

氏 名	リー 李	ヤン 洋	ス 洙
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)		
学 位 記 番 号	工 博 第 2528 号		
学位授与の日付	平成 17 年 3 月 23 日		
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当		
研究科・専攻	工 学 研 究 科 物 質 エ ネ ル ギ ー 化 学 専 攻		
学位論文題目	Studies on Synthesis, Properties, and Reactions of Alkylated Fullerene Cations (アルキル化フラレンカチオンの合成、性質および反応に関する研究)		
論文調査委員	(主 査) 教 授 小 松 紘 一	教 授 光 藤 武 明	教 授 大 江 浩 一

論 文 内 容 の 要 旨

フラレンは炭素のみからなる球状分子であり、低い LUMO をもつために電気陰性的性質が強い。このため、フラレンの安定アニオン種については過去の多くの研究によりその物性、反応性が明らかにされている。これに対してフラレン骨格上に陽電荷をもつカチオン種は、理論的に極めて不安定であると予測されており、中でもアルキル基が結合したフラレンカチオンの発生については報告例がなかった。本論文は、フラレン C_{60} および C_{70} にアルキル基が結合したカチオンを安定化学種として発生させ、その物性、反応性を詳細に検討したもので、序論および7章からなっている。

序論では、研究の背景とその目的、および本論文の概要が述べられている。

第1章では、各種クロロアルカン (RCI) 溶媒中において C_{60} を $AlCl_3$ で処理することにより、クロロアルキル付加体 $RC_{60}Cl$ を合成している。またこの付加体が容易に加水分解を受けることを見出し、これによりフラレノール $RC_{60}OH$ を良好な収率で得ている。スペクトル分析の結果、どちらの反応においても1,4-付加体のみが位置選択的に生成することを明らかにしている。

第2章では、前章で合成したフラレノールを超強酸であるトリフルオロメタンスルホン酸中でイオン化させることによりアルキル化 C_{60} カチオンを長寿命イオン種として発生させ、その NMR および電子スペクトルの観測に成功している。一方、このカチオンは塩化物 $RC_{60}Cl$ から $SbCl_5$ により Cl^- を引き抜くことにより、有機溶媒中で強酸を用いずに発生することも可能であることを明らかにしている。

第3章では、アルキル化 C_{60} カチオンの熱力学安定性を精密評価するために、その加水分解平衡定数を各種混合比率の H_2SO_4 - $TsOH$ 溶媒中で決定するとともに、塩化物 $RC_{60}Cl$ の S_N1 反応の速度測定から活性化自由エネルギーを決定している。この結果、アルキル化 C_{60} カチオンが t -ブチルカチオンと同程度の熱力学的安定性をもつことを明らかにしている。

第4章では、アルキル化 C_{60} カチオンを反応中間体とする様々な官能基変換について述べている。すなわち、塩化物 $RC_{60}Cl$ がソルボリシス条件下で求核性溶媒 (NuH) により置換反応を受け $RC_{60}Nu$ を与えること、またこの反応が銀イオンおよびルイス酸によって著しく促進されることを見出している。さらにこの結果を固体表面反応へ適用し、水酸基で覆われたシリカと $RC_{60}Cl$ との反応によりシリカ表面にフラレンの単分子膜を作製することに成功している。

第5章では、Friedel-Crafts 条件における C_{70} のアルキル化により付加体 $RC_{70}Cl$ を位置選択的に合成し、これを加水分解することによりフラレノール $RC_{70}OH$ を得ている。このフラレノールを強酸中でイオン化させることによりアルキル化 C_{70} カチオンを発生させ、その構造をスペクトルデータと DFT 計算の結果に基づいて決定している。さらにその安定性をソルボリシス活性化自由エネルギーの測定により評価し、このカチオンがアルキル化 C_{60} カチオンとほぼ等しい熱力学的安定性をもつことを明らかにしている。

第6章では、クリスタルバイオレットラジカル ($CV^\bullet$) から C_{60} への一電子移動が定量的に起こることを見出している。これにより、クリスタルバイオレットカチオンと C_{60} ラジカルアニオンからなる塩 ($CV^+C_{60}^{\bullet-}$) を固体として単離するこ

とに成功し、その構造を ESR スペクトルと電子スペクトルにより明らかにしている。

第 7 章では、強い電子供与体である 1,8-ビス（ジメチルアミノ）ナフタレンと RC_{60}Cl の反応を検討し、室温で 3 分以内という極めて迅速な反応により C_{60} 骨格炭素に 1,8-ビス（ジメチルアミノ）ナフタレンが結合したプッシュ・プル型付加体が生成することを見出している。その機構を生成物分析、速度測定、酸化還元電位により検討し、電子移動により開始されるラジカル機構（ $\text{S}_{\text{RN}}1$ ）で反応が進行することを明らかにしている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、アルキル基が結合したフラーレンのカチオン種を合成し、その構造と物性をスペクトル的に明らかにするとともに、これに関連して開発したいくつかの変換反応を用いて新規 C_{60} および C_{70} 誘導体を合成した結果をまとめたものであり、得られた主な成果は次の通りである。

1. クロロアルカン溶媒中、 C_{60} および C_{70} を AlCl_3 で処理することにより、フラーレン骨格にアルキル基と塩素原子が位置選択的に付加した誘導体を良好な収率で合成することに成功した。これにより、従来困難であるとされてきたフラーレンに対する求電子付加反応が、 C_{60} および C_{70} の官能基化に有効であることを実証した。
2. C_{60} に水酸基が直接結合したアルキル化フラーノールを強酸中でイオン化させることによりアルキル化フラーレンカチオンを発生させ、NMR および電子スペクトルにより直接観測するとともに、その塩を固体として単離することに成功した。
3. アルキル化フラーレンカチオンを中間体として経由する反応により、フラーレン骨格をもつエーテルおよび芳香族化合物を合成する方法を開発した。この手法を用いて、シリカ表面にフラーレンを結合させ単分子膜を作ることに成功した。
4. C_{60} とクリスタルバイオレットラジカルとの間の一電子移動反応により、 C_{60} ラジカルアニオンとクリスタルバイオレットカチオンから成る塩を合成することに成功し、その電子的構造を ESR および電子スペクトルにより明らかにした。
5. アルキル C_{60} 塩化物と 1,8-ビス（ジメチルアミノ）ナフタレンから迅速に結合体が生成することを見出し、反応速度および酸化還元電位の解析から、この反応が一電子移動により開始される $\text{S}_{\text{RN}}1$ 型ラジカル機構で進行することを明らかにした。

以上、本論文はフラーレンカチオンを合成しその性質を明らかにするとともに、今後のフラーレン系化合物の分子設計指針となるいくつかの新しい知見を含むもので、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成17年2月18日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。