

審査の結果の要旨

氏 名 多 田 智 之

本論文は、汎用性が高く高反応性の官能基を導入した[60]フラーレン (C_{60}) 創製のための[60]フラーレン官能基化反応と官能基変換反応、並びにそれら官能基の反応に関する研究の成果について述べたものであり、全6章より構成されている。

第1章は序論であり、 C_{60} の物性と反応性、 C_{60} 官能基化の必要性と過去の官能基化例、シクロプロパン環の性質など本研究の背景・着想点と本研究の目的・意義を述べている。

第2章では、最も反応性の高い C_{60} ビルディングブロックとして期待される2,2-[60]フラーレノアルカン酸クロリドの合成と反応について検討した結果を述べている。一般のカルボン酸クロリドは対応するカルボン酸から容易に合成可能であるが、2,2-[60]フラーレノ酢酸は一般の有機溶媒に超難溶であるため、酸塩化物に変換することは不可能であった。しかし、2,2-[60]フラーレノ酢酸の溶解性を徹底的に調査し、一般の有機溶媒に殆ど溶解しないのに対し、極めて特殊な系であるジクロロメタン/1,4-ジオキサン混合溶媒に速やかに溶解することを見出している。この混合溶媒を見出すことにより、塩化チオニルとの反応により目的とする酸塩化物を良好な収率で得ることに成功している。さらに、本反応をC2位に様々な置換基を有する2,2-[60]フラーレノアルカン酸クロリドの合成に適用し、この合成法の適用範囲が極めて広く一般的な反応であることを見出している。また、合成した酸塩化物は各種第一級～第二級アミン、第一級～第三級アルコールと容易に反応し、アミド、エステルが好収率で得られることを明らかにしている。本縮合反応を温和な条件が必要とされる生体分子との縮合反応に適用可能であることを見出し、多様な C_{60} -生体分子ハイブリッドも合成している。

第3章では、 C_{60} 誘導体による高分子の安定化効果について述べている。第2章で述べた C_{60} 誘導体を用い、ポリ(ブチレンテレフタレート) (PBT) に共有結合で導入する、あるいはPBTに分散させることによって C_{60} 誘導体をPBTに均一分散させることができ、 C_{60} 誘導体がPBTの酸化防止剤として有効であることを見出している。

第4章では、転位反応を利用した2,2-[60]フラーレノアルキルアミンの合成と反応について述べている。これまでに合成された2,2-[60]フラーレノ誘導体は、アルデヒド、ケトン、エステル、アミド、ハロゲンなどの電子吸引性基を有する誘導体しか例はなく、電子供与性基の導入は全く試みられていなかった。本章では転位反応を用いる新規官能基導入法が提案されており、第2章で合成法を確立した酸塩化物を合成前駆体として、酸塩化物のアシルアジド化反応、Curtius転位反応、脱ウレタン反応を経由することによって、橋頭位炭素

にアミノ基を有する各種 2,2-[60]フラーレノアルキルアミンの合成法を開拓し、それぞれのアミンのトリフルオロスルホン酸塩を得ている。さらに、酸塩化物の存在下で合成したアンモニウム塩に塩基を作用させるとアシル化反応が容易に進行し、対応するアミドが得られることも見出している。

第5章では、2,2-[60]フラーレノアルキルアミンの開環反応と1,2-アシルヒドロC₆₀の脱アシル化反応について述べている。これらの反応を見出した契機は、第4章で述べているアンモニウム塩のアシル化反応を検討した際に全く予期しなかった1,2-ジヒドロC₆₀が副生成物として得られたことにあるとしている。この異常反応を詳細に検討し、三員環が開環して1,2-アシルヒドロC₆₀が得られることを見出している。さらに、このようにして得た1,2-アシルヒドロC₆₀は極めて弱いアルカリ分解条件下においても加水分解が起り、C₆₀-カルボニル基切断反応が進行することを見出している。また、これらの反応がC₆₀特有の性質であるアニオン性、すなわち強い電子吸引性と高いアニオン安定化能に由来していることを明らかにしている。

最後に、本論文で得た知見を総括すると共に、本研究で見出した反応群の適用分野、期待される新たなC₆₀の官能基化など、今後の展望を述べている。

以上のように、本論文は、C₆₀ビルディングブロックの創製とそれらを利用した官能基化C₆₀の合成と機能開発、C₆₀の新規反応に関する研究結果について述べたものである。その成果は、有機合成化学、高分子化学、材料科学の進展に寄与するところ大である。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。