

氏名(本籍)	やま だ みち お (東京都) 山 田 道 夫 (東京都)		
学位の種類	博 士 (理 学)		
学位記番号	博 甲 第 4573 号		
学位授与年月日	平成 20 年 3 月 25 日		
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当		
審査研究科	数理物質科学研究科		
学位論文題目	Studies on Synthesis and Characterization of Endohedral Metallofullerenes and Their Derivatives (金属内包フラーレンおよびその誘導体の合成とキャラクタリゼーションに関する研究)		
主 査	筑波大学教授	理学博士	赤 阪 健
副 査	筑波大学教授	理学博士	岡 本 健 一
副 査	筑波大学教授	理学博士	新 井 達 郎
副 査	筑波大学教授	工学博士	鍋 島 達 弥

論 文 の 内 容 の 要 旨

本論文は、有機化学的なアプローチにより金属内包フラーレンの特異な分子構造や物性、化学反応性の解明を行なうとともに、内包金属原子の位置や動的挙動の解明、さらにはその動的挙動の制御法の開発について検討した結果を述べたものである。

Ce@C₈₂ アニオンの常磁性 NMR スペクトル解析

フラーレンに内包される金属原子は炭素ケージ内部の中空間のどこに位置しているのか、ということは金属内包フラーレン自体の物性に深く関与していると考えられ、炭素ケージ構造の解明とともに非常に重要な課題である。しかしながら内包金属原子の位置を明らかにする手法はこれまで限られており、実験的に内包金属原子の位置が決定されている金属内包フラーレンは非常に少ない。本研究では、Ce 原子が有する 4f 電子に起因する常磁性 NMR シフトに着目し、¹³C NMR シグナルの温度依存性の解析を行なうことで、フラーレンに内包された金属原子が局在している位置を決定できることを明らかにした。本手法が NMR 分光法を用いた新規な解析手法として有用性があることを示した。

M@C₈₂ (M = La and Y) のビスシリル化反応

金属内包フラーレンの化学修飾は、酸化還元特性のチューニングが可能であると考えられ、新規な物性の発現が期待できる。しかしながら、これまで報告されていた化学修飾手法では酸化還元特性を大きくチューニングすることが困難であった。本研究では、M@C₈₂ (M = La, Y) に対して高い電子供与能を有すると考えるケイ素置換基の導入を検討し、ビスシリル化反応によって金属内包フラーレンの酸化還元特性を大きくチューニングできることを明らかにした。

Ce₂@C₈₀ のビスシリル化反応

I_h 対称を有する C₈₀ ケージに金属原子が二個内包した M₂@C₈₀ (M = La) では、内包金属原子が炭素ケージ内部で三次元的にランダムな回転運動をしていることが明らかにされている。このような内包金属原子の動的挙動は炭素ケージ内部の静電ポテンシャル場に起因していると考えられており、このような静電ポテン

シャル場を制御することが出来れば、内包金属原子の三次元的な回転運動を異なる運動へ変換できると考えられる。本研究では、 $Ce_2@C_{80}$ に対してビスシリル化反応を行ない、内包金属原子の動的挙動の変化について、本研究で開発した常磁性 NMR スペクトル解析や単結晶 X 線構造解析、ならびに理論計算により検討した。その結果、ビスシリル化体では内包金属原子が炭素ケージ内部の赤道面内に局在化していることが明らかになり、フラーレン表面の化学修飾によって内包金属原子の動的挙動を制御できることを初めて明らかにした。

$La_2@C_{80}$ のビスシリル化反応

$La_2@C_{80}$ に対してビスシリル化反応を行ない、内包金属原子の動的挙動の変化について、単結晶 X 線構造解析および理論計算だけでなく、温度可変 ^{139}La NMR スペクトル解析を行なうことによって、内包金属原子が赤道面内でホッピング運動していることを明らかにした。

$La_2@C_{80}$ の 1,3- 双極子環化付加反応

金属内包フラーレンに化学修飾を行なった際に、内包金属原子の動的挙動がどのように変化するのか、ということは金属内包フラーレンを機能性分子へ展開する上で非常に重要な課題である。本研究では、炭素置換基を $La_2@C_{80}$ へ付加させた場合の内包金属原子の動的挙動の変化に着目した。 $La_2@C_{80}$ に対しアゾメチンイリドによる 1,3- 双極子環化付加反応を行ない、付加位置の異なる二種類のピロリジノフラーレン誘導体 (6,6- 付加体, 5,6- 付加体) の合成に成功した。主異性体である 6,6- 付加体については単結晶 X 線構造解析、温度可変 ^{139}La NMR スペクトル解析、ならびに理論計算を行ない、内包金属原子が斜めの位置に局在化することを明らかにした。さらに 5,6- 付加体については、内包金属原子の動的挙動が 6,6- 付加体の場合とは異なることが示唆され、同じ置換基であっても付加位置の違いによって内包金属原子の動的挙動が異なる可能性を見出した。

$M_2@C_{80}$ (M = La, Ce) のカルベン付加反応

フラーレンに内包された金属原子の動的挙動を自在に制御することは、金属内包フラーレンの分子デバイスへの応用に求められる課題である。本研究では、 $M_2@C_{80}$ (M = La, Ce) に対し、アダマンチリデンカルベンの付加反応を行ない、得られたカルベン付加体について単結晶 X 線構造解析、温度可変 ^{139}La NMR スペクトル解析、常磁性 NMR スペクトル解析、および理論計算によって、内包金属原子の動的挙動変化を検討した。その結果、カルベン付加体では内包金属原子が垂直軸上に局在化することを明らかにした。付加位置の炭素ケージ上の C-C 結合は開裂しており、金属原子間距離が大きく伸長していた。これらの結果から、付加位置の C-C 結合の開裂により炭素ケージ内部の中空間が垂直方向に広がることによって、内包金属原子間の静電的な反発をドライビングフォースとして垂直方向に局在化したことが示唆された。

$Ce_2@C_{78}$ のビスシリル化反応

I_h-C_{80} ケージ以外の炭素ケージに金属原子が二個内包したフラーレンについてはこれまで炭素ケージの構造や内包金属原子の動的挙動などについて未解明のままであった。本研究では、 C_{78} ケージに金属原子を二個内包した金属内包フラーレン $Ce_2@C_{78}$ の合成、単離に成功し、常磁性 NMR スペクトル解析などにより炭素ケージの構造ならびに内包金属原子の局在位置を明らかにした。さらに $Ce_2@C_{78}$ のビスシリル化反応を行ない、常磁性 NMR スペクトル解析や単結晶 X 線構造解析ならびに理論計算などにより、ビスシリル化体における内包金属原子の局在位置についても明らかにした。

$Ce_2@C_{72}$ の合成とキャラクターゼーション

空のフラーレンは五員環同士が隣り合わないとする孤立五員環則 (IPR 則) を満たすことが経験的に知られている。一方で金属内包フラーレンの中には IPR 則を満たさないフラーレン種が存在することが近年明らかにされている。しかしながらこれまで IPR 則を満たさない non-IPR 金属内包フラーレンについては、従来の IPR 則を満たす金属内包フラーレンとは異なる特性を有することが期待されているものの、炭素ケージの構造や内包金属原子の動的挙動、酸化還元特性など未解明の点も多い。本研究では、non-IPR 金属内包フラー

レン $Ce_2@C_{72}$ の合成, 単離に成功し, 常磁性 NMR スペクトル解析などによりその炭素ケージの構造や内包金属原子の局在位置, 酸化還元特性や反応性について明らかにした。

$Ce_2@C_{80}$ の第二の異性体の合成とキャラクターゼーション

I_h 対称を有する C_{80} ケージに金属原子が二個内包した場合, 内包金属原子が炭素ケージ内部で三次元的にランダムな回転運動をしていることが明らかにされている。一方で I_h 対称とは異なる対称性を有する C_{80} ケージに金属原子が二個内包した場合, その内包金属原子の動的挙動がどのようになるのか, ということは, 炭素ケージの対称性と内包金属原子の動的挙動との相関を調べる上でも非常に重要である。本研究では, $Ce_2@C_{80}$ の第二の異性体の合成, 単離に成功し, その炭素ケージが D_{5h} 対称を有することを明らかにした。さらに常磁性 NMR スペクトル解析ならびに理論計算により, $D_{5h}-C_{80}$ ケージに内包された金属原子が二次元的な回転運動を有していることを見出した。また, 対称性の違いに由来する酸化還元特性, 化学反応性の違いを明らかにした。

審査の結果の要旨

金属内包フラーレンは, その特異な構造だけでなく, 金属原子から炭素ケージへの電子移動により, 空のフラーレンにはない特異な電子的・磁気的特性や反応性を示す。最近になって金属内包フラーレンの大量合成・分離法の開発が進み, 炭素ケージの構造や電子構造などが徐々に明らかになってきているが, 未解明の問題も多く, 包括的な理解には至っていない。従来の物理化学的な基礎研究だけでなく, 有機化学的な側面から金属内包フラーレンの特異な分子構造や物性, 化学反応性を解明していくことは金属内包フラーレンの包括的な理解に重要である。さらに化学修飾によりさまざまな機能を導入した誘導体を開発し, 新規な機能性分子としての物性を解明していくことは新炭素素材としての応用や薬学・医学への展開の可能性を探る上でも非常に重要な課題である。本研究では, 金属内包フラーレンにおける内包金属原子の位置や動的挙動についての解明手法を確立するとともに, 種々の化学修飾法の開発に成功し, さまざまな金属内包フラーレン種ならびにその誘導体についての詳細な構造, 内包金属原子の挙動や電子的特性などを解明したものである。また特に, I_h-C_{80} ケージに内包された金属原子の動的挙動を自在に制御することに成功したものであり, これらは新規炭素クラスターの化学分野において高く評価されるものである。

よって, 著者は博士(理学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。