

論文の内容の要旨

論文題目 [60]フラーレン二量体の合成とキャラクタリゼーション

下谷 秀和

フラーレンは、高い超伝導転移温度、1重項酸素発生能を初めとする生理活性、水溶化金属内包フラーレンのMRI造影剤への応用など、幅広い分野で研究がなされている。それらの性質は球殻状の分子骨格とそれを取り巻く π 電子雲という分子構造に起因している。1991年にフラーレンの大量合成が可能になって以来発展してきたフラーレンへの化学修飾によりフラーレンを元にした新しい分子構造とそれに基づく性質を持ったフラーレン誘導体が合成された。そのなかでも、フラーレン二量体は球面状の π 電子系が近接するという構造を持ち、分子構造と性質の対応の点から興味深い。例えば、2個のフラーレンケージ間に電子的相互作用はあるのか無いのか、フラーレン結晶に高温高圧処理をして得られるフラーレンポリマーの単位構造としてその物性を考える基礎となる、両方のフラーレン内にスピンを持った原子を内包させてqubitへの応用などの研究に発展させることが出来る。また、炭素原子のみでできている二量体の場合は、2個のフラーレンの融合により特定の原子数の高次フラーレン（例えば C_{120} ）だけを選択的に合成できる可能性もある。

フラーレン二量体の合成方法として、(1)フラーレンもしくは適当に修飾したフラーレンの二量化、(2)フラーレンへの環化付加反応が可能な官能基を2個持った分子と2個のフラーレンとの反応による方法の2種類の戦略が考えられる。このうち、(2)の方が様々な有機化学的手法を用いることができ、生成物の溶解度も大きいものが多いため、これまで合成された二量体はこの方法によるものがほとんどであった。しかし、この方法ではフラーレン間の距離がどうしても大きくなってしまいう問題がある。そこで本研究では、(1)の戦略をとり固相でのフラーレン誘導体の熱分解によって二量体を合成し、そのキャラクタリゼーションを行うことを目的とした。

[60]フラーレン二量体は、メタノ[60]フラーレン(図1)と[60]フラーレンの混合粉末をアルゴン気流下で450℃まで加熱後、室温まで冷却することにより合成される。生成した粉末は原料と各種二量体、多量体等の混合物である。これから α -ジクロロベンゼン可溶成分を抽出し、2段階のHPLCにより分離・生成を行った。その結果、生成する二量体の種類と収率は原料となるメタノ[60]フラーレンの種類および[60]フラーレンとの混合比に依存することがわかった。また、少なくとも10種類以上の二量体が生成していることが分かった。

単離した試料について、MALDI-TOF MS、FT-IR、NMR、量子化学計算を用いて構造解析を行った。その結果、新分子である C_{121} (C_s)、 C_{121} (D_{2d})、 C_{122} 、 $C_{122}H_4$ の構造(図2)が明らかになった。このうち、 C_{121} (C_s)は、構成する[60]フラーレンケージが一方はホモフラーレン、他方はメタノフラーレンという非対称構造をしている。一方、 C_{121} (D_{2d})は両方ともメタノフラーレン構造である。ホモフラーレンは一般にメタノフラーレンよりも不安定であるが、 C_{121} の場合は C_s 異性体の方が安定であることがNMR実験からわかった。また、その理由がスピロ構造を取るための歪エネルギーが D_{2d} 異性体の方が大きく、それがホモフラーレンの不安定性と相殺するためであることが量子化学計算から明らかになった。

還元電位、紫外可視吸収スペクトルの測定により、ケージ間の相互作用を調べた。

[60]フラーレン、 $C_{122}H_4$ 、 $C_{121}(C_s)$ の *o*-ジクロロベンゼン中での還元電位の測定結果を図 3 に示す。 $C_{122}H_4$ は、約-1200、-1600、-2300 mV にそれぞれ 2 本に分裂した還元電位ピークを持っている。それぞれの還元電位は対応する[60]フラーレンのピークよりも負の方向にシフトしている。このシフトはフラーレン誘導体で一般的に見られるものである。これらのピークが 2 本に分裂しているのは 2 個の[60]フラーレンケージ間の相互作用を示唆している。すなわち、1 個目の電子が一方の[60]フラーレンケージに入り、2 個目の電子はもう一方の[60]フラーレンケージに入るが 1 個目の電子が入っている[60]フラーレンケージの影響を受けて少し還元されにくくなっていると考えられる。同様の分裂したピークは $C_{120}O$ でも見られるが、2 個の[60]フラーレンケージ間に直接結合を持たない二量体では見られない。しかし、その相互作用の大きさは Rh_6 クラスタで架橋された二量体に比べると小さい。

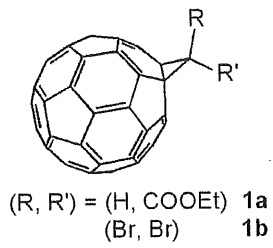
$C_{121}(C_s)$ でも同様の分裂が見られる。この二量体の場合 2 個の[60]フラーレンケージが異なっているが、この分裂幅は同じ分子式のメタノ[60]フラーレンとホモ[60]フラーレンの還元電位の差よりも明らかに大きく、ケージ間相互作用の存在を示唆している。これは 2 個の[60]フラーレンケージ間に直接結合を持たない二量体では唯一の例である。また、メタノ[60]フラーレン、ホモ[60]フラーレン、他の二量体の場合[60]フラーレンよりも一般に還元電位は負の方向にシフトするが $C_{121}(C_s)$ では正の方向に移動している。これらの事はメタノ[60]フラーレンとホモ[60]フラーレンという異なった[60]フラーレンから構成されていると言う他に例を見ない構造に由来しているのかもしれない。

これらの還元電位の分裂は還元が進むにつれて大きくなっていく。これは、2 個の[60]フラーレンケージの電子同士のクーロン斥力が大きくなっていくためであると考えられる。

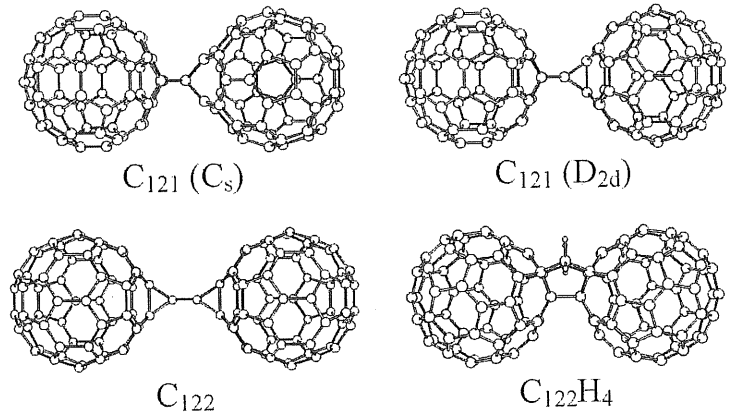
$C_{121}(C_s)$ 、 C_{122} 、 $C_{120}O$ の UV-Vis スペクトルを図 4 に示す。 C_{122} と $C_{120}O$ は、いずれも一般的なメタノ[60]フラーレンと同様のスペクトル (430 nm 付近と 700 nm 付近のピーク) を示している。また、 $C_{121}(C_s)$ はメタノ[60]フラーレンとホモ[60]フラーレン (530 nm 付近と 600 nm 付近のピーク) のスペクトルの単純な重ね合わせとなっている。東北大学伊藤研究室との共同研究から、 $C_{121}(C_s)$ の励起 1 重項および 3 重項の性質はフラーレン誘導体のそれと似ていることもわかっており、光励起は二量体の片方の[60]フラーレンケージだけに局在しており、相互作用は無いと考えられる。

$C_{122}H_4$ の吸収スペクトルは、430 nm と 700 nm 付近にピークを持っている。これらのピークはメタノ[60]フラーレンだけでなくビスメタノ[60]フラーレンにも共通して見られる特徴であり、 $C_{122}H_4$ の吸収スペクトルも対応するモノマーのスペクトルの重ね合わせで説明することができる。

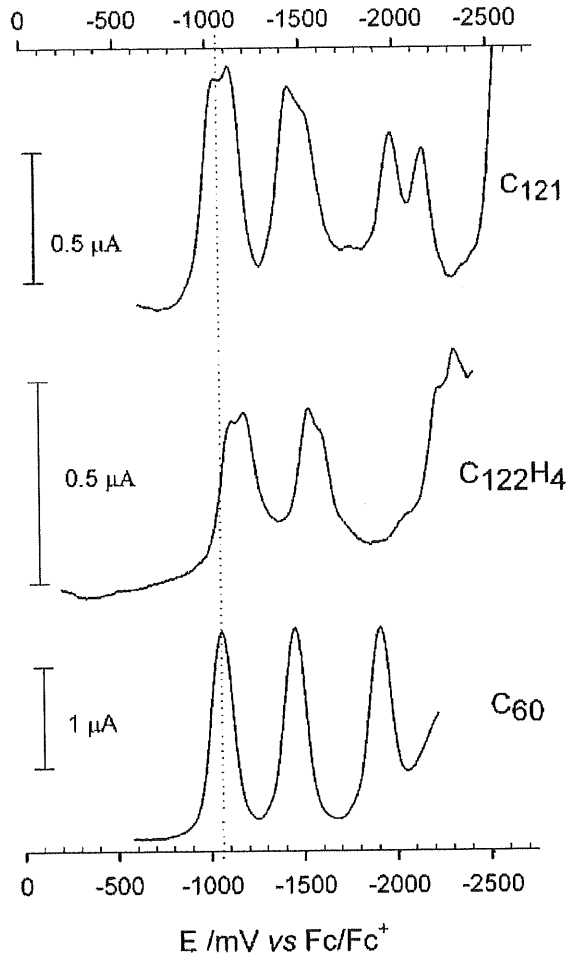
以上をまとめると、[60]フラーレンケージどうしが近接している新規二量体の合成方法を開発した。合成されたもののうち、4 種類の二量体について構造を決定し、新分子であることを確認した。二量体の[60]フラーレンケージ間の相互作用は、還元電位測定では小さな相互作用が見られたが、光吸収では相互作用は観測されなかった。



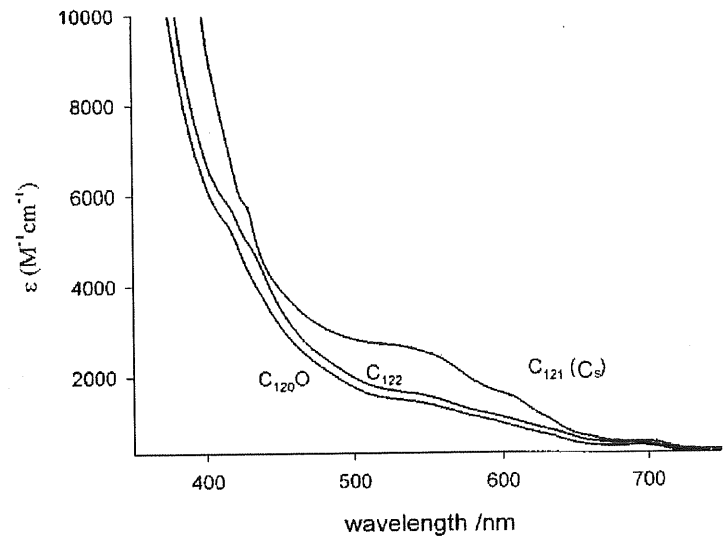
☒ 1



☒ 2



☒ 3



☒ 4