

氏名(本籍)	高野 勇太 (東京都)		
学位の種類	博士(理学)		
学位記番号	博甲第5272号		
学位授与年月日	平成22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	<b>Syntheses and Characterizations of Active Fullerene Derivatives</b> (活性フラーレン誘導体の合成と構造・物性の解析)		
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	関口 章
副査	筑波大学教授	工学博士	鍋島 達弥
副査	筑波大学教授	理学博士	木越 英夫

## 論文の内容の要旨

フラーレンやカーボンナノチューブなどの新規ナノ炭素物質は、その特異な分子構造と三次元 $\pi$ 共役構造に起因する電気・磁氣的性質を利用することにより、化学や材料科学のみならず、医薬やバイオ、ナノサイエンスにいたる多方面での応用が期待され、盛んに研究が行われている。フラーレンを機能化した“活性フラーレン”は、従来のフラーレンとは異なる分子特性を有するため、新規な機能性の発現やユニークな分子設計が可能であると考えられる。

本論文は、これら活性フラーレンの新規化学修飾法の開発を行い、得られた誘導体の構造・物性の解明を試み、さらに、活性フラーレンを電子受容体に用いたドナー・アクセプター連結型分子(D-A分子)の合成を行い、光誘起による分子内電荷分離挙動に関し検討した結果を述べたものである。

### La@C<sub>82</sub>のラジカルカップリング反応

La@C<sub>82</sub>が有する不対電子に着目し、フリーラジカルとのカップリング反応により、その化学反応性を明らかにした。金属内包フラーレンの化学修飾は一般に、フラーレンC<sub>60</sub>において知られている手法をもとにしたアプローチによるものであるが、これら既報の研究とは対照的に、本研究はLa@C<sub>82</sub>の特異なラジカル反応性を解明し、金属内包フラーレンに固有のアプローチによる分子変換法を開発することに成功したものである。

### Ce@C<sub>82</sub>誘導体の合成と磁気異方性解明

Ce@C<sub>82</sub>は、フラーレンケージに内包されたCe原子が4f電子を一つ有するため、f電子スピンを持つ金属内包フラーレンのモデル分子と考えられているが、これまでにその化学反応性に関する報告例は少なく、また、Ce@C<sub>82</sub>誘導体の構造決定に成功した例は無かった。そのため、化学修飾体においてf電子由来の磁氣的影響も明らかにされてはいなかった。本研究は、金属内包フラーレンにおいて化学修飾がf電子由来の常磁性シフトへ与える影響を初めて明らかにしたものである。得られた実験結果は、MRI造影剤等への応用が期待されるGdやLuなどを内包したf電子系金属内包フラーレンの基礎研究として、化学反応性や磁氣的性質についての重要な知見を与えるものであると結論づけられる。

### La<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>のσキノジメタンとの [4 + 2] 環化反応

M<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>の新規分子変換法の確立を目的として、ズルチンを前駆体とするσキノジメタンを用いたLa<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>の [4 + 2] 環化付加体 (6a-b, 7a-b) の合成に成功し、得られた付加体の分子構造の解析と電子的特性の解明を行った。

### π共役拡張型テトラシアフルバレンを用いたLa<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>を鍵分子とするドナー・アクセプター連結型分子の合成

光誘起による分子内の電荷分離挙動の解明は、人工光合成系の構築による太陽エネルギー利用をはじめとして、光機能性材料の応用展開を図る上で重要である。本章では金属内包フラーレンを用いた初めてのドナー・アクセプター連結型分子 (D-A 分子) を合成し、その分子構造および光誘起による分子内電荷分離挙動を明らかにすることに成功した。

### σキノジメタンとC<sub>70</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>10</sub>の [4 + 2] 環化付加反応

トリフルオロメチル化フラーレンC<sub>70</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>10</sub>は、熱に対する高い安定性と有機溶媒に対する高い溶解性を併せ持つ上、電子吸引基の導入による親電子付加に対する安定性を有し、無置換のフラーレンとは大きく異なるπ共役構造に起因する、特異な反応性や分子内及び分子間の相互作用が期待される。フラーレン分子変換法の一つである [4 + 2] 環化付加反応によるC<sub>70</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>10</sub>の高効率な分子変換法の開発に成功した。

### 位置選択的なC<sub>70</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>10</sub>-exTTF<sub>2</sub>連結型分子の合成

フラーレンC<sub>60</sub>は三重に縮退した電子受容性のLUMOを持つとともに、電荷移動の過程において強固な三次元構造に由来する低い再配向エネルギーを有する。このため光誘起電子移動系のアクセプター部位として優れた働きをすると考えられ、多くの研究がなされている。しかしながら、C<sub>60</sub>を鍵分子として用いた系は、有機溶媒への溶解性が乏しい傾向にある。そこで、有機溶媒に対して高い溶解性を示すトリフルオロメチル化フラーレンをC<sub>60</sub>の代わりに用いて、一般的なデバイス加工に用いられる溶液プロセスなどに、より適した材料の開発を試みた。本章では、トリフルオロメチル化フラーレンを用いた光誘起電子移動系のプロトタイプとして、ドナー性分子として優れた特性を持つexTTFをC<sub>70</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>10</sub>に導入した新規D-A分子を合成し、構造解析ならびに物性解明に成功した。

## 審査の結果の要旨

本研究は、従来の空フラーレン類とは一線を画した活性フラーレンの分子特性を利用することにより、新規な活性フラーレン誘導体を合成し、その機能化を行ったものである。それらの誘導体の詳細な構造解析と電子的・磁気的特性の解明に成功した。さらに、ランタノイド金属内包フラーレン及びトリフルオロメチル化フラーレンを鍵分子とする新規D-A分子の合成とその物性解明は、光誘起による分子内電荷分離挙動の観測をはじめ、光機能性分子の基盤研究として重要な知見を与えるものであり、フラーレンの基礎・応用の分野において新たな研究領域を切り開き、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。