

論文の内容の要旨

論文題目 放射光構造科学による金属内包フラーレン

化合物の結晶工学的デザイン概念の構築

(Crystal Engineering Principle of Metallofulleride Design

based on Synchrotron Radiation Structural Study)

氏名 真木祥千子

金属内包フラーレンや、Metal Organic Framework (MOF)、ゼオライト等は、ナノ空間を規則構造として有する結晶化合物である。その空間に原子や分子を内包することにより多彩な機能を発現する新規機能材料として注目され、機能を制御するために、ナノ空間をデザインする構造科学的指針が求められている。本研究の目的は、放射光を用いたこれらの物質群の結晶構造の系統的な解明から、この構造科学的指針の原理や概念を構築することである。金属内包フラーレンを例にとると、フラーレンというナノ空間への原子・分子の内包構造形態と、その金属内包フラーレン分子が溶媒分子を介して規則構造を形成する結晶構造との相関から結晶工学的な原理を導き出すことである。

金属内包フラーレンは、フラーレン分子の内部空間に様々な種類、個数の金属原子を内包できることから、多種多様な機能性物質の構成単位として期待されている。これまでにフラーレンへの内包が報告されている原子は、金属原子だけでも 26 種類に上る。内包された金属原子は、金属からフラーレンケージへの電荷移動による静電的相互作用により分子構造を安定化する。その結果、ケージ内の電荷やスピンの局在による多様な物性を創成する。金属内包フラーレン分子は、原子に類似した特性を持つ。それらは、原子の原子核と

電子雲のように、内包金属が正に帯電し、フラーレンケージが負に帯電している点、金属内包フラーレン分子の価数が変化しても、内包金属の電荷状態はほとんど変化せず、電子の授受はフラーレンケージ上で行われる点、二量体化して分子を形成しやすいものが存在する点、球状の分子が結晶の構成要素となる点である。超原子としての金属内包フラーレンは、van der Waals 相互作用により結晶を構成する孤立系とみなすことができる。本研究では、フラーレンおよび金属内包フラーレンを超原子と捉え、超原子を単位とする「周期表」に相当する結晶工学的物質デザインのための基盤的構造情報の構築を試みた。

金属内包フラーレンは大量合成が困難なものが多く、合成時は多種の高次フラーレンとの混合物として得られる。1991年の最初の La@C₈₂の大量合成から8年後に、金属原子だけでなく窒素が結合した原子クラスターを内包するフラーレンが発見された。また2001年には、金属原子に炭素が結合した金属炭化物を内包するフラーレンが報告された。金属炭化物内包フラーレンの発見は、それまで組成式上の炭素数がフラーレンケージの炭素数であると考えられてきた常識を覆し、金属内包フラーレンの研究分野全体に大きな影響を与えた。すなわち、それまで質量分析によって組成式を決定されたフラーレン物質に対して、金属炭化物を内包した構造を再検討する必要性が認識されることとなった。分子の構造の解明には、組成式のみならず、金属炭化物内包の有無やフラーレンケージを構成する炭素数の決定もまた必須である。超原子の構造を解明して初めて、超原子の結晶化における自己集積的な配列の規則を議論し、構造制御のための結晶工学的な原理を確立することができる。

金属内包フラーレンの研究において、フラーレンケージ内という特異な環境にある金属原子の詳細な構造決定は容易ではない。なぜなら、多くの内包金属原子は球状の空間中で複雑なディスオーダー構造を持つためである。また、試料によっては微量の粉末試料から構造情報を抽出しなければならない。よって、本研究は第三世代の大型放射光施設 SPring-8 BL02B2 での放射光粉末回折法による精密な構造科学を基盤とした。放射光を用いた構造科学では、(1) 高輝度・高平行 X 線により微弱な回折強度を精度良く観測可能、(2) 波長可変性に基づき、波長による散乱能の違いを利用した元素選択的測定が可能などの特性を利用できる。特に、放射光粉末 X 線回折の手法は、(3) 微量の試料でも測定が可能、(4) 温度などの測定条件を変えて多量のデータを測定することが比較的容易であることが利点として追加される。

本研究では、第一に、内包金属原子の構造を調べるため、放射光多波長異常分散 (MAD) 法による元素選択的な電子密度の決定法を開発した。この方法を 3 種類の波長で測定した

$Y@C_{82}(I)(C_6H_5CH_3)$ の粉末 X 線回折データに適用し、元素選択的な情報を抽出するためのデータ解析のアルゴリズムを構築し、結晶構造を詳細に決定した。

第二に、 $Y@C_{82}(I)$ のトルエン溶媒から結晶化される 3 種類の結晶、 $Y@C_{82}(I)$ (無溶媒結晶)、 $Y@C_{82}(I)(C_6H_5CH_3)$ (1:1 共結晶)、 $Y@C_{82}(I)(C_6H_5CH_3)_2$ (1:2 共結晶)の結晶構造を決定し、その構造について考察した。その結果、(1) 無溶媒結晶は面心立方格子を持ち、分子はディスオーダーしていること、(2) 1:1 共結晶は、フラーレン分子がデンドライト銅の銅原子と類似した特徴的な配列を持つこと、(3) 1:2 共結晶は、フラーレン分子が二次元の層状配列を持つことを明らかにした。また、 C_{82} のフラーレンケージを持つ一金属および二金属内包フラーレン M_xC_y ($M =$ 金属、 $x = 1, 2$)についても 1:1 共結晶と 1:2 共結晶の結晶構造を比較し、(1) 1:1 共結晶では内包金属数に依らず格子構造と分子配列パターンが同じであること、(2) 1:2 共結晶は MC_y と M_2C_y で格子構造と分子配列が異なること、(3) (2)はフラーレンケージ内での内包金属の配置に起因することを明らかにした。

第三に、トルエンと金属内包フラーレンの 1:1 共結晶について、結晶構造および格子構造を系統的に調べた。1:1 共結晶の幾つかは、合成に成功しても少量であるため、粉末 X 線回折データは得られていても内包金属原子の構造を含めた構造を決定できていない。まず、分子構造を含めて結晶構造を明らかにした空フラーレン C_{70} と 13 種類の金属内包フラーレンの 1:1 共結晶について、金属内包フラーレン 1 分子とトルエン 1 分子の単位分子対当たりの格子体積 V_p とケージ炭素数 $2n$ の関係を調べた。図 1 に黒塗りの円で示したように、 $2n$ の増加に伴う V_p の増加が一次関数で近似できること、および、この線形関係はケージ炭素数の増加に伴うケージ体積の増加として説明できることをフラーレン分子に対する幾何学的な考察から明らかにした。本研究で発見された線形関係は、12 個の五員環と任意数の六員環からなる $68 < 2n < 86$ の C_{2n} ケージを持つフラーレンとトルエンの 1:1 共結晶に対して常に成り立つ。次に、格子構造のみ決定した 2 種類の空フラーレン C_{76} 、 C_{78} および 12 種類の金属内包フラーレンの 1:1 共結晶についても、粉末回折データから格子定数を求めて単位分子対当たりの体積 V_p を計算した。これらのデータ点は図 1 において白抜きの円で表され、線形関係を適用することで 14 種類の物質について炭素の内包構造を判別することに成功した。本研究の成果は、フラーレンのケージ炭素数や金属炭化物内包の構造情報を引き出し、超原子としての金属内包フラーレンの「周期表」を作成する上で強力なツールとなる。

多数の構造データの整理により、物質の機能に関わる原子・分子間の相互作用と関連する規則や概念を発見した本研究は、金属内包フラーレンを構成単位とする結晶工学における構造科学インフォマティクスのひとつの形であるといえる。成功の一因は、粗視化・単

純化が可能な金属内包フラーレン系の構造特性にある。他の系でも同様の研究を試みたが、原子を構成単位とし、複雑なネットワークにより熱電変換特性を発揮するテトラヘドライトや、多数の微弱な C-H $\cdots\pi$ 結合が結晶形成に影響していた D-A 共役接合錯体分子を構成単位とする系については、物質の機能に関する普遍的な規則を見出すには至らなかった。原子ネットワークや複数の分子間相互作用が存在する系では、構造情報の精度の向上、および電子密度や静電ポテンシャルなど空間に関するデータの解明が必要であると考えられる。

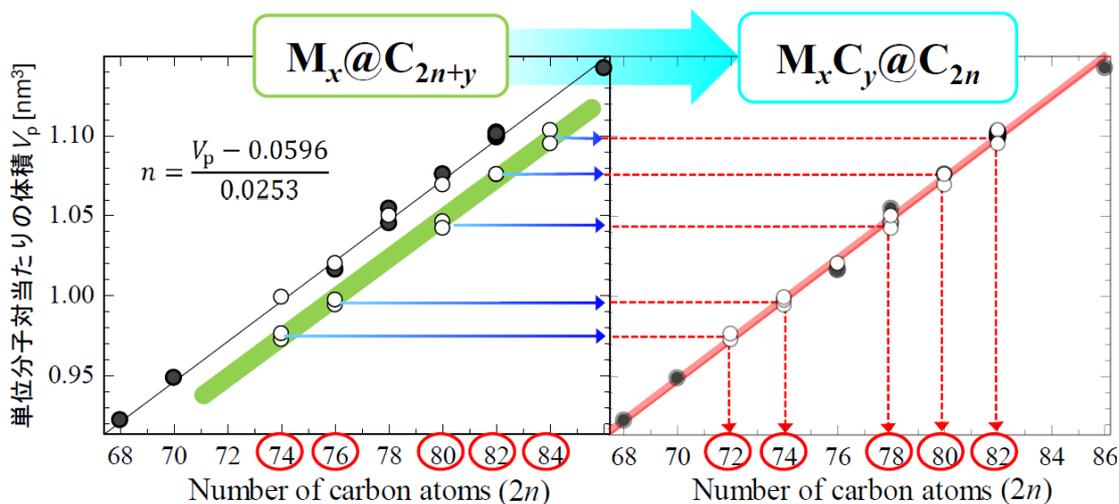


図 1 トルエンと金属内包フラーレンの 1:1 共結晶について成り立つ V_p と $2n$ の間の線形関係。黒塗りの円は、分子構造を含めて結晶構造を決定した物質、白抜きの円は格子構造のみ決定された物質を表す。格子構造のみ判明している物質の V_p に対して線形関係を適用し、フラーレンのケージ炭素数 $2n$ を推定できる。同時に、金属炭化物内包の有無を推定できる。

今後、X 線光源の高度化により、粉末回折データ測定のとそれにより得られる構造情報は増加し続けると予測される。新規な機能性材料の開発の加速化がさらに求められていく中で、放射光構造科学によって蓄積された大量の構造情報は、“ビッグデータ”として位置づけられつつある。これらを如何に系統的に整理し、物質開発の加速化までつなげる指針を創り出すことができるかが今後の課題である。