

## 審査の結果の要旨

氏名 下谷 秀和

本論文は「[60]フラーレン二量体の合成とキャラクタリゼーション」と題し、[60]フラーレン二量体の合成法の開発、異性体の熱力学的安定性に関する理論計算、及び還元電位測定、分光測定から[60]フラーレンケージ間相互作用について研究した結果をまとめたものであり、全 6 章と付録から構成されている。

第 1 章では研究の背景と目的が述べられている。[60]フラーレン二量体は球面状の分子骨格と  $\pi$  共役系を持つ [60]フラーレンが 2 個隣接してつながるといった構造的、電子的に興味深い系である。特に球状の  $\pi$  電子系間に相互作用が起これば、他の分子では見られないユニークな研究対象になる。しかし、2 個の [60]フラーレンケージがどのような構造で結合したときにその間に相互作用が起こるかはほとんど調べられていない。第 1 章ではこれまでの [60]フラーレン二量体の研究を概観し、それらの問題点を明らかにした上で本研究の目的が述べられている。

第 2 章、第 3 章では具体的な [60]フラーレン二量体の合成法、分離法、及び構造決定法について述べられている。これまで合成された二量体の大半は溶液中で有機化学的手法により合成されていたが、このような手法では 2 個の [60]フラーレンケージをつなぐ分子がスペーサーとなり、ケージ間の距離が大きくなるという問題があった。本研究では各種メタノ [60]フラーレンの固相での熱分解法により 2 個の [60]フラーレンケージ間が近接した 10 種類以上の [60]フラーレン二量体を合成することができることを示している。合成された各種二量体のうち、5 種類が単離、構造決定され、それぞれ  $C_{121}$  (異性体 2 種類 (対称性が  $C_s$  のものと  $D_{2d}$  のもの))、 $C_{122}$ 、 $C_{122}H_4$ 、 $C_{120}O$  であることがわかった。これらの分子のうち、 $C_{120}O$  以外は本研究で初めて合成されたものである。特に、 $C_{121}$  の異性体のうち収率の大きい  $C_s$  異性体は片方の [60]フラーレンケージが 6,6-closed 構造のメタノフラーレン、他方が 6,5-open 構造のホモフラーレンという非対称な分子であり、そのような構造を持つ初めての二量体である。また、初めての炭素原子のみから成るホモフラーレンでもある。

第 4 章では  $C_{121}$ 、及び  $C_{122}H_4$  の熱力学的安定性を量子化学計算により検討し、実験結果と比較している。

一般にホモフラーレンはメタノフラーレンよりも熱力学的に不安定であるにもかかわらず、 $C_{121}$  に関しては、両方の [60]フラーレンケージがメタノフラーレンから成る  $D_{2d}$  異性体よりもメタノフラーレンとホモフラーレンから成る  $C_s$  異性体の方が高収率である。本論文では  $^{13}C$ -NMR の結果から、収率の差が速度論的なものではなく、熱力学的なものであることを示している。また、この原因は  $C_{121}$  の架橋部分のスピロ構造に伴う付加的な歪エネルギーが  $C_s$  異性体の方が  $D_{2d}$  異性体よりも小さく、ホモフラーレンを持つことによる不利を補っていることを理論計算により示している。一方、 $C_{122}H_4$  に関しては個々の [60]フラーレンケージの安定性がそのまま二量体の安定性に反映されていることが示されている。

第 5 章では還元電位測定および各種の分光学的性質の測定から、二量体中の 2 個の[60]フラーレンケージ間の電子的相互作用に関して研究した結果が述べられている。

$C_{121}(C_8)$  及び  $C_{122}H_4$  の還元電位測定では、いずれの分子でも電子は分子全体に非局在化するのではなく、一方の[60]フラーレンケージに入ることが示されている。また、後から入る電子が他方の[60]フラーレンケージから影響を受けるため、単量体に比べて還元電位が負の方向にシフトしていることも明らかにされている。このシフトは還元が進むにつれて大きくなり、それはクーロン斥力の増大によるものと考えられる。しかし、このシフトはケージ間に強い相互作用があるとされている  $Rh_6$  クラスタで架橋された[60]フラーレン二量体に比べて小さいもので、 $C_{121}(C_8)$  および  $C_{122}H_4$  における電子的相互作用が弱いことが述べられている。また、一般的に[60]フラーレン誘導体や二量体では第 1 還元電位が[60]フラーレンよりも負の方向にシフトするが、本研究では  $C_{121}(C_8)$  において正の方向にシフトするという異常を見出しており、非対称な分子構造という特殊性との関わりを示唆している。

$C_{121}(C_8)$ 、 $C_{122}$ 、 $C_{122}H_4$  の光吸収スペクトルはいずれも単量体のスペクトルの単純な重ね合わせで表され、電子的相互作用の効果は見られないことが述べられている。また、 $C_{121}(C_8)$  については励起 1 重項および 3 重項状態の分光学的性質の測定結果についても述べられている。励起状態に関しても、やはり単量体の分光学的性質と類似しており、励起の二量体全体への非局在化やケージ間の相互作用による励起寿命の変化などの二量体化による影響は見られないことが述べられている。

第 6 章では論文全体のまとめと今後の展望が述べられている。

以上をまとめると、本論文は電子的、構造的に興味深い各種の[60]フラーレン二量体が固相でのメタノフラーレンの分解法によって合成できることを示し、生成した二量体の構造安定性、2 個の[60]フラーレンケージ間の相互作用について新しい知見を提供したものであり高く評価される。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。