

目 次

まえがき i

I. 基 礎

1. 総論 大澤映二...3
2. 発見の歴史 大澤映二...6
 1. 正史について 6
 2. 偶然から必然へ 7
 - 2.1. 量産ができない 7
 - 2.2. 生成機構がわからない 7
 3. 歴史の始まり 8
 - 文献 9
3. 生成方法 丸山茂夫...10
 1. アーク放電法による生成 10
 2. オープン・レーザー蒸発法による生成 12
 3. レーザー蒸発によるマイクロな生成 12
 4. その他の生成方法 13
 - 文献 13
4. 生成機構 丸山茂夫...15
 1. さまざまな生成機構モデル 15
 2. 分子シミュレーションによるモデル 17
 3. アニーリングとネットワーク構造の組み換え 18
 - 文献 18
5. 分離精製および分析法 神野清勝, 齊戸美弘...21
 1. フラーレンの分離精製法 21
 - 1.1. カラムクロマトグラフィー 21
 - 1.2. 高速液体クロマトグラフィー(HPLC) 22
 2. 複合分析法によるフラーレンのキャラクタリゼーション 23
 - 2.1. 複合分析法(hyphenated techniques: ハイフン技術) 23
 - 2.2. UV/Vis 吸収スペクトルの測定 23
 - 2.3. 質量分析 25
 3. フラーレンの完全分離は可能か 25
 - 文献 25

II. フラーレン類の合成

1. 総論大澤映二...31
2. [60]フラーレン三重野哲...33
1. レーザー蒸発法による合成 33
 2. 抵抗加熱法による合成 33
 3. アーク合成 34
 4. 燃焼法 35
 5. 熱的合成法 35
 6. 自然界での生成 35
 7. C₆₀ 原料 36
 8. C₆₀ の単離 36
文献 36
3. 高次フラーレン大澤映二, ゼネック・スラニナ...38
1. 構造決定戦略 38
 2. 自由エネルギーと転移経路マップ 39
 3. 異性体数え上げと絞り込み 39
 4. 実例: C₈₀ IPR 異性体の安定性序列 40
文献 41
4. フラーレン二量体小松紘一...42
1. 2個のフラーレンユニットをもつ分子 42
 2. C₁₁₉ および C₁₂₂ 43
 3. C₁₂₀ 44
文献 46
5. ヘテロフラーレン鈴木敏泰...49
1. ヘテロフラーレンの気相合成 49
文献 51
 2. アザフラーレンの有機合成と化学的性質 49
6. カーボンナノチューブ安藤義則...52
1. カーボンナノチューブの発見 52
 2. 作製と精製 52
 3. 物性測定 54
 4. 各種製法と応用 55
文献 56
7. ナノカプセル——異種物質を内包し単層ナノチューブ成長を促す
カーボンナノ粒子齊藤弥八...57
1. ナノカプセルの発見と合成 57
 2. ナノカプセルの特徴 58
 - 2.1. 希土類およびアクチノイド元素 58
 - 2.2. 鉄族元素(Fe, Co, Ni) 59
 - 2.3. アルカリ土類元素 59
 - 2.4. 貴金属および白金族元素 60
 - 2.5. その他の遷移金属元素 60
 - 文献 60

8. 金属内包フラーレン篠原久典...62
- | | |
|--------------------------|----------------------|
| 1. 金属を内包したフラーレン 62 | 4. 金属内包フラーレン研究の展開 65 |
| 2. 分子構造と結晶構造 63 | 文献 66 |
| 3. 金属内包フラーレンの磁性と超原子特性 65 | |
9. フラーレンポリマー徳本 圓...67
- | | |
|-----------------------|----------------------|
| 1. 照射によるポリマー化 67 | 4. その他の手段によるポリマー化 70 |
| 2. 高圧・高温処理によるポリマー化 68 | 文献 70 |
| 3. 電荷移動によるポリマー化 69 | |

III. フラーレン類の反応

1. 総論江口昇次...75
2. 構造特性と電子的性質鈴木敏泰...79
- | | |
|----------------------|---------------------------------|
| 1. フレロイドの発見 79 | 3. C ₆₀ 誘導体の電子的性質 82 |
| 2. フレロイドとメタノフラーレン 81 | 文献 84 |
3. 求核付加反応.....小松紘一...85
- | | |
|--------------------------|-------------------|
| 1. 炭素求核剤との反応 85 | 3.1. アミンとの反応 89 |
| 1.1. 有機金属試薬との反応 85 | 3.2. 酸素求核剤との反応 90 |
| 1.2. 有機金属以外の炭素求核剤との反応 87 | 3.3. リン求核剤との反応 91 |
| 2. 14 族元素求核剤との反応 89 | 文献 91 |
| 3. ヘテロ求核剤との反応 89 | |
4. 環化付加反応 1(4+2, 3+2)大野正富...94
- | | |
|-------------------|-------|
| 1. [3+2]環化付加反応 94 | 文献 98 |
| 2. [4+2]環化付加反応 97 | |

トピックス

- | | |
|--|--|
| フラーレンを分解する生物は いるのか世良暢之...9 | フラーレンをラジオアイソトープで ラベルする大槻 勤...180 |
| 超伝導はどうなるか谷垣勝己...19 | 化学名をどう付けるか(付加位置の指定)中村洋介, 西村 淳...190 |
| 穴あきフラーレン江口昇次...27 | 化学構造をどう書き表すか吉田満帆...209 |
| シクロ[n]カーボン戸部義人...47 | 応用の可能性阿多誠文...223 |
| ノーベル化学賞とその周辺大澤英二...61 | 正倉院御物の中のフラーレン大澤映二...230 |
| 自然界に存在するフラーレン篠原久典...93 | 宇宙空間をただようフラーレン相原惇一...245 |
| フラーレンの水溶化——生物試験への利用山越葉子...119 | |
| 光線力学療法への応用筏 義人...133 | |

5. 環化付加反応 2(2+1, 2+2)野上 隆...101
1. [2+1]環化付加反応 101
 - 1.1. ジアゾ化合物とフラレーンとの付加反応 102
 - 1.2. アジド化合物とフラレーンとの付加反応 103
 - 1.3. カルベンとフラレーンとの付加反応 104
 - 1.4. ニトレンとフラレーンとの付加反応 104
 - 1.5. その他の付加反応 105
 - 1.6. C₆₀の[2+1]付加体の安定性 106
 2. [2+2]環化付加反応 106
 - 文献 107
6. 光付加(環化)反応(SET, [2+2], [4+2])——光炭素官能基化
.....三上幸一, 松本祥治...110
1. フラレーンの光化学的官能基化(I)——光付加反応 111
 - 1.1. ケテンシリルアセタールの光付加反応——エステル官能基化 111
 - 1.2. アリルスズの光付加反応——アリル化 113
 2. フラレーンの光化学的炭素官能基化(II) 114
 - 2.1. SET Diels-Alder 反応 114
 - 2.2. [2+2]付加環化反応 115
 3. フラレーンの固相光炭素官能基化 116
 - 文献 117
7. 電子移動化学福住俊一...121
1. フラレーンの電子移動特性 121
 2. 電子移動還元剤としてのフラレーンアニオン種 123
 3. フラレーンの光電子移動還元反応 126
 4. フラレーンの光電子移動酸化反応 130
 - 文献 130
8. 還元反応, 酸化反応.....伊与田正彦...135
1. 水素化反応 135
 - 文献 140
 2. 酸化反応 137
9. 有機金属錯体・有機金属種の特性を利用したフラレーン化学
.....永島英夫, 伊藤健兒...143
10. ラジカル反応——フッ素化反応およびその他のハロゲン化反応.....東原秀和...149
1. フッ化フラレーン 149
 - 1.1. フラレーン C₆₀, C₇₀ のフッ素化と C₆₀F_x, C₇₀F_x の選択的合成 149
 - 1.2. C₆₀F_x, C₇₀F_x の分子構造, 結晶構造, 電子構造 150
 2. ハロゲン化フラレーン C₆₀X_x (X=Cl, Br, I) 151
 - 文献 152
11. 親電子反応, ラジカル反応.....岡野 孝...153
1. 親電子反応 153
 - 文献 154
 2. ラジカル反応 153

12. 多付加体の合成と特性中村洋介, 西村 淳...156
1. 多付加体の合成 156
 - 1.1. 二付加体の合成 156
 - 1.2. 三付加体以上の合成 160
 2. 多付加体の分離と同定 161
 - 2.1. 多付加体の分離 161
 - 2.2. 多付加体のスペクトルによる同定 162
 3. キラルな多付加体 162
文献 163
13. 化学修飾と機能分子設計中村栄一, 澤村正也, 磯部寛之...165
1. フラーレン誘導体の生物活性と核酸への結合 166
 2. フラーレン金属錯体: 新しいシクロペンタジェニル錯体 169
文献 170
14. C₇₀ および金属内包フラーレンの反応
.....赤坂 健, 若原孝次, 永瀬 茂, 小林 郁...172
1. C₇₀ の環化付加反応 172
 - 1.1. [2+1]型環化付加反応 172
 - 1.2. [2+2]型環化付加反応 173
 - 1.3. [2+3]型環化付加反応 174
 - 1.4. [2+4]および[2+8]型環化付加反応 175
 - 1.5. イオンの付加反応 175
 2. 金属内包フラーレンの反応 175
 - 2.1. 1金属内包フラーレンの反応性と電子的特性 176
 - 2.2. 2金属内包フラーレンの反応性と電子的特性 177
 - 2.3. 金属内包ヘテロフラーレン 177
 - 文献 178

IV. フラーレンの特異機能

1. 総論江口昇次...185
2. 光誘起電子移動とエネルギー移動今堀 博, 坂田祥光...187
1. 2分子連結系 187
文献 189
 2. 3分子系 188
3. 触媒作用福岡 淳, 市川 勝...191
1. フラーレンが活性中心となる触媒反応 191
 2. 金属/フラーレンによる触媒反応 193
文献 196
4. 包接化合物と特性武隈真一...197
1. C₆₀/γ-シクロデキストリン(γ-CyD)包接化合物の合成 198
 2. C₆₀/γ-CyD 包接化合物の UV/可視, IR, CD, ¹H-と ¹³C-NMR および MS スペクトル 198
 3. その他の特性 201
文献 202

5. 光伝導性作用——光電変換デバイスへの応用を目指して ……………細矢雅弘…204
1. フラーレンの光伝導性に関する初期の研究 204
 2. フラーレンの光伝導性に関する筆者らの研究 205
 3. フラーレンの光伝導性に関する最近の研究 207
 - 文献 208

V. フラーレンの生物作用

1. 総論 ……………廣部雅昭…213
2. 光増感生物作用 ……………山越葉子, 宮田直樹…214
 1. 光励起フラーレンの生物作用 214
 - 1.1. DNA に対する作用 214
 - 1.2. 酵素, 脂質, ミクロソーム, および細胞膜に対する作用 217
 - 1.3. 変異原活性 217
 - 1.4. 細胞に対する作用(細胞毒性) 217
 - 1.5. 抗がん作用 218
 - 1.6. その他の生物作用 218
 2. 生物活性発現の活性種 219
 - 2.1. 光照射下フラーレンから生成する活性種 219
 - 2.2. 光励起フラーレンの生物作用発現に関与する活性種 220
 - 文献 221
3. ラジカル消去作用と生体障害軽減効果 ……………増野匡彦…224
 1. フラーレン誘導体のスーパーオキシド消去活性とスーパーオキシド毒性軽減効果 224
 - 1.1. *in vitro* スーパーオキシド消去活性 225
 - 1.2. *in vivo* スーパーオキシド増産剤毒性軽減効果 226
 2. フラロールによるスーパーオキシド消去活性と生体障害軽減効果 228
 3. ヒドロキシルラジカル消去活性と神経細胞保護効果 228
 - 文献 229
4. 酵素活性阻害作用 ……………岩田修永…232
 1. フラーレンの直接的酵素阻害作用 232
 - 1.1. ヒト免疫不全ウイルス(HIV)プロテアーゼに対する酵素阻害作用 232
 - 1.2. グルタチオンS-トランスフェラーゼ(GST)に対する酵素阻害作用 235
 - 1.3. シトクロム P450(CYP)に対する酵素阻害作用 238
 2. フラーレンの間接的酵素阻害作用 239
 - 文献 239
5. その他の生物作用 ……………宮田直樹…241
 1. 軟骨分化誘導促進作用 241
 2. 抗変異原性 241
 3. 体内動態と生物毒性 242
 4. C₆₀ 抗体 243
 - 文献 244

索 引253

著者紹介247