

氏名(本籍)	に <sup>かわ</sup> <sup>ひで</sup> <sup>ふみ</sup> 二 川 秀 史 (埼 玉 県)		
学位の種類	博 士 (理 学)		
学位記番号	博 甲 第 4911 号		
学位授与年月日	平成 21 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>Studies on Synthesis, Derivatization and Characterization of Endofullerenes</b> (内包フラーレンの合成, 誘導化および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	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	市 川 淳 士

### 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内包フラーレンの特異な分子構造の決定や物性、化学反応性を解明した結果を述べたものである。

幻の金属内包フラーレン:  $\text{La@C}_n$  ( $n = 72, 74, \text{ and } 80$ )

フラーレンの化学は、クラッチマーのアーク放電による生成法および得られたすすからの有機溶媒による抽出法の確立により大きく展開した。最も多く抽出される  $\text{C}_{60}$  は、その美しい構造と性質により注目を集め、その後、超伝導体などの数多くの発見へとつながった。一方で金属原子や金属クラスターをフラーレン内部に閉じ込めた金属内包フラーレンは、1991年に Smalley らによってその合成と抽出が報告された。このとき、すす中には  $\text{La@C}_n$  ( $n = 60, 74, 82$ ) が存在していることが質量スペクトルにより確認されたものの、有機溶媒中へは  $\text{La@C}_{82}$  のみしか抽出されなかった。その後、 $\text{La@C}_{82}$  を中心に金属内包フラーレン化学が展開する一方で、現在に至るまで  $\text{La@C}_n$  ( $n = 60, 72, 74$ ) の抽出・単離例はなく、missing metallofullerene と呼ばれている。本研究では、これら missing metallofullerene ( $\text{La@C}_{72}$ ,  $\text{La@C}_{74}$ ,  $\text{La@C}_{80}$ ) の構造と物性に着目し、誘導化による抽出法を開拓するとともに、それらの構造決定や物性を解明した。

金属内包フラーレン  $\text{La}_2\text{@C}_n$  ( $n = 72, 78$ ) の構造と化学反応性の検討

金属内包フラーレンは、1991年に報告された La 内包フラーレンの大量合成と有機溶媒中への抽出の報告以来、特異的に有機溶媒中へと抽出される  $\text{La@C}_{82}$  や  $\text{La}_2\text{@C}_{80}$  を中心に研究が展開されてきた。一方で、生成量が少なく、溶解性の低い金属内包フラーレンには、未だに構造や物性が明らかにされていないものも多く存在する。金属内包フラーレン化学において、構造解明は、その後の物理的、化学的性質を理解する上で大きな役割を果たすため、最も重要な研究課題である。本研究では、最終的な構造決定に至っていなかった金属内包フラーレン  $\text{La}_2\text{@C}_n$  ( $n = 72, 78$ ) に着目し、それらの構造決定と化学反応性を解明した。

フラーレン内部の窒素原子が及ぼすフラーレンケージへの影響

量子コンピューターは、次世代のコンピューティングシステムとして期待され、これまでに様々な量子ビットが提案されてきた。中でも、フラーレン内部に窒素原子を閉じ込めた  $\text{N@C}_{60}$  は、その長いスピン緩和

和時間とフラーレンケージによって電子スピンの外部環境から遮断されているため、量子コンピューターの構築素子として有用であるとされている。また、内包フラーレン化学の視点からも、ケージとの間に結合や電子的相互作用がない内包原子がフラーレンケージ上や外部環境にどのような影響を及ぼすのか興味を持たれる。本研究では、窒素内包フラーレンの大量合成、単離を行い、過渡吸収スペクトル等を用いた光物性について検討し、 $N@C_{60}$  の三重項励起寿命が  $C_{60}$  に比べて非常に短いことを明らかにした。この結果は窒素上のスピンの  $N@C_{60}$  の三重項励起状態 ( $^3(N@C_{60})^*$ ) に対して内部から磁気的影響を及ぼしていることを示唆しており、その影響により三重項励起寿命が  $C_{60}$  に比べて短くなったと考察される。さらにこの結果は光を用いて  $N@C_{60}$  の電子スピンを高速に制御できる可能性を示しており、 $N@C_{60}$  を用いた量子コンピューターの実現に向けて有用な知見を与えるものである。

フラーレン  $C_{60}$  への含硫黄ヘテロ環状カルベンの導入

$C_{60}$  の誘導化法の開発は、 $C_{60}$  のみならず、 $C_{60}$  ケージを有する内包フラーレン ( $H_2@C_{60}$  や  $Ne@C_{60}$ ,  $N@C_{60}$  等) の多様性を増大させ、新たな可能性を切り開く。例えば、 $N@C_{60}$  はケージ上に置換基を導入することにより、磁気的特性を大きく変えることができ、量子コンピューターにおける応用範囲を大きく広げられる。本研究では、新たなフラーレン誘導化法の開発を目的に、含硫黄ヘテロ環状カルベンを用いた新規フラーレン誘導体の合成を検討し、新規フラーレン誘導体の合成に成功するとともに、ジシレンと二硫化炭素の形式的な環化付加反応によるカルベンの生成を見いだした。

## 審査の結果の要旨

1985年のフラーレン  $C_{60}$  の発見以来、 $sp^2$  炭素からなる球状かご構造内部の中空空間に原子を入れる試みが活発に行なわれきた。これまでに金属原子、希ガス、窒素原子などを一個あるいは複数個内包したフラーレンが生成・単離されている。これらは、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し、他に類を見ない構造、性質を有する興味深い物質群である。そのため、内包フラーレンは、新炭素素材として多分野において注目され、量子コンピューターの構築素子から抗がん剤に至るまで、幅広い分野での応用が期待されている。本研究は、有機溶媒中への抽出が困難な Missing metallofullerene の抽出法の開拓とそれらの構造と物性を明らかにするとともに、構造決定が未だに行われていない  $La_2@C_{72}$  や  $La_2@C_{78}$  の構造と物性の解明や量子コンピューターを構築する量子ビットとして期待されている  $N@C_{60}$  の光物性の解明、フラーレンの新規誘導化法の開発を行った。これらは既存の内包フラーレン化学の発展に寄与しただけでなく、幻の金属内包フラーレンという新たな研究領域を切り開き、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。