【110】

氏　名（本籍）	佐藤　悟（新潟県）
学位の種類	博　士（理　学）
学位記番号	博　甲　第　5631　号
学位授与年月日	平成23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 Regioselective Functionalization and Solid-state Properties of Endohedral Metallofullerenes** （金属内包フラーレンの位置選択的化学修飾および固体物性の解明に関する研究）

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	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π共役構造に起因する電気・磁気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ている。金属内包フラーレンの選択的化学修飾法の開発や置換基導入による物性制御は、フラーレン自身の反応性の解明のみならず新規な機能性分子の創製において非常に重要な研究課題である。

本論文は、新規な化学修飾の探索として可逆反応を用いたジエン類、およびジアジリン誘導体による分子変換法の開発を試み、さらに一般的に困難とされるフラーレン分子の単結晶化を誘導体化により成し遂げ、未解明であった金属内包フラーレンの伝導度特性評価を検討した結果を述べたものである。

$La@C_{82}$ とジエンとの位置特異的可逆付加反応

フラーレンの可逆反応は、化学反応を利用した分離法や、位置選択的多段階付加反応におけるテンプレート法に活用されており興味深い有用な反応系である。すでに金属内包フラーレン $La@C_{82}$ とシクロペンタジエン（Cp）の環化付加反応において、位置選択的かつ可逆的に付加反応が進行することが見出され、熱力学的パラメーターについても合わせて報告されている。しかしこの反応は室温条件下において付加体の安定性が低く、速やかに逆反応が進行する。また一付加体の合成に大過剰量の Cp を必要とすることから、より反応性を制御する方法が必要とされていた。本研究では反応機構の検証および付加体の安定性の向上を目的としてシクロペンタジエン誘導体（Cp*）を用いて $La@C_{82}$ との反応が検討された。$La@C_{82}Cp^*$ が高収率で生成し、一付加体が1種類のみ得られること、すなわち位置特異的に付加反応が進行することが見いだされ、$La@C_{82}Cp^*$ の分子構造が単結晶X線構造解析により決定された。分子軌道や電荷密度、炭素上の曲率を考慮して、複数の付加位置での熱的安定性が比較検討され、X線構造解析により明らかとなった付加位置が最も安定であることが明らかとなり、これが付加反応の特異性に大きく寄与していることが示唆された。

金属内包フラーレン誘導体の位置選択的化学修飾

C_{60} に代表されるフラーレンの化学修飾において、二分子以上の置換基を有する多付加体の合成は、誘導体の化学反応性に関する知見が得られるだけでなく、複数の官能基を導入することで溶解性の向上、複数の機能の付与といったフラーレンの機能面においての展開が期待され、精力的に研究が行われてきた。しかしフラーレンの反応性の高さから2段階目以降の反応においては反応位置の制御が困難になり、多くの異性体が生成するという問題点があった。本研究では金属内包フラーレンの付加反応における反応種の化学反応性に注目し、異なる化学反応性を示す反応種を組み合わせることにより、位置選択的に金属内包フラーレン多付加体を合成することに成功した。これは金属内包フラーレンへ異なる官能基を高収率、高選択的に導入することに成功したものであり、この結果は種々の官能基を有する金属内包フラーレン多付加体の分子設計を可能にするものである。

金属内包フラーレン誘導体の電荷輸送特性

金属内包フラーレンは C_{60}, C_{70} といった空フラーレンとは大きく異なる構造、電子特性を有しており、将来のナノマテリアルの有望な材料として非常に興味深い化合物であるが、結晶化が困難であることから、未だその固体物性に関する研究例は少なかった。本研究では金属内包フラーレン La@C_{82} の高い電子授受能に着目し、La@C_{82}Ad 誘導体の単結晶化を行い、未解明であった電荷輸送特性評価が試みられた。電荷輸送特性評価は Time-resolved microwave conductivity（TRMC）法を用いて行なわれた。TRMC 法による移動度測定において、La@C_{82}Ad の単結晶は、これまでに報告された電子共役系有機材料の中でも格段に高い値を示した。単結晶のパッキング構造から、分子間の軌道の重なりが大きくなり高い電子移動度を実現したと考えられている。さらに La@C_{82}Ad 単結晶が導体であることを示唆する結果も得られ、密度汎関数を用いた理論計算により、La@C_{82}Ad 単結晶のバンドギャップが 0.005 eV と非常に小さいことが明らかとなった。この小さいエネルギー差により La@C_{82}Ad 単結晶が導体としての性質を示したことが示唆された。

カルベンを用いたフラーレンの新規化学修飾

3-トリフルオロメチル-3-フェニルジアジリン（TPD）をカルベン発生種として用いたフラーレンの機能化が検討され、TPD がフラーレンの化学修飾に有効であることが明らかとなった。さらに、金属内包フラーレン La@C_{82} との反応にも適用され、TPD は金属内包フラーレンの高選択的な誘導化に有効であることが明らかとなった。

審 査 の 結 果 の 要 旨

本研究は、金属内包フラーレンの化学反応性に着目し、ジエンを用いた可逆反応の開拓とその誘導体の構造解析、さらに金属内包フラーレン誘導体に対する位置選択的な化学修飾に成功したものである。これらの結果は金属内包フラーレンの化学反応に重要な知見を与えるとともに、様々な官能基を有する金属内包フラーレン多付加体の分子設計を可能にするものである。また金属内包フラーレン誘導体の電荷輸送特性評価を行い、単結晶化による配列制御により金属内包フラーレンが優れた電子輸送能を有することを明らかにした。これまでほとんど未解明であった金属内包フラーレンの固体物性を明らかにすることで、金属内包フラーレンの材料分野への応用の可能性を切り開いた。これらは、ナノ炭素化学におけるフラーレンの基礎・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。