

Title	Synthesis and Properties of Open-Cage Fullerene C60 Derivatives Encapsulating a Small Molecule(Abstract_要旨)
Author(s)	Futagoishi, Tsukasa
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	2017-03-23
URL	https://doi.org/10.14989/doctor.k20396
Right	許諾条件により本文は2018-03-22に公開
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	ETD

京都大学	博士 (工学)	氏名	二子石師
論文題目	Synthesis and Properties of Open-Cage Fullerene C ₆₀ Derivatives Encapsulating a Small Molecule (小分子を内包した開口フラーレン C ₆₀ 誘導体の合成と性質)		
<p>本論文は、小分子を内包した開口フラーレン C₆₀ 誘導体の合成および性質に関する結果をまとめたものであり、序論を含む6つの章からなっている。</p> <p>序論では、本研究の背景、目的および内容について概説している。</p> <p>第一章では、16員環の開口部をもつテトラケトン体に対して、還元剤存在下、単体硫黄との熱反応により、巨大な開口部をもつ開口体の合成を検討している。その結果、硫黄原子が開口部に一つ挿入された17員環の開口部をもつ開口体だけでなく、硫黄原子が二つ挿入された開口体、さらにフラーレン C₆₀ 骨格由来の炭素原子が一酸化炭素として脱離し、硫黄原子によって置換された C₅₉S 骨格をもつ開口体が生成することを見出している。この開口体は C₅₉S 骨格をもつ初めてのチアフラーレン誘導体である。これらの開口体の構造は X 線構造解析により決定され、その楕円形を有する開口部大きさは、C₆₀ の直径 7.10 Å に匹敵するほどの大きさであることが明らかとされた。この結果を反映し、得られた開口体は、溶液中ならびに固体状態において、水分子がその開口部を自由に出入りできることが示された。</p> <p>第二章では、硫黄原子が一つ挿入された17員環の開口部をもつ開口体に対して、窒素分子および二酸化炭素分子の導入が検討された。まず、内包されている水分子を放出させた後、高圧の二酸化炭素ガスおよび窒素ガスを室温で作用させた。次いで、内包された小分子の放出を抑制するために、四つあるカルボニル基の一つを選択的にアルコールへと還元し、開口部にストッパーを構築した。質量分析の結果、得られた生成物は窒素分子および二酸化炭素分子を内包していることが明らかとされた。一方、¹H NMR 測定の結果、高磁場領域に内包された水分子のシグナルが観測されたことから、これらは水分子内包体と空の開口体を含む混合物であることが示された。そこで、HPLC を用いた分離が試みられ、内包種の違いにより、窒素分子内包体および二酸化炭素分子内包体が単離出来ることが示された。得られた内包体とポルフィリン誘導体との共結晶が作成され、X 線構造解析をおこなった結果、内包された窒素分子および二酸化炭素分子は開口体の骨格中央に位置し、長軸を開口部に向けて位置していることが明らかとされた。さらに、二酸化炭素分子内包体の IR 測定をおこなった結果、二つの幅広いバンドが観測される空気中の二酸化炭素分子のスペクトルとは異なり、一つの鋭いバンドが観測され、内包された二酸化炭素分子の回転運動が抑制されていることが示された。</p> <p>第三章では、第二章で開発された方法に基づき、常磁性化学種である酸素分子を内包した開口体が合成・単離され、その物性評価が行われた。¹H NMR および ¹³C NMR 測定の結果、水分子内包体のスペクトルと比較して、著しくブロードなシグナルを与えることが示された。これは内包された酸素分子の常磁性に起因していると考えられる。また、ESR 測定の結果、内包された酸素分子の三重項間の遷移に由来するシグナルが明確に観測され、酸素分子内包体が基底三重項をもつことが示された。磁化率測定においては、反強磁性転移を伴わない常磁性の振る舞いが観測され、キュリー・ワイスの法則に従うことが示された。これは、多孔質錯体 (PCP) およびカーボンナノチュ</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	二子石師
<p>ープ (SWCNTs) 中に内包された酸素分子が、分子間で反強磁性相互作用を示す結果とは明瞭に異なり、内包された酸素分子がフラーレン骨格により効果的に隔離されていることを示している。さらに、酸素分子内包体は前述の PCP および SWCNTs と比較して、19 倍以上の最大磁化率を示し、高いスピン密度を保持していることが示された。また、内包された酸素分子は溶液および固体状態において、特徴的な近赤外発光を示し、理論計算の結果と組み合わせることで、酸素分子の束縛された振動・回転運動がその発光に関与していることが明らかにされた。</p> <p>第四章では、酸素官能基をもつメタノール分子およびホルムアルデヒド分子の導入が検討された。メタノールは常温常圧においては液体であるため、第二章および第三章とは異なり、溶液系での導入が有効である。すなわち、17 員環の開口部をもつ開口体を含むクロロベンゼン溶液に少量のメタノールを添加し、9000 気圧の高圧下、150 °C で加熱することにより、メタノール分子を 60% 内包した開口体を合成することに成功している。また、メタノール分子の導入において高温高圧条件は必須であり、低圧 (2000 atm) あるいは低温 (100 °C) 条件下では内包率は著しく低下する (~ 5%) ことが示された。さらに第二章で開発した開口部縮小反応が適用され、通常の下では容易に放出されてしまうホルムアルデヒド分子を内包させ、安定に取り扱うことにも成功している。また HPLC を用いてこれらの内包体の単離精製がなされ、¹H NMR のケミカルシフトおよび理論計算の結果を組み合わせることで骨格内部での小分子の配向に関する考察が行われている。その結果、ホルムアルデヒド分子はメチレン部位を開口部に向けている一方、メタノール分子は CH-π 相互作用の寄与によりメチル基をフラーレン骨格に向けて配向していることが示された。また X 線構造解析により、固体状態においてもそのような配向が形成されていることを明らかにしている。</p> <p>第五章では、多彩な化学種を内包したフラーレンの合成手法の開発を目指し、開口部の閉環反応についての検討が行われている。開口部を閉環し、内包フラーレンを合成するためには、開口部上の硫黄原子を取り除くことが重要である。そこで、<i>m</i>-クロロ過安息香酸を用いて開口部上の硫黄原子を酸化した後、ベンゼン溶液中での光照射が検討された。その結果、目的とした一酸化硫黄が脱離した生成物は観測されず、複雑な骨格の構造異性化を伴う開口部縮小反応が進行した 14 員環開口体が得られることを明らかにしている。その構造は各種スペクトル測定および単結晶 X 線構造解析により明らかにされた。これは、開口部の五員環ジケントン部位が光照射により開裂し、中間体のカルベンによる分子内付加反応、並びに歪んだ結合の開裂と安定な結合の生成の結果、このような構造異性化が進行したものと示された。</p> <p>以上のように本研究では、フラーレン C₆₀ に対して、有機反応を用いる「骨格修飾」を基軸とすることで、巨大な開口部を構築し、新規開口フラーレン誘導体を合成することに成功している。またその開口部より、これまで「内部修飾」に利用することができなかった様々な小分子をフラーレン骨格内部へと導入することを可能としている。また、得られた内包体の基礎物性、並びに内包化学種とフラーレン骨格との間に働く相互作用を実験的に明らかにしている。さらに、理論計算を組み合わせることで、内包化学種の動的な内包挙動を解明することにも成功している。</p>			

本論文は、小分子を内包した開口フラーレン C₆₀ 誘導体の合成および性質に関する結果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 16 員環の開口部をもつ開口フラーレンに対して、還元剤存在下、単体硫黄との熱反応により、巨大な開口部をもつ開口体の合成が検討された。その結果、硫黄原子が開口部に一つ挿入された 17 員環開口体だけでなく、二つ挿入された 18 員環開口体、さらに C₆₀ 由来の炭素原子の一つが硫黄原子によって置換された C₅₉S 骨格をもつ開口体が生成することを見出している。
2. 17 員環開口体の粉末に対して、高圧の二酸化炭素ガスおよび窒素ガスを作用させた後、開口部のカルボニル基を選択的に還元することで、これらの分子を内部に補足することに成功している。さらに、得られた分子錯体の構造が単結晶 X 線構造解析により明らかにされた。
3. 同様の手法に基づき常磁性化学種である酸素分子を内包した内包体が合成された。¹H NMR および ¹³C NMR 測定の結果、水分子内包体のスペクトルと比較して、著しくブロードなシグナルを与えることが示された。これは内包された酸素分子の常磁性に起因していると考えられる。ESR および磁化率測定の結果、酸素分子内包体が基底三重項をもつことが示され、固体状態において高いスピン密度を保持していることが明らかとされた。また、内包された酸素分子は溶液および固体状態において、特徴的な近赤外発光を示し、理論計算の結果と組み合わせることで、酸素分子の束縛された運動がその発光に関与していることが示された。
4. 17 員環開口体をクロロベンゼン溶液中、9000 気圧、150 °C で加熱することにより、メタノール分子およびホルムアルデヒド分子の導入に成功している。さらに、種々のスペクトル測定ならびに理論計算の結果を組み合わせることで、溶液および固体状態において、ホルムアルデヒド分子はメチレン部位を開口部に向けている一方、メタノール分子は CH-π 相互作用の寄与によりメチル基をフラーレン骨格に向けて配向していることを明らかにしている。
5. 17 員環開口体に関して、開口部の閉環反応が検討された。その結果、複雑な骨格の構造異性化を伴う開口部縮小反応が進行し、これまでに無い 14 員環開口体が得られることが示された。開口部の完全な修復には至っていないものの、新規開口部縮小反応を見出すことに成功している。

以上、本論文は、小分子を内包した開口フラーレン C₆₀ 誘導体の合成および性質についてまとめたものであり、フラーレンを基盤とする機能性材料の基礎・応用の両面においてだけでなく、超分子化学分野においても、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 29 年 2 月 22 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。