

氏 名 (本籍) 佐 藤 久美子 (茨 城 県)

学 位 の 種 類 博 士 (理 学)

学 位 記 番 号 博 甲 第 6385 号

学位授与年月日 平成 25 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 Silylated Endohedral Metallofullerenes**
(シリル化金属内包フラーレン誘導体の合成と物性解明に関する研究)

主	査	筑波大学教授	理学博士	赤 阪 健
副	査	筑波大学教授	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

C_{60} をはじめとするフラーレンは、かご型の π 共役構造を有し、ケージの sp^2 炭素の歪みに由来する高い反応性を示すことが知られている。これまでに、フラーレン内部に金属原子やクラスターを閉じ込めた金属内包フラーレンが生成・単離されており、 C_{60} や C_{70} と異なる性質を持つだけでなく、他に類を見ない構造、電氣的・磁氣的性質を示すことが明らかとなっている。特に、化学修飾を用いた分子変換法は、機能性物質材料を創製する上で重要な研究として位置づけられている。一方、金属内包フラーレンのシリル化反応ではジシリランおよびシラシクロプロパンの反応が報告されている。 $La_2@Ih-C_{80}$ のジシリラン付加体でも、 C_{60} のシリル化フラーレン同様の電子的物性の変化が見られたが、さらに興味深いことは、フラーレンケージ内の静電ポテンシャル分布が変化し、内包金属原子の動的挙動が制御できるようになったことである。このように、シリル化金属内包フラーレンの研究においては、未知の分子物性を見出す可能性が多いにある。近年では、クラスターフラーレンの代表例である $M_3N@Ih-C_{80}$ ($M = Sc, Lu, Y$) の研究が盛んに行われ、 $La_2@Ih-C_{80}$ の基礎研究は新炭素素材の開発という点においても大変有意義なものである。本研究では、クラスターフラーレンのシリル化反応に焦点を当て、シリル化で期待される電子的特性のチューニングやクラスターの挙動制御の探求を行うとともに、新規なシリル化反応の開発について検討した結果を述べたものである。

ビスシリル化 $Lu_3N@Ih-C_{80}$

これまでに報告されている金属内包フラーレン $La_2@Ih-C_{80}$ や $Sc_3N@Ih-C_{80}$ のシリル化反応は、ジシリランによるビスシリル化反応、シラシクロプロパンによるカルボシリル化反応である。これら電子供与性の高いケイ素原子を導入することにより、内部金属やクラスターの動的運動を制御するほか、導入するケイ素原子の数によって酸化還元電位を微細にチューニングすることが可能であると分かっている。

近年では、クラスターフラーレン $M_3N@Ih-C_{80}$ ($M = Sc, Lu, Y$) の LUMO 準位が太陽電池のアクセプター材料として利用するのに大変有利であることが分かり、盛んに研究が進められている。しかしながら、 $Ih-C_{80}$ 構造を有する金属内包フラーレンに対するシリル化反応は、 $M_2@Ih-C_{80}$ ($M = La, Ce$) や $Sc_3N@Ih-C_{80}$ のみである。ジシリラン付加体は、フラーレンの LUMO 準位を効果的に上昇させることが可能であることから、

$M_3N@Ih-C_{80}$ との組み合わせにより、更なる LUMO の上昇が予想され、有機太陽電池材料としての可能性が期待される。

本研究では、クラスターフラレン $M_3N@Ih-C_{80}$ ($M = Sc, Lu, Y$) の中で最も LUMO 準位が高い $Lu_3N@Ih-C_{80}$ に着目し、ジシリラン付加体 $Lu_3N@Ih-C_{80}(R_2Si)_2CH_2$ ($R = Mes, Dep$) を合成し構造解析に成功した。すでに報告されている $Sc_3N@Ih-C_{80}(Mes_2Si)_2CH_2$ との構造・物性の違いについて比較したところ、付加体のいくつかは類似の構造を有することが示された。このように、クラスターの種類によらず、 $Lu_3N@Ih-C_{80}$ に対してもビスシリル化反応を展開できることが明らかとなった。また、Mes 基と Dep 基を用いた場合の反応性の違いについて比較したところ、Dep 付加体では、Mes 付加体では観測されなかった付加位置を有する異性体の存在が初めて確認できた。電子的特性を明らかにするために酸化還元電位測定を行い、置換基の種類によって LUMO 準位を微細にチューニングできることを見出した。

モノシリル化 $Lu_3N@Ih-C_{80}$

これまでに報告されている $Ih-C_{80}$ 構造の金属内包フラレンのシリル化反応は、電子供与性の高いケイ素原子を導入することにより、内部金属やクラスターの動的運動を制御するほか、導入するケイ素原子の数によって酸化還元電位を微細にチューニングすることが可能であると分かっている。これらの特性は、フラレンケージの π 共役の変化やケイ素置換基の付加位置にも起因しているものと考えられる。このような金属内包フラレンに特徴的な性質をより詳細に明らかにするためには、これまでにない付加位置・付加様式を有するケイ素化金属内包フラレンを合成することが課題となる。本研究では、新規で汎用性のあるシリル化反応の開発を目指し、これまでとは付加位置・付加様式の異なる [2+1] 環化付加反応が進行すると予測されるシリレンの反応に着目した。光反応により生成するジシリラン付加体とは異なり、熱分解により発生するシリレンを用いたモノシリル化反応の検討を行い、生成物を単離・精製し、その構造を明らかにした。得られた付加体の単結晶 X 線構造解析に成功し、[5,6]-open 付加構造の詳細を明らかにした。 $Ih-C_{80}$ のケージ構造を有する金属内包フラレンの中で、[5,6]-open 付加構造の例は、2012 年に報告されたアジドによる窒素類縁体のみである。また、シリル化金属内包フラレンにおいても [5,6]-open 付加体は初めての付加構造であることから、電気化学的性質やクラスターの運動についての違いを比較する上で大変重要な研究成果である。また、電気化学測定において、付加体は $Lu_3N@Ih-C_{80}$ に比べて第一酸化電位・第一還元電位のカソードシフトが観測されたことから、モノシリル化フラレンにおいても、ケイ素置換基からの電子供与により電子豊富な金属内包フラレンへと分子変換されたことが明らかとなった。

審 査 の 結 果 の 要 旨

本研究では、クラスター金属内包フラレン $Lu_3N@Ih-C_{80}$ に対する系統的なケイ素化反応とその構造解析を行い、他のケイ素化金属内包フラレン同様、特異的な性質を発現することを明らかにした。特にシリレン付加体については、金属内包フラレンとシリレンの効率良い反応方法を見出した最初の例である。種々あるシリレン前駆体のなかでも、熱分解によりシリレンを発生する前駆体が有効であることが分かった。同時に、金属内包フラレン誘導体の中でも極めて特異な付加様式・クラスターの挙動を示す誘導体であることを明らかにした。シリレンを反応剤とするモノシリル化を新たに開拓することができ、今後様々な金属内包フラレンとの反応が期待できる。さらに、付加位置・付加様式の異なる $Lu_3N@Ih-C_{80}$ のモノシリル化及びビスシリル化誘導体の電子的特性について評価し、いずれもフラレンの LUMO 準位を効率良く上昇させるのに有用であることが明らかとなった。このように、多様なシリル化反応を用いることによって、内包種の運動や位置、電子的特性を間接的に変換できれば、分子スイッチや有機太陽電池等のナノマテリアルサイエンスへの応用が可能であると考えられる。これらの研究は、シリル化金属内包フラレンの包括的な研

究の一貫に位置づけられ、新たな機能物質の創製に重要な知見を与えるものであると結論付けられる。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 25 年 2 月 18 日、数理物質科学研究科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。