



Title	Generation of Highly Reactive Polyynes and their Selective Transformation into Specific Carbon Clusters
Author(s)	梅田, 墨
Citation	大阪大学, 2006, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/46751
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 大阪大学の博士論文について https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed をご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏名	梅田 星
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 20409 号
学位授与年月日	平成 18 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 基礎工学研究科物質創成専攻
学位論文名	Generation of Highly Reactive Polyynes and their Selective Transformation into Specific Carbon Clusters (高反応性ポリインの生成とその環化異性化反応による特定のカーボンクラスターへの選択的変換)
論文審査委員	(主査) 教授 戸部 義人 (副査) 教授 伊藤 正 教授 宮坂 博 教授 真島 和志

論文内容の要旨

炭素のみからなるカーボンクラスターは、炭素の多様な結合能力のために、様々な構造をとることができ、さらにそれらのサイズや構造の違いにより物理的、化学的特性が顕著に変化することが知られている。C₆₀ フラーレンよりも炭素数の少ないスモールカーボンクラスターは、不安定なために大気中で単離されたものはないが、炭素の化学結合に関する本質的興味にはじまり星間物質やフルーレン生成機構の解明などの観点から、気相中におけるそれらの構造や反応性に関する研究が活発に行われている。しかし、それらは主に炭素のレーザー蒸発によって生成されているために、そのサイズや構造に関しては、一般的にほとんど選択性がない。また、有機化学の分野においては、大気中で安定に取り扱うことのできる C₆₀ および C₇₀ フラーレンを出発物質とする機能性化合物の創出に関する研究が活発に行われているが、C₆₀、C₇₀ よりもサイズの大きな高次フルーレンに関しては、従来の合成法では微量しか得られないことと炭素数の増加に伴い可能な異性体の数が急激に増加するため、ほとんど研究されていない。以上の観点から、申請者は、有機合成化学を基にした新たな視点からカーボンクラスター化学の発展を目指すことにした。すなわち、構造の明確な有機物前駆体からサイズおよび構造選択的にこれらのカーボンクラスター類を発生させることができれば、サイズや構造に依存する物性について検討できるだけでなく、従来のクラスターの生成法では得られないカーボンクラスターを選択的に生成できる可能性があると考えた。以上の考えに基づき、申請者は、以下に述べる研究を行った。

- 1) 拡張ラジアル構造を有する環状化合物からのサイズ選択的なシクロ [n] カーボンの生成
- 2) 高反応性 3 次元ポリインの発生とそれからのサイズ選択的な高次フルーレンの生成
- 3) ヘキサトリイン架橋パラシクロフィンの生成とそれからのサイズ選択的カーボンクラスターへの変換

論文審査の結果の要旨

炭素のみからなるカーボンクラスターは、炭素の多様な結合能力のために、様々な構造をとることができ、さらに

それらのサイズや構造の違いにより物理的、化学的特性が顕著に変化することが知られている。しかし、グラファイトのレーザー蒸発などの従来の生成法では、望みの炭素数と構造を持つカーボンクラスターを選択的に生成させることができないため、構造およびサイズに依存する異性体個々の電子状態や物性についてはあまり研究されていない。本論文は、構造の明確な有機物前駆体からサイズおよび構造選択的にカーボンクラスター類を発生させる方法を開発することを目的として行った研究成果について記述したものである。

第1章では、カーボンクラスター科学に関する研究の背景と、近年の測定技術と理論計算の発達とともに発展してきた、この分野における代表的な研究例について述べている。

第2章では、拡張ラジアル構造を有する環状化合物からのサイズ選択的なシクロ $[n]$ カーボンの生成について記述している。すなわち、単環構造を持つシクロ $[n]$ カーボンを、 $[2+1]$ キレトロピー分解とビニリデン-アルキン転位を利用して発生させるため、ピシクロ $[4.3.1]$ デカトリエンユニットからなる拡張ラジアル構造を合成した。そのレーザーデソープション質量分析法 (LDMS) を用いる分析により、サイズ選択的に C_{18} 、 C_{24} 、 C_{30} 、 C_{36} クラスターが生成することを明らかにしている。

第3章では、高反応性3次元ポリインの発生とそれからのサイズ選択的な高次フラレンの生成について述べている。すなわち、高反応ポリインの環化反応をトリガーとするサイズ選択的な高次フラレン生成の作業仮説をたて、この仮説に基づいて、 C_{78} および C_{96} フラレンの前駆体分子となる3次元ポリイン分子を安定な分子から LDMS を用いてそれぞれ発生させ、それらからの高次フラレンへの変換の可能性について検討している。

第4章では、ヘキサトリイン架橋パラシクロフィンの生成とそれからのサイズ選択的カーボンクラスターへの変換について述べている。すなわち、カーボンクラスターの前駆体としてだけでなく、ホスト分子としても興味を持たれるヘキサトリイン架橋 $[6_n]$ パラシクロフィンを生成させるために、 $[4.3.2]$ プロペラトリエンユニットを持つ安定な前駆体分子の合成を行い、 ^1H NMR スペクトルを用いた溶液中でのパラシクロフィンの安定性と、LDMS を用いた気相中でのそれらの生成とカーボンクラスターへの変換の可能性について考察している。

以上のように本論文は、有機合成化学の観点からカーボンクラスター科学の発展を目指した研究であり、これらの結果は、これまで困難であったカーボンクラスター類の詳細な構造や物性に関する研究の発展につながるものであり、博士 (工学) の学位論文として価値のあるものと認める。