

|           |                                                                                                                     |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 氏 名       | 藤 原 考 一                                                                                                             |
| 学位(専攻分野)  | 博 士 (工 学)                                                                                                           |
| 学 位 記 番 号 | 工 博 第 2125 号                                                                                                        |
| 学位授与の日付   | 平 成 14 年 3 月 25 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    | Synthesis of Fullerene Derivatives with Novel Structures by the Solid-State Reaction<br>(新規構造をもつフラーレン誘導体の固体反応による合成) |
| 論文調査委員    | (主 査)<br>教 授 小 松 紘 一      教 授 玉 尾 皓 平      教 授 光 藤 武 明                                                              |

### 論 文 内 容 の 要 旨

炭素原子のみからなる球状分子であるフラーレンは、その表面上に平面ではなくピラミッド化した  $sp^2$  炭素をもち、低いエネルギー準位に LUMO (最低空軌道) をもつ電気陰性度の高い分子であり、それに基づく独特の物理的および化学的特性を有している。その応用面での可能性を探るためには、有機化学的な構造修飾を行ない、新たな物性を付与することが重要である。一方、無溶媒条件下での有機反応は、省資源化に役立つのみならず、溶媒和を受けず活性化された反応剤が直接反応に関与し得る点で、溶解度の低いフラーレンの反応に適している。本論文は、メカノケミストリーの手法である「高速振動粉碎法」を用いた無溶媒固体反応のフラーレン化学への応用を目的として、フラーレン二量体、三量体に代表される各種の新規構造をもつフラーレン誘導体の合成について検討したもので、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、フラーレン  $C_{60}$  に対するリチウムアセチリドの求核付加反応を用いて  $C_{60}$  のプロパルギルアルコール誘導体を合成し、さらにその水酸基を各種の極性官能基に変換して、得られた新規  $C_{60}$  誘導体の溶解特性について検討している。その結果、例えばカルボキシル基をもつ  $C_{60}$  は、メタノール、DMSO などの極性溶媒、さらに弱アルカリ水溶液にも可溶となることを明らかにしている。

第2章では、フラーレンと水溶性ホスト分子との錯体形成に対する固体反応の応用について述べている。 $C_{60}$  と  $\gamma$ -シクロデキストリン ( $\gamma$ -CD) を高速振動粉碎することにより、 $\gamma$ -CD と  $C_{60}$  との 2:1 錯体が生成し、従来の溶液反応での錯体化 ( $110^\circ\text{C}$ , 24時間) に比べて、はるかに短時間 (10分間) で、10倍以上高濃度の  $C_{60}$  の水溶液を得ている。またこの手法により各種  $C_{60}$  誘導体および  $C_{70}$  についても水溶化が可能であることも明らかにしている。

第3章では、固体反応を用いるフラーレン三量体の合成について述べている。 $C_{60}$  を 4-アミノピリジンと共に高速振動粉碎すると、二量体に加え、この条件において初めて三量体  $C_{180}$  が生成することを見出している。この三量体の各種位置異性体について分離を行い、理論計算と走査型トンネル顕微鏡 (STM) を用いることにより、これらが折れ曲がり構造を持つ3種の異性体と、環状構造をもつ異性体であることを明らかにしている。

第4章では、 $C_{60}$  と  $C_{70}$  を 4-アミノピリジンと共に高速振動粉碎することにより、新しい交叉型二量体  $C_{130}$  を合成することに成功している。各種スペクトルにより、この  $C_{130}$  は、 $C_{70}$  骨格の最も曲率の高い 1,2-位に  $C_{60}$  骨格が [2+2] 型で結合した構造をもつことを明らかにしている。

第5章では、固体反応を用いるケイ素原子で架橋された新規  $C_{60}$  二量体の合成について述べている。すなわち  $C_{60}$  とジクロロジフェニルシランおよび金属リチウムを高速振動粉碎することにより、ケイ素架橋と単結合によって2個の  $C_{60}$  骨格が結ばれた新規フラーレン二量体  $C_{120}\text{SiPh}_2$  を合成することに成功している。

第6章では、固体反応でのみ得られる  $C_{60}$  の [2+2] 型二量体  $C_{120}$  に対するシクロプロパン化について述べている。 $C_{120}$  に  $\text{BrCH}(\text{CO}_2\text{Et})_2$  と DBU を反応させ、異なる位置でシクロプロパン化された5種の位置異性体を単離同定した。さ

らに  $^3\text{He}$  を一方の  $\text{C}_{60}$  骨格に内包した  $\text{C}_{120}$  を固体反応により初めて合成して、これを同様に反応させ、 $^3\text{HeNMR}$  測定を行うことにより、理論計算の結果も併せ、2 個の  $\text{C}_{60}$  骨格間に明確な磁氣的相互作用が存在することを見出している。

第 7 章では、フラーレン二量体  $\text{C}_{120}$  に対して 9,10-ジメチルアントラセン共存下、反応条件を制御することによって高対称十付加体を初めて合成し、X 線結晶構造解析に成功している。また、光照射によりこれを  $\text{C}_{60}$  の五付加体へ変換した後、異なる付加基をもつ  $\text{C}_{60}$  六付加体を高収率で得ることに成功している。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、球状の炭素分子フラーレンについて、メカノケミカルな手法である高速振動粉碎法を用いる固体反応によって、各種の新規構造をもつ誘導体を合成し、その性質を明らかにしたものであり、得られた主な成果は次の通りである。

1. フラーレン  $\text{C}_{60}$  に対するリチウムアセチドの求核付加反応を用いて  $\text{C}_{60}$  をプロパルギルアルコール誘導体へと変換し、さらに極性官能基を導入することによって、水溶性をもつ新規  $\text{C}_{60}$  誘導体の合成に成功した。
2. 高速振動粉碎法を  $\text{C}_{60}$ 、 $\text{C}_{70}$ 、および  $\text{C}_{60}$  誘導体と水溶性ホスト分子との錯体形成に応用し、効率的に高濃度の水溶液が得られることを見出した。
3. 高速振動粉碎法を用いる固体反応によって、アミン系の触媒を利用することにより、 $\text{C}_{60}$  から新規フラーレン三量体  $\text{C}_{180}$  を、また  $\text{C}_{60}$  と  $\text{C}_{70}$  から交叉二量体  $\text{C}_{130}$  を合成することに初めて成功し、それらの構造を STM 観測およびスペクトル法により明らかにした。
4. 高速振動粉碎法を用いる固体反応によって、ケイ素架橋と単結合で 2 個の  $\text{C}_{60}$  骨格が結ばれた新しいフラーレン二量体  $\text{C}_{120}\text{SiPh}_2$  の合成に成功し、 $\text{C}_{60}$  骨格間の電子的相互作用の存在について電気化学的手法により明らかにした。
5.  $^3\text{He}$  を内包したフラーレン二量体  $\text{C}_{120}$  を固体反応により合成し、シクロプロパン化反応による構造修飾を初めて行った。また各構造異性体の  $^3\text{HeNMR}$  測定の結果から、2 個の  $\text{C}_{60}$  骨格間の磁氣的相互作用の存在を実証した。さらに鑄型反応を用い、反応条件の精密な制御によって、二量体  $\text{C}_{120}$  の高対称な十付加体の合成に初めて成功し、X 線結晶構造解析によってその構造の詳細を明らかにした。

以上、本論文は新規構造をもつフラーレン誘導体の合成に対する固体反応の有用性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、實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14年1月25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。