

氏 名	たなかとおる 田 中 徹
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	論 工 博 第 3487 号
学位授与の日付	平 成 12 年 1 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	Studies on Synthesis and Properties of Novel Hydrocarbons Containing Fullerene Frameworks フラーレン骨格をもつ新規炭化水素の合成と性質に関する研究

論文調査委員 (主 査) 教 授 小 松 紘 一 教 授 竹 内 賢 一 教 授 西 本 清 一

論 文 内 容 の 要 旨

炭素のみからなる球状分子フラーレン類のなかでも、切頭正二十面体という高い対称性をもつ C_{60} 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) をもつという特徴を有し電気陰性度の高い分子である。これを反映して C_{60} 骨格をもつ陰イオンは高い熱力学的安定性をもつ。また、複数個の C_{60} 骨格をもつ分子は、パールネックレス型 C_{60} ポリマーの部分構造として、その性質に興味をもたれる。本論文はこのような C_{60} の特徴を活かした新しいフラーレン系炭化水素の合成を行ない、その性質を明らかにしたもので序論および 6 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、 t -ブチル基をもつ C_{60} 陰イオンと二置換トロピリウム陽イオンとの反応を行ない、高収率かつ位置選択的に 1, 4-ジアルキル C_{60} 誘導体の合成できることを述べている。これは多数の反応点をもつ C_{60} 誘導体への有機基導入において、有機基の数と位置を制御する手法として意義深い。一般に炭化水素化合物は典型的な無極性分子と考えられている。しかしこの C_{60} 誘導体の炭素-炭素結合は大きく分極しており、極性溶媒中では t -ブチル C_{60} 陰イオンとトロピリウム陽イオンにイオン解離することを見いだしている。

第 2 章では、 t -ブチル C_{60} 陰イオンとシクロプロピル基をもつシクロプロベニリウム陽イオンとの反応による位置選択的な 1, 4-ジアルキル C_{60} 誘導体の合成について述べている。この C_{60} 誘導体も極性溶媒中では容易にイオン解離を起こし、その解離の自由エネルギーの検討結果から、極性溶媒分子の陽イオンに対する特異的な溶媒和がこのイオン解離に大きな役割を果たしていることを明らかにしている。

第 3 章では、上述の陽イオンより熱力学的な安定性が高く、また嵩高い置換基をもつトリグアイアズレニルシクロプロベニリウム陽イオンと t -ブチル C_{60} 陰イオンとを組み合わせることによって、フラーレン骨格をもち炭化水素のみから構成されるイオン結晶の初めての合成に成功している。これがイオン結合をもつ塩であることは、核磁気共鳴、可視-近赤外および赤外スペクトルに加えて、溶液の誘電率の測定により実証している。

第 4 章では、メカノケミストリーの一つ、高速振動粉碎法による固体反応を用いる C_{60} の二量化反応について詳細な検討を行なっている。その結果、この反応は極めて微量のシアン化カリウムまたはアルカリ金属などの還元力の強い金属の触媒作用によって進行すること、反応には一電子移動により生じる C_{60} のラジカルアニオン種が中間体となり、 C_{60} と生成物である二量体 C_{120} とが平衡状態にあること、などを明らかにしている。

第 5 章では、溶液中にて発生させた C_{60} ラジカルアニオンのプロトン化とラジカルカップリングによって、 HC_{60} ユニットが単結合で結ばれた二量体 $C_{120}H_2$ を合成し、さらにジリチオアセチレンと C_{60} との反応により HC_{60} ユニットがアセチレン結合で結ばれた二量体 $C_{122}H_2$ の合成も行なっている。二量体 $C_{120}H_2$ から脱プロトン化すると、生じるジアニオン種 C_{120}^{2-} は陰電荷をもつ C_{60} 骨格間のクーロン反発のために直ちに C_{60} ラジカルアニオンへと解離するが、一方、二量体 $C_{122}H_2$ からの脱プロトンでは安定なジアニオン種 C_{122}^{2-} が生成することを確認している。

第6章では、高速振動粉碎法による固体反応の新しい応用面として、 C_{60} と各種のアルキルおよびアリールブロミドをアルカリ金属存在下で反応させ、30分の反応時間で C_{60} の誘導体化が起こることを明らかにしている。さらに1-アダマンチルブロミドとアルカリ金属との固体反応ではアルキル基の二量化が起こることを見だし、この手法の一般化に関する知見を得ている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、球状の炭素分子であるフラーレン C_{60} の骨格をもつ各種の新規炭化水素を合成し、その性質を物理有機化学的な観点から明らかに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. *t*-ブチル基をもつ C_{60} 陰イオンと二置換トロピリウムイオンおよび三置換シクロプロペニリウムイオンとの反応により、高収率かつ高選択的に1,4-ジアルキル C_{60} 誘導体が得られること、またこの化合物は極性溶媒中で容易に炭素-炭素結合のイオン解離を起す特異な炭化水素であることを見いだした。

2. *t*-ブチル C_{60} 陰イオンに対して、高い熱力学的安定性と嵩高い置換基をもつトリグアイアズレニルシクロプロペニリウムイオンを反応させることにより、フラーレン骨格をもち炭化水素のみからなるイオン結晶の合成に初めて成功した。

3. 高速振動粉碎法による固体反応を用いる C_{60} の二量化反応について、 C_{60} に対する一電子移動を経て C_{60} と二量体 C_{120} との間に平衡の成立する反応機構を明らかにした。

4. 溶液中において発生させた C_{60} ラジカルアニオンのプロトン化とラジカルカップリングによって、新しい二量体 $C_{120}H_2$ を合成し、さらにジリチオアセチレンと C_{60} との反応によってアセチレン結合をもつ二量体 $C_{122}H_2$ の合成を行なった。またこれらの脱プロトン挙動について検討し、安定な2価炭素陰イオン種 C_{122}^{2-} の発生とスペクトルの観測に成功した。

5. 高速振動粉碎法による固体反応を用い、 C_{60} と各種の有機臭化物をアルカリ金属存在下で反応させ、短時間で C_{60} の誘導体化が可能であることを見いだした。

以上、本論文はフラーレン骨格をもつ新規炭化水素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、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11年12月17日、論文内容とそれに関連した試問を行なった結果、合格と認めた。