



Title	Development of Novel Methods for Functionalization of [60]Fullerene : Utilizing N-Chloroamides and Mesoporous Silica
Author(s)	窪岡, 亮治
Citation	大阪大学, 2009, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/49504
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏 名	つる 崔 おか 岡 りょう 亮 じ 治
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 2 2 9 1 2 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 21 年 3 月 24 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 Methods for Functionalization of [60]Fullerene : Utilizing <i>N</i> -Chloroamides and Mesoporous Silica (フラーレン C ₆₀ の新規官能化法の開発－N- クロロアミド及びメソポーラスシリカの活用－)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 林 高史 (副査) 教 授 桑畑 進 教 授 井上 豪 教 授 大島 巧 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 安藤 陽一 教 授 田川 精一 准教授 南方 聖司

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、*N*-クロロアミド類及びメソポーラスシリカを活用するフラーレンC₆₀の新規官能化法の開発を目的としたものであり、緒言、本論3章、および総括から構成されている。得られた知見を総括すると以下のようになる。

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、C₆₀の機能性物質としての有用性ならびにこれまでに知られている一般的な官能化法について概略し、とくに有用なC₆₀誘導体の例として、アジリジノフラーレンとその異性体であるアザフレロイドについて言及した。また、C₆₀の官能化における溶媒の制限という問題点に着目し、有機分子とシリカゲル表面との疎水性相互作用を活用した有機合成反応のC₆₀への応用に関する可能性を述べた。本研究の戦略と概略についても併せて示した。

第一章では、対カチオンを第四級アンモニウムと交換したクロラミンTを活用することにより、C₆₀のアジリジン化がトルエン中で進行することを見出した。一方、その反応系にMS4Aを添加するだけで、アジリジノフラーレンの異性体であるアザフレロイドが優先的に生成することも明らかにした。さらに、反応機構の考察により、本アジリジン化の経路がイオンのな付加－環化であることを示した。一方、アジリジノフラーレンにクロラミン塩とMS4Aを作用させることにより触媒的にアザフレロイドへ転位することが判った。

第二章では、種々のアミド類を塩素化することにより調製した*N*-クロロアミド誘導体を活用して、多様な官能基を有するアジリジノフラーレンが合成できることを見出した。さらに、得られたアジリジノフラーレンはクロラミン塩を触媒として、MS4A存在下で加熱するだけでアザフレロイドへと転位させることができた。

第三章では、クロロホルム中に分散させたC₆₀とMCM-41から、クロロホルムを留去するという非常に簡便な操作で、C₆₀がMCM-41の細孔内に内包されることを見出した。細孔内へのC₆₀の内包についてはXRD、UV-Vis、熱分析、TEMなどの測定により確認した。また、このようにして得られたC₆₀内包MCM-41の合成反応への活用の一例として、シクロペンタジエンとのDiels-Alder反応がヘキサン中で進行することを明らかにした。

総括では、以上の研究結果をまとめ、本研究によりC₆₀の合成化学的な官能化に対して新たな方法論を提供できたことについて述べた。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文は、*N*-クロロアミド及びメソポーラスシリカを活用したフラーレンC₆₀の新しい官能化法の開発を目的としたものである。主な結果を要約すると以下のとおりである。

(1)クロラミン T の窒素が有する求核性を利用して、これまで合成法が限られていたアジリジノフラーレンの新たな合成法を見出している。さらに、本系の反応経路について考察し、このアジリジン化はイオンのな付加－環化により進行することを示している。

(2)上記(1)の反応系に MS4A を添加するだけでアジリジノフラーレンの異性体であるアザフレロイドが優先的に生成することを見出している。また、アジリジノフラーレンにクロラミン塩と MS4A が触媒的に作用することによりアザフレロイドへと転位することを明らかにしている。

(3)アジリジノフラーレンの窒素源として、単純なアミド類から容易に調製される *N*-クロロアミドを用いることにより、上記 (1) のアジリジン化を汎用性の高いアジリジノフラーレンの合成法に展開している。

(4)上記(3)の反応で得られる種々のアジリジノフラーレンに対して、上記 (2) の触媒的な転位が適用できることを示している。

(5)クロロホルム中で、C₆₀とメソポーラスシリカである MCM-41 との間に働く疎溶媒性相互作用を利用することにより、C₆₀がその細孔内に内包されることを見出している。また、MCM-41 に C₆₀ が内包されたことを各種分析機器により確認している。

(6)本来 C₆₀ はヘキサンに全く溶解しないことから、このような溶媒中では反応を生起することは困難であった。しかし、MCM-41 に内包させた C₆₀ がヘキサン中での Diels-Alder 反応に適応できることを見出し、C₆₀ の新しい反応場の開拓に成功している。

以上のように、本論文は C₆₀ の官能化に対し、*N*-クロロアミドによる N₁ 源の導入と、メソポーラスシリカを用いた C₆₀ が難溶な溶媒中での Diels-Alder 反応という二つの新たな方法論を提供したものとして、高く評価できる。また、本研究で得られた知見は、電子材料や医薬など多様な分野へのフラーレン類の展開に大きく貢献するものであるとともに、本方法論の一般的な電子不足オレフィンのアジリジン化、及び一般的な有機分子のメソポーラス物質への内包法としての展開は大きな意義を有している。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。