

平成7年2月28日

豊橋技術科学大学長 殿

審査委員長 阿部英次







論文審査及び最終試験の結果報告書

このことについて、下記の結果を得ましたので報告いたします。
記

学位申請書	大澤秀一	学籍番号	第919801号
申請学位	博士(工学)	専攻名	材料システム
論文題目	新規ヘテロフラレンおよびフラレン二量体に関する計算化学的研究		
公開審査会の日	平成7年2月13日		
論文審査の期間	平成7年1月26日～平成7年2月27日	論文審査の結果	合格
最終試験の日	平成7年2月27日	最終試験の結果	合格

論文内容の要旨
フラレンに関する基礎研究の一端として、 C_{60} 二分子間の非結合性および結合性相互作用を計算化学の手法を用いて研究した。計算方法としては比較的大きな系を扱うことの出来る分子力学法と半経験的分子軌道法を用いた。従来の分子間相互作用研究においては C_{60} は剛体として扱われていたが、本研究では有限の力の定数を持つ結合から構成されている通常の有機分子として取り扱った。弾性変形を考慮に入れると C_{60} 分子同士は常温で2.6Åまで接近できること、最近接状態ではHOMO-LUMOギャップが減少することなどを認めた。 C_{60} 二分子が共有結合を作って結合した二量体のうち、シクロブタン型二量体においては C_{60} 球間に結合経路軌道相互作用が強く働いていること、しかし軌道相互作用を仲介する結合に良く見られる伸張が起こっていないこと、その原因が大きな構造歪みに伴う結合電子の高いs-性にあることなどを明らかにした。一重結合による二量体としては結合部位近くに置換基を持つ誘導体が知られているが、その回転障壁が高いこと、および珍しいことにゴーシュ型回転異性体がトランス型より遥かに安定であることを予言し、その理由を解析した。最後に正二十面体対称をもつ新規な二重ヘテロフラレン(SiC) $_{60}$ を提案し、不飽和フラレンに似たHOMO-LUMO特性を持ち、表面に正電荷を帯びる逆超原子となり得ることを述べた。

審査結果の要旨
フラレンは発見されてから日が浅く実験的研究が非常に早く展開しつつあるために、基礎的な知見が欠落したままに進行する局面をよく見かける。 C_{60} 二量体が化学的に同定されないままに興味の中心が C_{60} の重合の研究に移りつつあるのが良い例である。本申請者は C_{60} 分子同士の非結合相互作用から出発して、 C_{60} 二量体の構造と性質に関する綿密な計算化学的研究を行った。まず、二つの C_{60} 分子が可逆的変形を伴って異常に接近する可能性を初めて指摘したが、これは固体フラレンの伝導機構に対して剛体モデルを用いる危険性を明らかにした。またシクロブタン型共有結合二量体はかなり強い球間結合を生成し得ることを認めたが、この結果は観測されている真珠首飾り型 C_{60} ポリマーの骨格安定性を無理なく説明する。一重結合による二量体においてはゴーシュ回転異性体が最安定配座であるという発見は貴重であり、この種の二量体が非常に高い骨格歪みを有することを裏づける重要な手がかりである。 $(SiC)_{60}$ は全く新しいタイプのヘテロフラレンであって、究極的には湾曲面を持つ炭化珪素固体の出現を示唆するという意味において注目に値する。これに刺激された国内外で $(SiC)_{60}$ の合成を目指した実験的研究が開始されている。以上の結果を総合的に判断して本論文は博士(工学)に値すると結論した。

審査委員
阿部英次  神野清勝  永島英夫 
大澤映二  印

(注) 論文審査の結果及び最終試験の結果は「合格」又は「不合格」の評語で記入すること。