

Title	Development of Novel Synthetic Methods and Reaction Media for Selective Functionalization of Fullerenes
Author(s)	Nagamachi, Toshiki
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/27533
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

【96】

氏名	なが まち よし き 長 町 俊 希
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 26162号
学位授与年月日	平成25年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科応用化学専攻
学位論文名	Development of Novel Synthetic Methods and Reaction Media for Selective Functionalization of Fullerenes (フラーレンの選択的官能化を指向した新規官能化および反応媒体の開発)
論文審査委員	(主査) 教授 南方 聖司 (副査) 教授 桑畑 進 教授 大島 巧 教授 井上 豪 教授 林 高史 教授 今中 信人 教授 宇山 浩 教授 平尾 俊一 教授 町田 憲一 教授 古澤 孝弘 教授 安藤 陽一

論文内容の要旨

本論文はフラーレンの選択的官能化を指向した新規合成法および反応媒体の開発を目的としたものであり、緒言、本章3章、および総括から構成されている。得られた知見を以下に要約する。

緒言では、本研究の目的と意義ならびにその背景について述べた。即ち、フラーレンそのものの一般的な特徴、あるいは C_{60} 誘導体の有用性について言及した。また、 C_{60} の特異な化学的性質を活用した、適用可能な種々の合成法に関して概略した。 C_{60} の官能化の際の2つの代表的な問題点である C_{60} の低溶解性および、反応制御に関してとりあげ、それらの解決法として2つのアプローチを示した。

第一章では、反応性に富む窒素-ハロゲン結合を有する化合物に着目することで、加熱条件を必要としないイミノフラーレンのモノ付加体選択的な合成法を見出した。スルホンアミドに作用させるハロニウム源を選

択することにより、ヨウ素化剤を用いるとアザフレロイドを、臭素化剤ではアジリジノフラレンを C_{60} から直接的かつ選択的に合成できた。本系における反応活性種がN, N-ジハロアミドであることを明らかにし、ラジカル経路により反応が進行していることを実験的に証明した。さらに、合成したイミノフラレンを有機薄膜太陽電池に適用し、電子輸送物質としての可能性を示した。

第二章では、 C_{60} の新奇反応媒体としてMCM-41を活用し、 C_{60} が難溶な媒体中での選択的官能化を検討した。MCM-41に内包した C_{60} の複合体を活用した場合にのみ、ヘキサン中での共役ジエンとのDiels-Alder反応が生起することを見出し、MCM-41の固体溶媒としての新たな機能性を示した。また、 C_{60} を内包せず、MCM-41を系中に添加するだけでも C_{60} が細孔内部に分散し、Diels-Alder反応が進行することを明らかにした。MCM-41の細孔内の空間が反応効率に大きく影響することを示し、MCM-41が反応場、ならびに空間的な反応制御の2つの機能を有する反応媒体であることを見出した。

第三章では、TBDMS- γ -シクロデキストリン(TBDMS- γ -CD)を C_{60} の選択的官能化のための反応点制御、および可溶化の手段として活用した。 C_{60} をトルエン中でTBDMS- γ -CDと作用させることにより1対2包接複合体が得られることを明らかにし、その構造を各種分光法により同定した。また、得られた複合体が、 C_{60} が難溶である非極性媒体への高い溶解性を示すことを確認した。合成反応への応用として、ジエンとのDiels-Alder反応を検討し、 C_{60} が難溶である媒体中での選択的なモノ付加体の合成に成功した。さらに、CDの包接能、および複合体の高溶解性を活用し、 C_{60} のフラレン混合物からの選択的な抽出、および薄膜形成が可能であることを見出した。

総括では、以上の研究結果をまとめ、本研究により、 C_{60} が抱える反応のコントロール、および溶解度の問題を同時に解決する糸口が提供されたことについて述べた。

論文審査の結果の要旨

本論文はフラレンの選択的官能化を指向した新規合成法および反応媒体の開発を目的としたものであり、得られた知見を以下に要約する。

(1) 反応性に富む窒素-ハロゲン結合を有する化合物に着目することで、加熱条件を必要としないイミノフラレンのモノ付加体選択的な合成法を見出している。スルホンアミドに作用させるハロニウム源を選択することにより、イミノフラレンの2つの構造異性体を C_{60} から直接的かつ選択的に合成できることを明らかにし、本反応がラジカル経路により進行していることを実験的に証明している。

(2) 合成したイミノフラレンを有機薄膜太陽電池に適用し、PCBMを超えるエネルギー変換効率を示す電子輸送物質としての可能性を示している。

(3) C_{60} の新奇反応媒体としてMCM-41を活用することにより、 C_{60} が難溶であるヘキサン媒体中での C_{60} とシクロペンタジエンの選択的なDiels-Alder反応が生起することを見出し、MCM-41の固体溶媒としての機能性を示すことに成功している。また、 C_{60} を内包せず、MCM-41を系中に添加するだけでも C_{60} が細孔内部に分散し、Diels-Alder反応が進行することを明らかにしている。さらに、MCM-41の細孔内の空間が反応効率に大きく影響することを示し、MCM-41が反応場、ならびに空間的な反応制御の2つの機能を有する反応媒体であることを見出している。

(4) C_{60} をトルエン中でTBDMS- γ -CDと作用させることにより1対2錯体が合成できることを明らかにしている。この構造は、各種分光法により同定し、得られた複合体が、 C_{60} が難溶である非極性媒体への高い溶解性を示すことを確認している。

(5) 本複合体の合成反応への応用として、 C_{60} が難溶である媒体中でのDiels-Alder反応を検討し、 C_{60} が難溶である媒体中でのモノ付加体の選択的な合成に成功している。この選択性の発現は、TBDMS- γ -CDが C_{60} 表面を被覆することにより起因すると結論づけている。さらに、CDの包接能、および複合体の高溶解性を活用し、 C_{60} のフラレン混合物からの選択的な抽出、および薄膜の形成に成功している。

以上のように、本論文では2つのイミノフラレンの温和な条件下でのモノ付加体選択的な新規合成法を見出している。さらに、空間的、あるいは非共有結合的な反応点制御機能を有する反応媒体を開発することにより均一系では

困難であった選択的なモノ付加体合成を成し遂げている。本研究で得られた知見は、 C_{60} が抱える反応のコントロール、および溶解度の問題を解決する糸口となり、フラレン化学の発展に大きく貢献するものである。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。