

N-2

フラーレンおよびその誘導体を増感剤とする光酸化反応に関する研究

Study on the photosensitized oxidation using C₆₀ fullerene and its derivatives○上村拓¹, 早川麻美子², 青山忠², 大内秋比古²*Taku Kamimura¹, Mamiko Hayakawa², Tadashi Aoyama², Akihiko Ouchi²

Abstract: To increase the efficiency of photo ene reaction of 2 with ¹O₂, C₆₀ and its derivatives 1 were used as sensitizers. Conversion of 2 and the yield of expected product 3 will be determined by GC and HPLC analyses after converting 3 to 4. Alcohol 4 was prepared as a standard material in 14% yield.

1. 緒言

フラーレンの機能・用途は既に多くのものが報告されているが、その中にフラーレンを増感剤として一重項酸素を発生し、これを用いた光酸化反応が Foote らにより報告されている^[1]。この増感反応は C₆₀ フラーレンに光照射を行い、それにより励起一重項状態となった C₆₀ が項間交差 (ISC) により三重項状態となりその三重項エネルギーが基底状態 (三重項状態) の酸素 (³O₂) に移動し、活性な一重項酸素 (¹O₂) が発生して起こる反応である (Figure 1)。上記の光増感反応には各種無機担体に C₆₀ フラーレンを増感剤として担持させたものも報告されている^[2]。

一重項酸素を利用した光反応としてはエン反応がよく知られているが、従来の光増感剤としては methylene blue, thionine, rose bengal, benzophenone, tetraphenylporphyrin 等がよく用いられてきた。しかしこれらの増感剤の三重項状態は決まっており、そのエネルギーレベルを変えることはできない。C₆₀ フラーレンも一重項酸素の増感剤として用いられてきたが (例えば Scheme 1)^[3]、容易に合成できる誘導体である 1,2-(N-arylaziridino)-[60]fullerene (1) (Scheme 2) は Ar 基を変えるだけで三重項エネルギーレベルを制御することができ、通常の三重項状態と分子内電荷分離型三重項状態の切り替えもできることが報告されている^[4]。

本研究では Scheme 3 に示す反応について C₆₀ と各種 1 を用いて光酸化反応を行い、増感剤の違いによる反応効率への影響について検討した。

2. 実験

光エン反応により生成する過酸化化物 3 は不安定なため、反応の収率は 3 を還元した 2,3-dimethyl-3-buten-2-ol (4) のガスクロマトグラフィー (GC) により定量することとし、標準物質として使用する 4 の合成をメタクリル酸メチルを原料とした Grignard 反応により行った (Scheme 4)。

反応後、粗生成物を 2 回の減圧蒸留で精製し透明油状の 4 を 1.483 g (14%, 14.806 mmol) 得た。

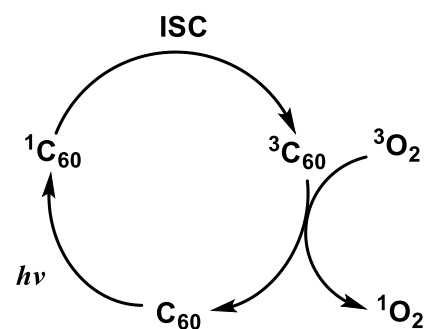
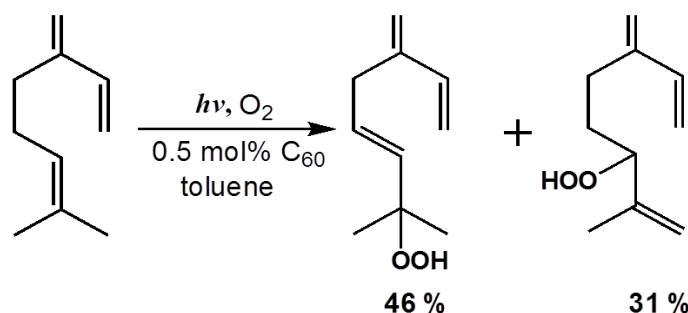
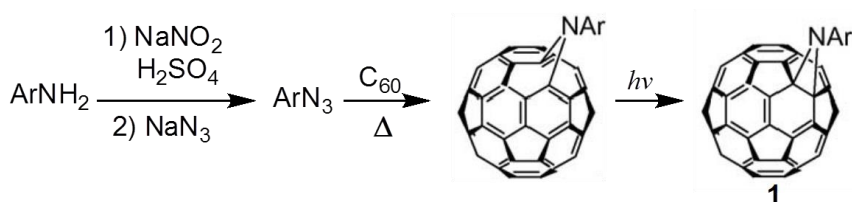


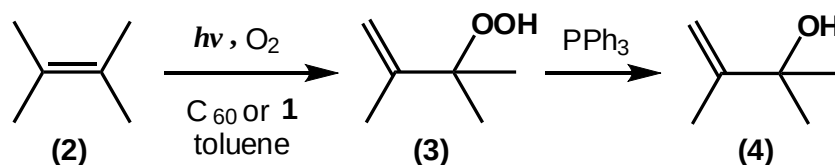
Figure 1. Photosensitized generation of singlet oxygen using C₆₀



Scheme 1. Ene reaction using C₆₀ as a photosensitizer



Scheme 2. Synthesis of 1



Scheme 3. Ene reaction of 2 using photosensitizer

1 : 日大理工・院(前)・応化、CST, Nihon-U. 2 : 日大理工・教員・応化、CST, Nihon-U.

3. 結果・考察

標準物質 **4** の合成ではその収率が低かったが、収率低下の要因として減圧蒸留の際に高粘度・高沸点の残渣が多く残ったためと考えられる。分液抽出後の粗生成物では原料のメタクリル酸メチルは残存しておらず、大部分が **4** であることを $^1\text{H-NMR}$ 測定にて確認した。また残渣の $^1\text{H-NMR}$ 測定を行ったところアルキル基由来($\delta = 1\sim 2$ ppm 付近)と思われるピークが多く検出され、蒸留時の加熱により **4** が縮重合して生成したと考えられるエーテルの α 水素に由来するピーク($\delta = 3.6$ ppm)も検出されたため、残渣は **4** がポリマー化したものと推定した。

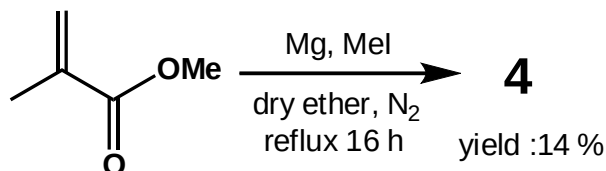
精製した **4** について、 $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, IR, GCMS 測定によりその構造を確認した。GCMS 測定においてはイオン化電圧(25 eV)とエミッション電流(70 μA)を低く設定することで **4** の生成が確認できた(Figure 2)。

4. 結言

2 の光エン反応の生成物 **4** を標準物質として 14%の収率で合成した。今後は反応後の **2** と **4** の定量を行うために GC 分析における相対感度を確定し、併せて反応後の C_{60} の回収率を求めるために HPLC 分析における相対感度を確定する。その後 C_{60} を増感剤とした **2** の光エン反応を行い、照射波長・照射時間・等量数・溶媒について最適反応条件を確定する。続いて各種 **1** を用いる光エン反応を行い、増感剤の構造の違いによる光エン反応の反応効率について検討する。

5. 参考文献

- [1] Albogast, J. W.; Darmanyan, A. P.; Foote, C. S.; Rubin, Y.; Diederich, F. N.; Alvarez, M. M.; Anz, S. J.; Whetten, R. L.: "Photophysical Properties of C_{60} ", *J. Phys. Chem.*, No.95, Vol.1, pp11-12, 1991.
- [2] Hino, T.; Anzai, T.; Kuramoto, N.: "Visible-light induced solvent-free photooxygenations of organic substrates by using [60]fullerene-linked silica gels as heterogeneous catalysts and as solid-phase reaction field", *Tetrahedron Lett.*, No.47, Vol.9, pp1429-1432, 2006.
- [3] Tokuyama, H.; Nakamura, E.: "Synthetic Chemistry with Fullerenes. Photooxygenation of olefins", *J. Org. Chem.*, No.59, Vol.9, pp1135-1138, 1994.
- [4] (a) Ouchi, A.; Hatsuda, R.; Awen, B. Z. S.; Ogura, R.; Ishii, T.; Araki, Y.; Ito, O.: "Large Substituent Effect on the Photochemical Rearrangement of 1,6-(*N*-Aryl)aza-[60]fulleroids to 1,2-(*N*-Arylaziridino)-[60]fullerenes", *J. Am. Chem. Soc.*, No.124, Vol.45, pp13364-13365, 2002. (b) Ouchi, A.; Awen, B. Z. S.; Hatsuda, R.; Ogura, R.; Ishii, T.; Araki, Y.; Ito, O.: "Remote Control on the Photochemical Rearrangement of 1,6-(*N*-Aryl)aza-[60]fulleroids to 1,2-(*N*-Arylaziridino)-[60]fullerenes by *N*-Substituted Aryl Groups", *J. Phys. Chem. A*, No.108, Vol.44, pp9584-9592, 2004. (c) Yamauchi, S.; Iwasaki, Y.; Ohba, Y.; Awen, B. Z. S.; Ouchi, A.: "Direct evidence of complete charge separation in the excited triplet state of 1,2-(*N*-arylaziridino)-[60] fullerenes by means of time-resolved electron paramagnetic resonance", *Chem. Phys. Lett.*, No.411, Vol.1-3, pp203-206, 2005. (d) Ouchi, A.; Awen, B. Z. S.; Luo, H.; Araki, Y.; Ito, O.: "Drastic change in the rate of photochemical rearrangement of 1,6-(*N*-phenyl)aza-[60]fulleroids by switching the excited states through simple methyl substitution on the phenyl group", *Tetrahedron Lett.*, No.46, Vol.39, pp6713-6716, 2005. (e) Ouchi, A.; Awen, B. Z. S.; Luo, H.; Araki, Y.; Ito, O.: "Controlling electronic states and photochemical reactivities of C_{60} by chemical functionalization : *ortho*-substituent effect of 1,6-*N*-(phenyl)aza-[60]fulleroids and 1,2-(*N*-phenyl)aziridino-[60]fullerenes", *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, No.182, Vol.3, pp238-244, 2006.



Scheme 4. Synthesis of **4**

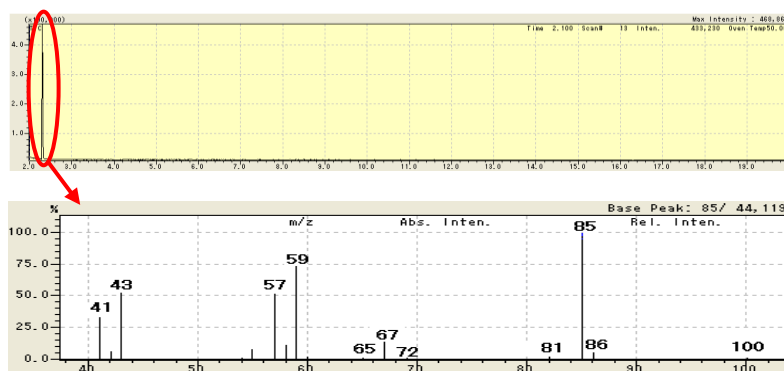


Figure 2. GCMS spectrum of **4**