

氏 名 大 窪 清 吾

学位（専攻分野） 博士(理学)

学 位 記 番 号 総研大甲第631号

学位授与の日付 平成14年9月30日

学位授与の要件 数物科学研究科 機能分子科学専攻

学位規則第4条第1項該当

学 位 論 文 題 目 Electronic Structure and Chemical Properties of Endohedral
Metallofullerenes

論 文 審 査 委 員 主 査 教授 小杉 信博
教授 永瀬 茂
教授 横山 利彦
助教授 加藤 立久
助教授 菊池 耕一（東京都立大学）

論文内容の要旨

フラーレンケージ内に金属原子を内包した金属内包フラーレンは、その特異な構造から新しい分子材料として期待され、多くの研究がなされている。内包される金属の種類、個数、さらに外側のフラーレン構造など、それぞれの組み合わせにより、多様性に富んだ物性の発現が期待される。ゆえに金属内包フラーレンのケージ構造についての系統的な研究は、物質科学的な興味のみならず分子科学的にも重要な問題である。しかしながらその生成効率は高くない。そのために、溶媒との相互作用や各種試薬との反応性など、その化学的性質はよく知られていない。このような現状で、特定の金属内包フラーレンの一連の異性体について系統的な研究を行うことの意義は大きい。

本論文は、金属内包フラーレンの電子状態と化学的性質について分析化学的、分光学的な立場から系統的な検討を行い、5つの章からなっている。第1章は、金属内包フラーレンについての説明とこれまでの研究についての概略並びに本研究の目的を示してある。第2章では、金属内包フラーレンの化学的性質について検討し、特定の溶媒との相互作用について議論した。吸収スペクトル、ESRスペクトルの測定から $\text{La}@\text{C}_{82}$ は、ピリジン、DMF(ジメチルホルムアミド)中でほぼ100%の収率で可逆的に還元される事を発見した。DMF溶液の ^{13}C -NMR、 ^{139}La -NMR測定により、 $\text{La}@\text{C}_{82}$ アニオンの生成を確認した。また、 $\text{La}_2@\text{C}_{80}$ についても同様の実験を行い、 $\text{La}_2@\text{C}_{80}$ アニオンに特徴的なESRスペクトルを観測した。ピリジン、DMFが金属内包フラーレンを選択的に効率よく抽出することや、またアニリンは金属内包 C_{60} を抽出するただ1つの溶媒であることが知られている。この発見は金属内包フラーレンと特定の溶媒との特異な相互作用についての一つの説明を与えることができる。第3章では、金属としてランタンを内包した一連の $\text{La}@\text{C}_n$ (@はLaが C_n に内包されていることを示す)の分離精製について述べた。具体的にはnの異なるサイズで得られるケージ異性体の個数を確定し、さらにそれらの電子状態についての基本的なキャラクタリゼーションを行った。 $\text{La}@\text{C}_n$ の安定性が溶媒に依存することに注目し、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)の移動相にクロロベンゼンを使用することを新たに提案した。この方法によりこれまでに単離の報告があるフラーレンサイズ82, 86, 90のほかに、76から88まで、一連の $\text{La}@\text{C}_n$ 分子を高い純度で得ることに成功した。得られた一連の $\text{La}@\text{C}_n$ 分子について、紫外-近赤外の吸収スペクトルを測定した。第4章では、一連の $\text{La}@\text{C}_n$ 分子について電子スピン共鳴(ESR)の温度変化測定を行い、詳細な電子状態についての検討を行った。ESRパラメーターの異方性の解析から、ラジカル電子はフラーレンの π 軌道上に存在し、分子の電子状態は形式的に $\text{La}^{3+}@\text{C}_n^{3-}$ で描写できることを明らかにした。更に、特定のフラーレンケージ($\text{La}@\text{C}_{80}$ -I、 $\text{La}@\text{C}_{84}$ -II)では、対称性の高いフラーレンケージ構造に由来するヤーンテラー変形が起きている可能性を示した。また、金属内包フラーレンを酸化、還元したイオンについて、その電子状態についての検討も行った。第5章では、前章までに得られた結果と今後の研究の展開について議論した。

論文の審査結果の要旨

現在、金属内包フラーレンの研究が盛んであるが、炭素の数が異なるものが多種存在し、金属の方も多種組み合わせがあるため、その構造と物性、反応性を系統的に理解することはかなり困難である。大窪清吾君はランタノイド金属(主に La と Gd)を内包する金属内包フラーレンに関して、分析化学的考察からこれまでに報告されていなかった異性体を分取・精製することに成功し、炭素数76から90迄の炭素ケージに La 金属が1個内包された一連の内包フラーレンについて系統的に電子状態と化学的性質について調べつくし、5章からなる博士論文にまとめている。すでにその内容は国際論文雑誌に1報発表され、さらに1報投稿中である。

本論文の内容として、まず、アーク放電法で得られた炭素ススの抽出液を高速液体クロマトグラフ(HPLC)で分析・分取・精製する際に、HPLCの溶離分解能を保ったまま金属内包フラーレンの化学的安定性を保持し得る溶離溶媒としてクロロベンゼンを用いることを提案している。このアイデアにより、これまでに単離が難しく報告例のなかった炭素数76, 80, 84, 86, 88などの La 金属一個入り内包フラーレン異性体(La@C_n)の分取・精製に成功している。

次に、得られた一連の La@C_n(n=76~90)異性体17種すべてについて、ESR分光測定と電子吸収測定を行って、電子状態・スピン状態の性格付けを行っている。特に全ての異性体について決定した ESR パラメータ(異方的なg値、異方的な超微細構造(hfc)定数、核四重極定数)から、全ての異性体について、ラジカル電子は炭素ケージのπ軌道上に局在し電子状態は形式的に La³⁺@C_n³⁻と記述できることを見いだした。また La@C₈₀-I と La@C₈₄-II については、対称性の高いフラーレンケージ構造がヤーンテラー変形している可能性を示した。

さらに、ランタノイド金属の内包フラーレンと溶媒との相互作用についても調べている。含窒素溶媒(ピリジン、ジメチルホルムアミド)とは強く相互作用することから、溶解させて放置するだけで金属内包フラーレンが化学的に還元されることを発見した。ESR 測定法、電子吸収測定法、並びに NMR 測定法を用いて、電気化学的還元法で得られたアニオン種との比較を行うことで、この化学的還元効果を実験的に証明した。また、化学的還元法で得られた Gd@C₈₂ と La₂@C₈₀ のアニオン種や、化学的酸化法で得られた Gd@C₈₂ のカチオン種の ESR 測定を行い、各イオン種の電子状態を決定している。

このように大窪君は系統的研究が不足していた多種多様な金属内包フラーレンの構造と物性、反応性に関して、独自の単離方法に基づき得た一連の金属内包フラーレンの各種分光学研究を行うなど、フラーレンの研究分野に大きく貢献していると判断された。よって、大窪君の論文は博士論文に値するものであると審査委員全員が結論した。

約3時間、学位論文の内容説明を聞きながら、博士論文に関する専門分野ならびに基礎的な知識に関する質問を行った。大窪君は金属内包フラーレンの研究の背景をよく理解していると同時に、分析化学、ESR 測定法、電子吸収測定法、NMR 測定法など分光学的手段の基礎知識についても修得していると判断された。また、学位論文を明解な英文でまとめており、英語に関する学力は十分な水準に達していると判断された。

以上、大窪清吾君は博士論文を中心としてその周辺分野まで含めて幅広い学識を有していると判断した。また、8月30日開催の公開発表会による最終審査にも合格した。