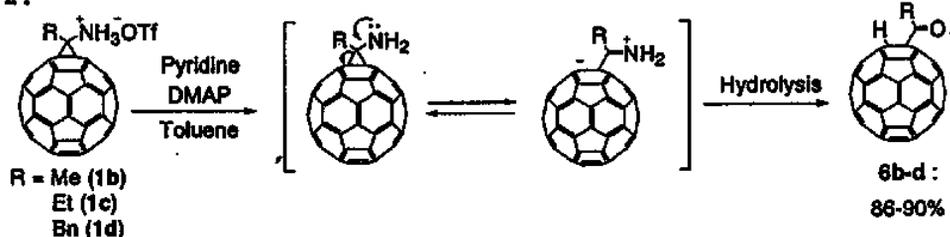
(図表も含めて分かりやすく記入のこと)

[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、シクロプロパン化 $C_{60}$  (メタノ $C_{60}$ )は、 $C_{60}$ の全共役性のある程度維持した官能基化 $C_{60}$ 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、合成可能な誘導体は大きく制限される。本研究では、メタノ $C_{60}$ の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という新たなアプローチを応用することで、新規メタノ $C_{60}$ 誘導体の合成を検討した。その結果、高反応性メタノ $C_{60}$ 誘導体である2,2-[60]フラーレノ酢酸クロリド3a及びアミノメタノ[60]フラーレン1aの効率的な合成法を確立し、これらが様々なメタノ $C_{60}$ 誘導体の有用な鍵中間体であることを明らかにした。すなわち、酸クロリド3aを用いた場合、水酸基またはアミノ基を有する生理活性分子と速やかに反応し、 $C_{60}$ -生体分子ハイブリッドを収率良く合成することができ、アミン1aを用いた場合、様々な酸クロリドとのアシル化反応が進行し、対応するアミドが合成可能であることを明らかにした。また、本合成法をシクロプロパン環の橋頭位に様々な置換基を有する酸クロリド3a-e及びアミン1a-eの合成に応用したところ、いずれも効率良く合成可能であり、本合成法の高い有用性を明らかにした (Scheme 1)。このように合成したアミン1a-eの反応性を詳細に検討した結果、シクロプロパン環の橋頭位にアルキル基を有するアミン1b-dを用いた場合に極めて興味深い反応が進行することを見出した。すなわち、アミン1b-dに塩基を作用させたところ、シクロプロパン環が開環したケトン6b-dがいずれも良好な収率で得られた (Scheme 2)。この反応は、 $C_{60}$ 特有の性質である強い電子吸引性及び高いアニオン安定化能により、効率良く進行したものと考えられる。

Scheme 1 :



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.

「The First Synthesis of a Methano[60]fullerene with an Electron-Donating Group at the Methano-Bridge Carbon: Synthesis and Reaction of Aminomethano[60]fullerene」

Tomoyuki Tada, Yasuhiro Ishida, and Kazuhiko Saigo

*Organic Letters*, 2005, 7, 5897-5900.

「Synthesis and Reactions of 2,2-[60]Fullerenoalkanoyl Chlorides」

Tomoyuki Tada, Yasuhiro Ishida, and Kazuhiko Saigo

*The Journal of Organic Chemistry*, 2006, 71, 1633-1639.

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]フラーレン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

「[60]フラーレンの官能基化と化学変換」

東京大学 COE (化学・材料系) 第二回 合同シンポジウム、2005 年 6 月 3 日・4 日、東京大学

「Synthesis and Reactions of Novel Methano[60]fullerenes」

3<sup>rd</sup> International Symposium on -Frontier of Nanochemistry and Nanomaterials-Center of Excellence for Human-Friendly Materials based on Chemistry, Oct. 3-4, 2005, The University of Tokyo

「Synthesis and Reactions of Novel Methano[60]fullerenes」

Tomoyuki Tada, Yasuhiro Ishida, and Kazuhiko Saigo

The 30<sup>th</sup> Fullerene-Nanotubes General Symposium, January 7-9, 2006, The University of Meijo

「2,2-[60]フラーレンアルカン酸クロリドの合成と反応：シクロプロパン環橋頭位炭素上での官能基変換」

多田 智之、石田 康博、西郷 和彦

日本化学会第 86 春季年会、2006 年 3 月 28 日、日本大学 (発表予定)

「Synthesis and Reactions of Aminomethano[60]fullerenes」

Tomoyuki Tada, Yasuhiro Ishida, and Kazuhiko Saigo

The 8<sup>th</sup> International Symposium on Organic Reactions, April 23-26, 2006, Kobe (発表予定)