

Title	Studies on Specific Properties of Li+-Encapsulated [60]Fullerene [Li+C60](X-) Arising from Internal Li+
Author(s)	上野, 裕
Citation	大阪大学, 2014, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/34415
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

論文内容の要旨

氏名 (上野 裕)

論文題名

Studies on Specific Properties of Li⁺-Encapsulated [60]Fullerene [Li⁺@C₆₀(X⁻) Arising from Internal Li⁺
(内包リチウムイオンがもたらすリチウムイオン内包フラーレンの特異的物性に関する研究)

論文内容の要旨

本研究は、リチウムカチオン内包フラーレンの化学修飾とその反応性に関する検討、およびイオンとしての特性を利用した新規物性の開拓を目的としたものであり、得られた知見を以下にまとめた。

第一章では、リチウムイオン内包水酸化フラーレンを合成、同定した。発煙硫酸を用いたリチウムイオン内包フラーレンPF₆塩の水酸化反応には高い付加位置選択性が見られ、主に三種類の生成物が再現性良く得られることを示した。この位置選択性に関し反応中間体の分析から、空のフラーレンを用いた場合の反応とは異なる中間体カチオン種を経る経路で反応が進行していることを明らかにした。得られた化合物の極性溶媒中における分散挙動に関する検討を行ったところ、空の水酸化フラーレンと同等の高い分散性を有していることが明らかとなった。

第二章では、1,3-シクロヘキサジエンとリチウムイオン内包フラーレンとのDiels-Alder反応により新規リチウムイオン内包フラーレン誘導体を合成、同定した。この反応に関して速度論的な検討から、リチウムイオン内包フラーレンは空のフラーレンと比較して1000倍以上高い反応性を有していることがわかった。この反応性の向上に関して理論計算を加味して考察を行い、内包されたリチウムイオンがルイス酸的な役割を果たすことによる効果の存在を示した。

第三章では、有機溶媒中においてLi⁺@C₆₀のPF₆⁻塩およびNTf₂⁻塩が高いイオン伝導度を有することを示した。内包フラーレンのイオン伝導度評価は本研究による成果が初めてのものである。このイオン伝導度に関して、リチウムカチオンとケージ外部に存在するカウンターアニオンとの相互作用が、一般的なイオンペアよりも低下したことにより引き起こされる結果と考察した。また、このイオン伝導性を活用し、支持電解質を用いない簡便な電気化学的手法によりリチウムカチオン内包フラーレンラジカルアニオンを合成、単離することに成功した。

以上のように、本研究ではリチウムカチオン内包フラーレン誘導体の合成、反応速度論的検討から、リチウムカチオン内包フラーレンに特異な性質であるイオンとしての特性の評価まで幅広い範囲に及ぶ議論を述べた。本研究により得られた誘導体およびその特異的反応性に関する検討は、医学・薬学分野、デバイス分野でのリチウムイオン内包フラーレンの応用へ向けた基礎的な研究内容であり、今後のさらなる研究の発展へ多大なる貢献を果たすものである。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (上 野 裕)			
	(職)	氏	名
論文審査担当者	主 査	教 授	宇 山 浩
	副 査	教 授	平 尾 俊 一
	副 査	教 授	南 方 聖 司
	副 査	教 授	桑 畑 進
	副 査	教 授	井 上 豪
	副 査	教 授	林 高 史
	副 査	教 授	今 中 信 人
	副 査	教 授	町 田 憲 一
	副 査	教 授	安 藤 陽 一
	副 査	教 授	古 澤 孝 弘
	副 査	講 師	小 久 保 研

論文審査の結果の要旨

本研究は、リチウムカチオン内包フラーレンの化学修飾とその反応性に関する検討ならびにイオンとしての特性を利用した新規物性の開拓を目的としたものである。第一章では、リチウムイオン内包水酸化フラーレンを新規に合成し、構造同定をしている。発煙硫酸を用いたリチウムイオン内包フラーレン PF₆ 塩の水酸化反応には高い付加位置選択性が見られ、主に三種類の生成物を再現性良く与えている。この位置選択性に関して反応中間体の分析から、空のフラーレンを用いた場合とは異なる中間体カチオン種を経る経路で反応が進行していることを提案している。また、得られた生成物の極性溶媒中における分散挙動に関する検討も行い、空の水酸化フラーレンと同等以上の高い分散性を示すことを明らかにしている。第二章では、1,3-シクロヘキサジエンとリチウムイオン内包フラーレンとの Diels-Alder 反応により新規リチウムイオン内包フラーレン誘導体を合成し、構造の同定をしている。この反応に関して速度論的な検討から、リチウムイオン内包フラーレンは空のフラーレンと比較して 1000 倍以上高い反応性を有していることを明らかにしている。この反応性の向上に関して理論計算を加味して考察を行い、内包されたリチウムイオンがルイス酸触媒的な役割を果たすことを示唆している。第三章では、有機溶媒中において Li@C₆₀ の PF₆ 塩および NTf₂ 塩が高いイオン伝導度を有することを示している。内包フラーレンのイオン伝導度評価は本研究による成果が世界で初めてのものである。この高いイオン伝導度は、リチウムカチオンとケージ外部に存在するカウンターアニオンとの相互作用が、一般的なイオンペアよりも低下していることに由来すると考察している。また、このイオン伝導性を利用し、支持電解質を用いない簡便な電気化学的手法により、リチウムカチオン内包フラーレンラジカルアニオンを合成し、単離・同定することに成功している。

以上のように、本論文はリチウムカチオン内包フラーレン誘導体の合成および反応速度論的検討から、リチウムカチオン内包フラーレンに特異的な性質であるイオンとしての特性評価まで幅広い範囲に及ぶ議論を述べている。本研究により得られた誘導体およびその特異的な反応性に関する検討は、医学・薬学分野、デバイス分野におけるリチウムイオン内包フラーレンの応用へ向けた基礎的な知見を与える研究内容であり、今後のさらなる研究の発展へ多大なる貢献を果たすものである。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。