

氏名(本籍)	栗原広樹(広島県)
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	博甲第6014号
学位授与年月日	平成24年3月23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	数理工学科学研究科
学位論文題目	<b>Studies on Synthesis, Derivatization and Characterization of Endohedral Metallofullerenes</b> (金属内包フラーレンの合成、誘導体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 工学博士 鍋島 達 弥
副査	筑波大学教授 理学博士 木越 英 夫
副査	筑波大学教授 理学博士 市川 淳 士

### 論文の内容の要旨

$sp^2$ 炭素のみからなる球状かご構造を有するフラーレンの内部に原子を入れる試みが活発に行なわれ、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。なかでも金属原子を内包した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非常に興味深い物質群である。そのため金属内包フラーレンは、新炭素素材として材料科学はもとより、医学・薬学やバイオ、ナノサイエンスなど幅広い分野での応用が期待されている。本論文は、金属内包フラーレンの合成、構造、化学反応性、電子的特性を明らかにするとともに、それらの誘導体化について検討した結果を述べたものである。

#### $Sc_2C_2@C_{80}(C_{2v})$ の構造解析

Sc内包フラーレンは、他の金属内包フラーレンに比べて多様な炭素ケージ構造および内包種構造を有するため、その構造や特性について非常に興味を持たれている。これまでに、1つまたは2つのSc原子や $Sc_3C_2$ や $Sc_2C_2$ 、 $Sc_3N$ 、 $Sc_2O$ 、 $Sc_2S$ 、 $Sc_2CN$ 等の金属クラスターを内包したSc内包フラーレンが報告されている。中でもSc原子と炭素原子のみからなるSc内包フラーレンは、内包 $C_2$ ユニットの有無により全く構造が異なるため、その構造を明らかにすることが非常に重要である。近年 $Sc_3@C_{82}$ 、 $Sc_2@C_{84}$ 構造を有すると広く信じられてきたSc内包フラーレンが、 $^{13}C$ NMR測定および単結晶X線構造解析に基づき再検証され、金属カーバイド内包構造を有する $Sc_3C_2@C_{80}$ 、 $Sc_2C_2@C_{82}$ 構造であったことが明らかにされている。一方、2つのSc原子を含む金属内包フラーレン $Sc_2C_{82}$ はSc内包フラーレンの抽出が報告された当初より主生成物の1つとして確認され、2つの構造異性体(I, II)の単離が行われたが、構造に関する知見は2つのSc原子が $C_{82}(C_3)$ ケージに内包された $Sc_2@C_{82}(C_3)$ とする理論計算のみであった。本研究では $Sc_2C_{82}(I)$ の構造を明らかにするため、 $^{13}C$ -enriched  $Sc_2C_{82}(I)$ を合成し、 $^{13}C$ NMR測定を行った。その結果、内包 $C_2$ に特有の低磁場領域の $^{13}C$ NMRシグナルが観測され、 $Sc_2C_{82}(I)$ の構造は $Sc_2@C_{82}$ ではなく、 $Sc_2C_2@C_{80}$ 構造であることが示唆された。また、

$C_{80}$  ケージに由来する  $^{13}\text{C}$  NMR シグナルは、室温では  $C_s$  対称を、高温では  $C_{2v}$  対称を示した。同様に、温度可変  $^{45}\text{Sc}$  NMR 測定において、室温では 2 本観測されたシグナルが温度上昇に伴い 1 本のシグナルとして観測された。以上の結果より、炭素ケージ内の  $\text{Sc}_2\text{C}_2$  クラスタが室温では固定され、高温では回転することが示唆された。また、 $\text{Sc}_2\text{C}_2@C_{80}$  誘導体の単結晶および  $\text{Sc}_2\text{C}_2@C_{80}/\text{Co}$  (OEP) の共結晶の X 線構造解析からも、 $\text{Sc}_2\text{C}_2$  (I) が  $\text{Sc}_2\text{C}_2@C_{80}$  ( $C_{2v}$ ) 構造であることを明らかにした。

#### **$\text{Sc}_2\text{C}_2@C_{80}$ ( $C_{2v}$ ) カルベン誘導体の合成とキャラクタリゼーション**

金属内包フラーレンを素材として活用していくためには、その特性解明や官能基化法の開発が重要である。近年、高性能な合成法や単離法の開発に伴い生成量の多い金属内包フラーレン  $\text{M}@C_{82}$  や  $\text{M}_3\text{N}@C_{2n}$  の物性や反応性に関する研究が盛んに行われている。一方で、 $\text{Sc}_2\text{C}_2$  クラスタ内包フラーレンに対する化学的性質はほとんど明らかになっていなかった。本研究では  $\text{Sc}_2\text{C}_2@C_{80}$  ( $C_{2v}$ ) の化学的性質を明らかにする目的で、アダマンタンジアジリンとの光反応を行った。その結果、 $C_{80}$  ( $C_{2v}$ ) ケージは 22 個の非等価炭素を有するにもかかわらず、5 つの  $\text{Sc}_2\text{C}_2@C_{80}\text{Ad}$  異性体が得られた。5 つの異性体のうち 3 つの単結晶 X 線構造解析に成功し、それぞれの付加体構造を明らかにした。さらに、酸化還元電位測定により  $\text{Sc}_2\text{C}_2@C_{80}\text{Ad}$  の電子的特性を明らかにした。

#### **$\text{Sc}_2\text{C}_2@C_{2n}$ ( $n = 40, 41, 42$ ) における内包種の構造解析**

これまで種々の  $\text{Sc}_2\text{C}_2$  内包フラーレンが合成され、 $^{13}\text{C}$  NMR 測定や単結晶 X 線構造解析等により、その構造が明らかにされてきた。しかしながら、単結晶 X 線構造解析はフラーレンの球状構造に由来する結晶格子内での回転を制御するために、誘導体を用いて構造解析が行われた。金属内包フラーレンは誘導化により内包種の挙動が変化する例が報告されており、無置換体における  $\text{Sc}_2\text{C}_2$  内包構造はほとんど明らかにされていなかった。本研究では、 $\text{Sc}_2\text{C}_2$  内包フラーレン  $\text{Sc}_2\text{C}_2@C_{2n}$  ( $n = 40, 41, 42$ ) と  $\text{Co}$  (OEP) (OEP: Octaethylporphyrin) との共結晶の作成し、単結晶 X 線構造解析を行った。その結果、炭素ケージのサイズおよび対称性が内包種の構造や動的挙動に大きく影響を与えていることが示唆された。

#### **$\text{Sc}_2@C_{82}$ ( $C_{3v}$ ) の構造解析**

2 つの Sc 原子と炭素のみからなる Sc 内包フラーレンの生成は多数報告されているが、 $^{13}\text{C}$  NMR 測定または単結晶 X 線構造解析を用いて実際に構造決定された Sc 内包フラーレンは少ない。また、構造決定されているものの多くは  $\text{Sc}_2\text{C}_2$  内包フラーレンであり、Sc 原子のみを内包した Sc 内包フラーレンの報告は  $\text{Sc}_2@C_{16}$  と  $\text{Sc}_2@C_{78}$  のみであった。本研究では、 $\text{Sc}_2\text{C}_2@C_{80}$  ( $C_{2v}$ ) の異性体である  $\text{Sc}_2\text{C}_2$  (II) の構造を明らかにするため、 $^{13}\text{C}$  NMR 測定を行った。その結果、内包  $C_2$  に由来する低磁場領域のシグナルは観測されず、 $\text{Sc}_2\text{C}_2$  (II) の構造は  $\text{Sc}_2\text{C}_2@C_{80}$  ではなく、2 つの Sc 原子が内包された  $\text{Sc}_2@C_{82}$  ( $C_{3v}$ ) 構造を有することを明らかにした。また、 $^{45}\text{Sc}$  NMR 測定から 2 つの Sc 原子は等価であることが示され、 $C_{82}$  ケージ内で回転運動していることが示唆された。さらに、酸化還元電位測定により、 $\text{Sc}_2@C_{82}$  ( $C_{3v}$ ) の電子的特性を明らかにした。その結果、同じ  $C_{82}$  ( $C_{3v}$ ) ケージを有する  $\text{Sc}_2\text{C}_2@C_{82}$  ( $C_{3v}$ ) と酸化電位が大きく異なることが明らかになった。これは、内包  $C_2$  の有無がフラーレンの電子的特性に大きく寄与することを明らかにした初めての例である。

#### **$\text{Sc}_3\text{C}_2@C_{80}$ ビスフレロイド誘導体の合成とキャラクタリゼーション**

フラーレンはその球状構造と特異な電子的特性から様々なアプローチによる研究が行われている。一般的に  $sp^2$  炭素のみからなるフラーレンケージ上への化学修飾や超分子の構築など外側からのアプローチや原子や分子、不安定なクラスタでさえ安定に内包できる内側の研究が盛んに行われている。3 つ目のアプローチとして五員環と六員環のみからなる炭素骨格そのものを変換・拡張する試みが行われている。ケージを構成する炭素原子とヘテロ原子を置き換えたヘテロフラーレンやフラーレン骨格に四員環や七員環を組み込んだ拡張フラーレンなどが報告されていた。さらに近年、合理的な化学修飾法を用いてフラーレン骨格に大きな開口部を形成し、原子 ( $\text{He}$ ,  $\text{Ne}$ ) や小さな分子 ( $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ) をケージ内部に取り込み、開口部を閉

じ直すことで内包フラーレンを合成する方法が“分子手術”と呼ばれ注目されている。これまで金属内包フラーレンに対する骨格変換のアプローチはほとんどなく、骨格変換に伴う内包種の挙動や電子的特性の変化、さらには開口部を形成することで内包種が離脱するかなど非常に興味をもたれる。本研究では金属内包フラーレンの骨格変換を目的として、 $\text{Sc}_3\text{C}_2@C_{80}$  とテトラジンとの熱反応を検討した。その結果、 $C_{60}$  とテトラジンとの反応でみられたフラーレン骨格に四員環を有する構造ではなく、予想外にも  $\text{Sc}_3\text{C}_2@C_{80}$  ビスフレロイド誘導体が選択的に生成した。フラーレンケージ骨格に 14 員環の開口部を有することを明らかにした。

## 審査の結果の要旨

本研究は、Sc 内包フラーレンのケージ構造のみならず、内包クラスター構造や電子状態、さらに動的挙動について明らかにし、金属内包フラーレンの基礎的理解を深めることに成功したものである。また、 $\text{Sc}_2\text{C}_2$  内包フラーレンの反応性の解明や金属内包フラーレンの骨格変換など金属内包フラーレンの誘導体化に対し重要な知見を得た。本研究成果は、金属内包フラーレンの包括的な理解と応用に向けた礎として大きく寄与するものと位置づけられる。よって、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。

平成 24 年 2 月 14 日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、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。