OUKA
Osaka University Knowledge Archive

Title	Preparation and Characterization of Metallofullerene Derivatives
Author(s)	船坂, 英之
Citation	大阪大学, 1996, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/39682
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

氏　　名	船坂英之（ふなさかひでゆき）
博士の専攻分野の名称	博　士（工学）
学位記番号	第　12289　号
学位授与年月日	平成8年3月5日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文名	Preparation and Characterization of Metallofullerene Derivatives （金属フラーレン誘導体の作製とその特性）
論文審査委員	（主査） 教授 齋藤 好弘 教授 川合 知二　教授 森 博太郎　教授 村井 眞二 教授 梅野 正隆　教授 中島 信一

論文内容の要旨

本論文は，内包型の誘導体として金属内包フラーレン，それより約2桁サイズの大きい金属内包ナノ粒子，外付型の誘導体としてアルカリ金属フラーレンの3つの金属フラーレン誘導体に着目して，それぞれについてその作製と特性に関する研究成果をまとめたものである。

第1章は，序論であり本研究の概要並びに目的について述べている。

第2章では，従来から作製が困難とされてきたLn@C_{82}（Ln：ランタニド金属）金属内包フラーレンについて，抽出溶媒として沸点が高いことや分極率が大きいことの利点に着目して1，2，4－トリクロロベンゼンを用いると共に，異性体の分離能力が高いピレン型カラムを用いた高速クロマトグラフィ法により，2種類存在する異性体の分離に初めて成功すると共にグラムオーダーの分離精製を実現している。またこれを試料として，固相の金属内包フラーレンの磁化率を測定し，Ln@C_{82}，Gd@C_{82}，が常磁性体であり，その有効磁気モーメントがそれぞれ0.38 μ_B（μ_B：ボーア磁子），6.90 μ_Bであることを明らかにしている。

第3章では，直流アーク放電型フラーレン製造装置の正極中に充填するランタン化合物をランタン酸化物，ランタンホウ化物，ランタン窒化物と変化させることにより，ナノ粒子の内包物をランタン炭化物，ランタンホウ化物ならびに，金属ランタンとそれぞれ変化させることができることを明らかにしている。またウラン，トリウムが，それぞれ二炭化物として内包されることや，合成されたアクチニド炭化物内包ナノ粒子が大気中においても安定に存在することを明らかにしている。さらにナノ粒子に内包される元素間に蒸気圧を因子とする選択性があることも明らかにしている。

第4章では，各種抽出溶媒により分離精製したC_{60}を出発原料としてアルカリ金属フラーレン超伝導体を合成して，その超伝導特性を調べている。その結果，二硫化炭素を用いて精製したC_{60}から合成した超伝導体の特性がトルエン等を用いて精製したものに比べてかなり劣ることを明らかにしている。またRb_xC_{60}（x＝4，5，6）の合成過程において，従来報告されていたRb_3C_{60}（Tc＝30K）以外に，12.5Kにおいて超伝導転移を示す新たな相が出現することを初めて見いだしている。

第5章は結論であり，本研究で得られた主な成果を総括して結論としている。

論文審査の結果の要旨

フラーレンの中でもとりわけ金属フラーレン誘導体は，産業界での応用が最も期待されている材料である。本論文は，その金属フラーレン誘導体の中で，内包型の誘導体として金属内包フラーレン，それより約2桁サイズの大きい金属内包ナノ粒子，外付型の誘導体としてアルカリ金属フラーレンの3つの誘導体について，その作製法と特性に関する研究をまとめたものである。得られた成果を要約すると次のようになる。

(1) 従来から作製が困難とされてきたGd@C_{82}（Ln：ランタニド金属）金属内包フラーレンに関しては，抽出溶媒として沸点が高いことや分極率が大きいことの利点に着目して，1，2，4－トリクロロベンゼンを用い更に異性体の分離能力が高いピレン型カラムを用いた高速クロマトグラフィ法を使用したことにより，2種類存在する異性体の分離に初めて成功すると共に，グラムオーダーの分離精製を実現している。さらにこれを試料として固相の金属内包フラーレンLn@C_{82}，Gd@C_{82}の磁化率を測定し，その磁気特性も明らかにしている。

(2) 金属内包ナノ粒子の作製とその特性に関して，直流アーク放電型フラーレン製造装置の正極中に充填するランタン化合物の形態をランタン酸化物，ランタンホウ化物，ランタン窒化物とすることにより，ナノ粒子に内包される物質をランタン炭化物，ランタンホウ化物，金属ランタンとそれぞれ変化させることができることを明らかにしている。またウラン，トリウムが，それぞれ二炭化物の形態で内包されることや，合成されたアクチニド炭化物内包ナノ粒子が大気中においても安定に存在することも明らかにしている。

(3) アルカリ金属フラーレンの作製とその特性に関しては，Rb$_x$$C_{60}$（x = 4，5，6）の合成し，この合成過程において，従来報告されていたRb$_3$$C_{60}$（Tc = 30K）以外に，12.5Kにおいて超伝導転移を示す新たな相が出現することを初めて見いだしている。

以上のように，本論文は金属フラーレン誘導体の作製とその特性に関して，多くの新しい知見を含んでおり，材料工学の発展に寄与するところが大きい。よって，本論文は，博士論文として価値あるものと認める。