

氏 名	よし だ ゆき ひろ 吉 田 幸 大
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 2405 号
学位授与の日付	平 成 13 年 11 月 26 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	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学位論文題目	Reactivity and Complex Formation Based on [60]Fullerene Derivatives Having High Electron-Accepting Ability (高い電子受容能を有する C ₆₀ 誘導体の反応性と錯体作製)
論文調査委員	(主 査) 教 授 西 嶋 光 昭 教 授 斎 藤 軍 治 助教授 吉 村 一 良

論 文 内 容 の 要 旨

球形 C₆₀ 分子は、その比較的低い LUMO 準位のために、電子受容体（アクセプター）としての性質を有している。しかしながら、その電子受容能は弱く、これまで作製された TTF 系ドナーとの電荷移動（CT）錯体は全て基底状態中性（電荷移動度 $\gamma \sim 0$ ）である。C₆₀ 誘導体の電子受容能が付加基によって変化することに注目すると、電子吸引基や電気陰性度の高い原子を C₆₀ 分子に付加することにより C₆₀ 骨格のアクセプター性が高まり、イオン性 CT 錯体を含めた多様な錯体が得られることが期待される。申請者は、既知の C₆₀ 誘導体の中でより高い電子受容能をもつと考えられるハロゲン化 [60] フラーレンおよび 1,2-ジシアノ [60] フラーレンを用い、それらの電気化学的安定性、TTF 系ドナーとの反応性ならびに CT 錯体の開発を行なった。以下にその概要を示す。

(1) ハロゲン化 [60] フラーレン

C₆₀Cl₆, C₆₀Br₆ および C₆₀Br₈ のサイクリックボルタンメトリー（CV）測定では、非可逆な還元ピークがそれぞれ -0.07V, +0.07V, +0.14V に観測された。それ以降の電位掃引に対してはどのボルタモグラムも C₆₀ の 0 価 $\rightleftharpoons$ -1 価 $\rightleftharpoons$ -2 価に相当する 3 つの可逆波を示した。したがって、ハロゲン化 C₆₀ は一電子還元によりハライドを解離 (C₆₀X_n (X=Cl, Br; n=6, 8) $\rightarrow$ C₆₀X_n⁻ $\rightarrow$ C₆₀ + nX⁻) するものと判断できる。これらのことから、第一還元電位 ($E_{\text{red}}^1(\text{A})$) の大きさは C₆₀Br₈ > C₆₀Br₆ > C₆₀Cl₆ の順になっており、いずれのハロゲン誘導体も C₆₀ 分子より高いアクセプター性を有することが分かる。

9 種の TTF 系ドナーとの反応溶液の UV-Vis スペクトルから、比較強いドナーを相手にした場合、ハロゲン解離による中性 C₆₀ 分子ならびにカチオンラジカル (D⁺) の生成 (C₆₀X_n + D $\rightarrow$ C₆₀X_n⁻ + D⁺ $\rightarrow$ C₆₀ + D⁺ + X_n⁻) が確認された。反応性の高さは C₆₀Br₈ > C₆₀Br₆ > C₆₀Cl₆ の順であり、CV から求めたアクセプター性の順序と一致する。ハロゲンの解離は、ドナー分子からハロゲン誘導体への電子移動が律速であり、 $0.81E_{1/2}^1(\text{D}) - E_{\text{red}}(\text{A}) < 0.37\text{V}$ の条件下で起こることを見出した。以上の結果に基づき、これらのハロゲン誘導体は、電気化学的不安定性に起因するハロゲン解離のため、CT 錯体の作製には適さないことを確認した。

(2) 1,2-ジシアノ [60] フラーレン

上記のハロゲン化 C₆₀ について観測した電気化学的不安定性は、ハロゲンのかさ高さのため 1, 4 位で付加反応が起こり (5-6) 位 2 重結合が生成したことに起因すると考えられる。(5-6) 位 2 重結合を生じない最も簡単な付加パターンは 1, 2 位付加により実現される。この考えに基づき、申請者は、C₆₀ より 0.14V 高い $E_{1/2}^1(\text{A})$ 値をもつ 1,2-C₆₀(CN)₂ を用いて多種の CT 錯体を作製した。

TTF 系ドナーとの固体錯体 9 種は、いずれも $10 \times 10^3 \text{cm}^{-1}$ 近傍に CT 吸収バンドをもつ。CT エネルギーの対ドナー依存性から、作製した 9 種の錯体が通常の中性 CT 錯体であることを確かめた。

TTF 系ドナーよりも高いドナー性をもつメタロセンおよびビスアレン系ドナーを用いて 4 種のイオン性錯体を得た。中

性 $C_{60}(CN)_2$ およびカリウムを対イオンとする 2 種の陰イオン塩 ($\gamma=1, 2$) の Raman スペクトルとの比較から、これらのイオン性錯体中における $C_{60}(CN)_2$ の価数は、 Cp_2V , Cp_2Cr および Bz_2Cr 錯体では -1 価 ($\gamma=1$)、 Cp_2Co 錯体では -2 価 ($\gamma=2$) であると判定した。 Cp_2Co 錯体で $C_{60}(CN)_2$ が -2 価状態まで還元されるのは、 Cp_2Co の強いドナー性による。

$C_{60}(CN)_2^-$ 陰イオン塩の EPR シグナルは、対応する C_{60} 塩に比べ線幅が狭く、大きな g 値をもつ。 C_{60}^- 由来の EPR シグナルは、Orbach 緩和過程のために広い線幅をもつことが知られている。一方、 $C_{60}(CN)_2^-$ ではシアノ基付加のために対称性が低下して Orbach 過程が寄与しないため、EPR シグナルは狭い線幅をもつ。 g 値の増大も、中性 C_{60} 分子の LUMO 準位の 3 重縮退が解けたことによるスピン軌道相互作用の減少によって説明できる。

静磁化率測定から求めた Bz_2Cr 錯体の有効磁気モーメントは、 $S=1/2$ スピンに相当する ($300K$ で $1.80\mu_B$)。低温での磁気モーメントの減少は反強磁性的相互作用の存在を示唆している (Weiss 温度 $\theta=-2K$)。THF 中で観測された $C_{60}(CN)_2^-$ 由来の EPR シグナルが固体状態では観測されないことから、この磁気モーメントは Bz_2Cr^+ に帰属できる。 $C_{60}(CN)_2^-$ 由来の電子スピンの固体中で観測されない原因として、 $C_{60}(CN)_2^-$ 分子の二量化もしくは電荷密度波の発生を仮定している。

論文審査の結果の要旨

C_{60} 分子は、これまで超伝導体 $(A^+)_3C_{60}^{3-}$ (A : アルカリ金属) や強磁性体 $TDAE^+C_{60}^-$ といった興味深い物質を多く与えている電子受容体である。しかしながら、そのアクセプター性は低く、上記の物質に代表されるイオン性錯体は無機・有機カチオンやドナー性の高い分子を用いた場合にのみ形成される。申請者は、 C_{60} 誘導体の電子受容能が付加基によって変化することに着目し、電子吸引基や電気陰性度の高い原子が付加した C_{60} 誘導体を用いて電荷移動 (CT) 錯体の作製を試みた。

$C_{60}Cl_6$, $C_{60}Br_6$ および $C_{60}Br_8$ といったハロゲン誘導体は、電気化学的もしくは化学的に還元されることによってハロゲンを解離することが明らかになった。申請者は、用いたハロゲン誘導体と TTF 系ドナーの酸化還元電位をパラメーターとして、ハロゲンの解離すなわちハロゲン誘導体の還元が起こる条件を数式化することに成功した。同様の成果は、低次元系物質 TTF-TCNQ 系錯体などですでに報告されており、それを用いてイオン性などを考慮した物質設計法が確立されている。申請者が C_{60} 系において初めて明らかにしたこの電荷移動条件の境界線は、今後の C_{60} 系 CT 錯体の開拓において重要な設計指針になることが期待される。

申請者は、以前から指摘されていた (5-6) 位 2 重結合をもつ C_{60} 誘導体の不安定性を、そのような付加パターンをもつハロゲン誘導体の TTF 系ドナーとの反応性を調べることによって実験的に確認した。この結果は、(5-6) 位 2 重結合をもつ C_{60} 誘導体が CT 錯体の作製には適さないことを意味し、錯体作製の際に用いる C_{60} 誘導体の選択肢を大幅に減らした点で非常に重要である。

また、申請者は上述の提案に従って、電子吸引基であるシアノ基が 1, 2 位付加した $C_{60}(CN)_2$ を用いて CT 錯体を作製した。TTF 系ドナーとの CT 錯体の基底状態は全て中性であったが、高いドナー性をもつメタロセンならびにビスアレン系ドナー 4 種との DA 型錯体はイオン性を示し、錯体中での $C_{60}(CN)_2$ 分子の分解は観測されなかった。申請者は、これらイオン性錯体中における $C_{60}(CN)_2$ 分子の価数を、 C_{60} 骨格の Raman 活性モードのシフト量から決定できることを明らかにした。Raman スペクトルに上る $C_{60}(CN)_2$ 分子の価数決定は、 C_{60} および C_{70} 錯体に続く例であり、 C_{60} 誘導体としては初めての報告である。

$C_{60}(CN)_2^-$ 陰イオン塩の EPR シグナルは、対応する C_{60} 塩の EPR シグナルに比べ線幅が狭く、大きな g 値をもつ。申請者は、この測定結果を、シアノ基付加による対称性の低下に基づく分子軌道のエネルギー準位の変化によって合理的に説明できることを指摘した。

4 種の DA 型イオン性錯体は、低温まで磁氣的秩序化を示さない。しかし、申請者は、 $C_{60}(CN)_2^{2-}$ 由来の磁気モーメントが観測されない、反磁性が予想される $C_{60}(CN)_2^{2-}$ では有意な磁気モーメントが現れるなど、今後解明すべき興味深い問題点を見出している。これまで C_{60} 誘導体を用いた CT 錯体の磁性データは非常に少なく、定量的な議論に導いた例は皆無に等しいことを考慮すると、この分野において先鞭をつけた研究として評価できる。

以上のように、申請者は C_{60} 誘導体を用いた CT 錯体の作製に関する方法論の開拓に大きく貢献しており、本研究の当該分野に対する寄与は大きいと評価できる。よって、本申請論文は博士（理学）の学位論文として十分な価値があるものと認める。なお、本論文および参考論文に記載されている研究業績を中心に、これに関連した研究分野について口頭試問をした結果に対し、化学専攻では合格と判定した。