

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※	甲	第	号
------	---	---	---	---

氏 名 佐道 祐貴

論文題目 Synthesis and synchrotron radiation
X-ray structural analysis of Tm-metallofullerene
single crystals
(ツリウム金属内包フラーレンの単結晶作製と
放射光 X 線構造解析)

論文審査担当者

主 査 名古屋大学大学院理学研究科教授 理学博士

篠原 久典

委員

名古屋大学物質科学国際研究センター教授 理学博士

阿波賀 邦夫

名古屋大学大学院理学研究科教授 博士(工学)

菱川 明栄

名古屋市立大学大学院システム自然科学研究科 准教授

理学博士 青柳 忍

論文審査の結果の要旨

申請者は金属内包フラーレンの構造解析を（１）新規錯体単結晶の作製（２）従来よりも拡張した構造解析法、の二つの手法を用いることで従来の手法よりもはるかに高精度に行った。以下にその詳細を述べる。

球殻状に炭素原子が配列したフラーレン分子はその内部に原子や分子を内包することが可能であり、この分子は金属内包フラーレンと呼ばれる。金属内包フラーレンは、特異な蛍光や電気伝導性など、様々な物性を発現する多機能の可能性を秘めた分子である。金属内包フラーレンの電子状態はその内包構造に大きく依存するため、この内包構造を解明は非常に重要である。

先行研究では、金属原子が一つ内包された金属内包フラーレンでは金属原子は一か所のみを占有しているのに対し、二つ内包されたものでは 20 か所以上も占有位置が存在することが報告されている。しかし、この内包構造の違いがどのように発生するか、その詳細は未だに解明されていない。本研究では、外殻フラーレンの構造と内包金属原子の種類が同じである、 $Tm@C_{82}(C_s(6))$, $Tm_2@C_{82}(C_s(6))$, $Tm_2C_2@C_{82}(C_s(6))$ の三種類の金属内包フラーレンの内包構造を比較することでこの詳細を解明する。

金属内包フラーレンの構造はオクタエチルポルフィリンニッケル(Ni(OEP))との錯体単結晶の X 線回折から求められてきた。しかし、この結晶中では金属内包フラーレンは回転しやすく、様々な方向を同時に向くため、非常に構造解析が困難だった。これに対し、申請者は複数の Ni(OEP)を配位させることにより金属内包フラーレンの回転の制御に成功した。また、従来の構造解析では最小二乗法で得られる信頼度因子 R 値によってのみ構造を評価していた。これに対し、申請者は最小二乗法で最適化された値にも注目して注意深く構造評価を行った。

こうして得られた三種類の金属内包フラーレンの構造を図 1 に示す。どの内包金属原子も外殻フラーレン内部の一か所にのみ留まっていた。現在までの研究では、金属原子は外殻フラーレン内の対称性に起因する等価点上をホッピングしていると報告されている。これに対し、今回のフラーレンは鏡面对称性しか持たず、等価点がほかに存在しないため、一か所のみを占有していると考えられる。また $Tm_2@C_{82}$ と $Tm_2C_2@C_{82}$ の外殻フラーレンに対する内包金属の相対位置はほとんど一致していた。また、 $Tm@C_{82}$ の内包金属位置は他の二つの内包金属のうち、一方とほぼ一致している。この結果は、内包金属の安定位置が内包金属の個数や C_2 分子の有無に左右されないことを強く示している。

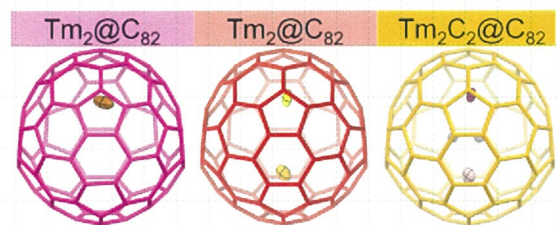


図 1: $Tm@C_{82}$, $Tm_2@C_{82}$, $Tm_2C_2@C_{82}$ の分子構造

以上のように申請者は金属内包フラーレンの構造解析を従来の手法から発展させた。また解明した結果は、フラーレン内部という限定された空間内での原子の挙動について新たな知見を与えるものである。したがって、申請者は博士（理学）の学位を授与される資格があると認められる。