

|          |   |
|----------|---|
| 氏 名      | むら た みち ひさ<br>村 田 理 尚   |
| 学位(専攻分野) | 博 士 (工 学)   |
| 学位記番号    | 工 博 第 2669 号  |
| 学位授与の日付  | 平成 18 年 3 月 23 日  |
| 学位授与の要件  | 学位規則第 4 条第 1 項該当  |
| 研究科・専攻   | 工学研究科物質エネルギー化学専攻  |
| 学位論文題目   | Organic Synthesis of Endohedral Fullerenes Encapsulating Molecular Hydrogen<br>(水素分子を内包したフラーレンの有機化学的合成) |
| 論文調査委員   | (主 査)<br>教授 小松 紘一 教授 光藤 武明 教授 小澤 文幸   |

### 論 文 内 容 の 要 旨

ナノメートルサイズの球状炭素分子であるフラーレンの骨格内部に小分子や希ガスあるいは金属などの原子を入れた、いわゆる内包フラーレン類は、特異な電子構造に関する基礎研究面のみならず電子デバイスや医療分野などへの応用面においても高い注目を集めている。しかし、従来これらの製造はきわめて効率の低い物理的手段に依存しており、新しい製造法の開発が強く望まれている。本論文は、代表的な小分子としての水素分子を内包したフラーレンの初めての有機化学的な合成法に関する実験的および理論的研究の結果をまとめたものであり、序論および本論 6 章より構成されている。

序論では、本研究の背景、目的、および内容について概説している。

第 1 章では、フラーレン  $C_{60}$  と 1,2,3-トリアジン誘導体との熱反応について検討している。反応混合物のシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより、アザシクロヘキサジエンの縮環構造をもつ  $C_{60}$  誘導体と、窒素原子を何ら含まない  $C_{60}$  の八員環開口体を合成し、さらに後者の開口部を、光化学的に発生させた一重項酸素との反応により十二員環に拡大できることを明らかにしている。また、これらの反応機構を理論計算の結果に基づいて明らかにしている。

第 2 章では、 $C_{60}$  と 1,2,4-トリアジン誘導体との熱反応が、効率のかつ選択的に八員環開口体を与えることを見出し、さらにこの開口部を当時としては最大の十三員環に拡大する合成法の開発に成功している。すなわち、八員環開口部を光化学的な酸素酸化によって十二員環に拡大し、さらに  $\pi$  電子供与体の共存下ではじめて開口部への硫黄の挿入反応が進行することを明らかにしている。また、得られた一連の開口  $C_{60}$  誘導体の紫外可視吸収および電気化学的還元挙動についても併せて理論的解釈を行っている。

第 3 章では、十三員環開口部をもつ  $C_{60}$  誘導体を固体粉末状態で高圧の水素ガスに接触させることにより、この開口フラーレンに水素分子を 100% と完全に内包させることに初めて成功している。また放射光を利用した X 線構造解析により、フラーレンの内部空間の中心付近に存在する水素分子を直接観測している。さらに MALDI-TOF MS 測定において、レーザー照射エネルギーを強くするとフラーレン骨格の開口部が自己修復し、気相において水素を内包した  $C_{60}$ 、すなわち  $H_2@C_{60}$  の発生することを初めて観測している。

第 4 章では、段階的な有機化学反応を用いて、水素を内包したフラーレン骨格の開口部を完全に閉じ、もとの  $C_{60}$  構造を再生することによって、これまでに例のない水素内包フラーレン、 $H_2@C_{60}$  を 100mg 以上のスケールで合成することに初めて成功している。すなわち、開口部の硫黄を酸化後、光照射で除去し、さらに McMurry 反応によって 2 個のカルボニル基を結合させて開口部を縮小した後、熱反応で有機残基を除去することにより、 $C_{60}$  からの総収率 9% で  $H_2@C_{60}$  の合成を達成している。各種スペクトルの測定結果から、内包水素分子とフラーレン骨格との相互作用はきわめて小さいことを明らかにし、また  $H_2@C_{60}$  に代表的な 4 種類の化学反応を行い、内包水素が  $C_{60}$  骨格外側の構造変化の鋭敏な NMR プローブとなることを見出している。

第 5 章では、 $C_{60}$  について確立した合成法をより内部空間の大きい  $C_{70}$  に適用し、1 個あるいは 2 個の水素分子を内包し

た  $C_{70}$  を合成した結果について述べている。すなわち、 $C_{70}$  表面に十三員環開口部を設けた後、高圧の水素ガスを作用させると、水素分子を1個および2個内包した誘導体がそれぞれ97%および3%の収率で生成することを初めて見出している。また、開口  $C_{70}$  誘導体の骨格内部で2個の水素分子が、 $8.0\text{kcal mol}^{-1}$  の活性化エネルギーで互いの位置を交換していることを明らかにしている。さらに、 $C_{60}$  の場合に用いた4段階の有機化学反応によって開口部を完全に閉じ、これまでにまったく例のない、1個および2個の水素分子を内包したフラーレン、 $H_2@C_{70}$  および  $(H_2)_2@C_{70}$  の合成を初めて達成している。

第6章では、水素分子を内包した十三員環開口部をもつ  $C_{60}$  誘導体の2価アニオンの発生について検討している。 $^1\text{H}$  NMR 測定の結果、内包水素のシグナルは中性状態に比較して約15ppm という大きな低磁場シフトを示すことを見出し、これがフラーレン  $\pi$  共役系の著しい芳香族性の低下によるものであることを明らかにしている。また、この2価アニオンは加熱により硫黄の脱離を起し、十三員環開口部から十二員環開口部へと変化することを見出し、将来の金属イオン内包フラーレン合成への手がかりになることを明らかにしている。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は、有機化学反応を用いて、フラーレン  $C_{60}$  および  $C_{70}$  の骨格内部に代表的な小分子である水素分子を封入し、まったく新しい内包フラーレンを合成する新手法の開発についての研究成果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. フラーレン  $C_{60}$  と1,2,4-トリアジン誘導体との熱反応により  $C_{60}$  表面上に八員環開口部を設け、これを酸素酸化および硫黄の挿入により十三員環まで拡大する手法を開発した。さらに、この十三員環開口部の構造をX線構造解析により決定した。

2. 得られた十三員環開口部に高圧の水素ガスを作用させると、水素分子は開口部から100%と完全に導入されることを見出した。また、放射光を利用したX線構造解析により、フラーレン骨格内の中央部に位置する内包水素の直接観測に成功した。

3. 開口部を完全に閉じてもとの  $C_{60}$  構造を再生する合成法を開発し、水素内包  $C_{60}$  を合成・単離することに初めて成功した。各種スペクトル測定の結果から、内部の水素分子と  $C_{60}$  との相互作用はきわめて弱いものの、水素分子は  $C_{60}$  外側の環境を敏感に認識する NMR プローブとして利用できることを明らかにした。

4.  $C_{60}$  について開発した合成法を、より広い内部空間をもつ  $C_{70}$  について適用し、1個あるいは2個の水素分子を内包した  $C_{70}$  を合成することに初めて成功した。さらに温度可変 NMR を用いて、開口  $C_{70}$  誘導体の骨格内部における2個の水素分子の動的挙動を明らかにした。

以上、要するに、本論文は、水素分子を内包したフラーレン  $C_{60}$  および  $C_{70}$  の有機化学的合成法を確立し、得られた水素内包フラーレンの性質を明らかにしたものである。本手法は、他の小分子、原子などを内包したフラーレンの合成にも適用可能であり、ナノテクノロジーにおける新素材としての応用が期待される内包フラーレン類の大量合成法への道を拓いたという点において、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成18年2月20日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。