

## 自己評価報告書

平成23年4月11日現在

機関番号：12102

研究種目：新学術領域研究

研究期間：2008～2012

課題番号：20108002

研究課題名（和文）  $\pi$ 空間に閉じこめられた物質系の創製と機能研究課題名（英文） Creation of cage-like carbon  $\pi$ -electron molecules with novel structures and properties

研究代表者

赤坂 健 (AKASAKA TAKESHI)

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・教授

研究者番号：60089810

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：金属内包フラーレン・化学修飾・ $\pi$ 電子・ $\pi$ 曲面・ $\pi$ 空間

## 1. 研究計画の概要

本研究では、金属内包フラーレンを大量合成し、得られる金属内包フラーレンを用いて化学反応性の解明を行うと共に化学修飾による誘導体の合成、さらには組織化による機能化について研究を行う。具体的には以下の3段階からなる検討を行う。

(1) 電子的、磁気的特性が優れた金属内包フラーレンの大量合成及び化学反応性の解明、誘導体の合成

(2) 金属内包フラーレン誘導体の物性解明  
誘導体化によって金属内包フラーレンの電子的、磁気的特性がどのように変化したか明らかにすると共に、物性のチューニングがより効果的な置換基を模索する。また、誘導体化による内包金属の動的制御システムを確立する。

(3) 金属内包フラーレン誘導体の組織化  
常磁性金属内包フラーレンをスピン源とした有機強磁性体の創製を検討する。また、金属内包フラーレンとその誘導体を用いて金属内包フラーレンナノロッドの合成を検討し、期待される導電性や磁性特性を元に磁場配向やスピンFETへと展開する。

## 2. 研究の進捗状況

常磁性内包フラーレンを大量合成し、合成した内包フラーレンを用いて化学反応性の解明を行うと共に化学修飾による誘導体の合成を行った。本研究ではスピンの形式の異なる常磁性内包フラーレンとして、(1)炭素ケージ上にスピンを有する内包フラーレン  $\text{La@C}_{82}$ 、(2)内包原子上にスピンを有する内包フラーレン  $\text{Ce}_2\text{@C}_{80}$ 、そして(3)ケージと内包原子の両方にスピンを有する内包フラーレン  $\text{Ce@C}_{82}$  の3種類を鍵物質として扱った。大

量に合成したこれら常磁性内包フラーレンに対し、我々が開発した簡便分離法を用いて効率的に精製を行った。また、窒素クラスターを内包する金属内包フラーレン  $\text{Lu}_3\text{N@C}_{80}$ 、および高い磁性が期待される  $\text{Gd}_3\text{N@C}_{80}$  の合成も試みた。

合成した内包フラーレン等を用いて化学反応性の解明を行うと共に化学修飾による誘導体の合成を行った。内包フラーレンに対し、光ケイ素化反応、カルベン付加、1,3-双極子付加反応、Diels-Alder反応等を用いた反応を行い、高効率および高選択的に化学修飾できることを明らかにした。合成した誘導体について各種スペクトルおよび電気化学等の測定から、金属内包フラーレン誘導体の電子的特性や酸化還元特性などを明らかにした。

また、一付加誘導体へのさらなる付加反応により高選択的に二付加誘導体を合成することにも成功した。金属内包フラーレンへの化学修飾により内包金属の動きが変化することをこれまでの研究で明らかにしてきたが、この内包金属の動きの変化は二番目、三番目の付加に対し段階的且つ位置選択的な反応をもたらすことを実験的にも見出した。これは、高度に制御された化学修飾による金属内包フラーレンの機能化を目標とする本研究にとって重要な意義をもつ結果である。

## 3. 現在までの達成度

①当初の計画以上に進展している。

(理由) 金属内包フラーレンの大量合成、さらに化学修飾による金属内包フラーレン誘導体の合成研究が順調に進んでいる。また多くの領域内共同研究によって、誘導体の物性解明の研究も効率よく順調に進展している。

#### 4. 今後の研究の推進方策

当初の研究計画通り、今後はフラーレン誘導体の集積化とその物性解明、また、引き続き共同研究を押し進め、ポルフィリン等とのハイブリッド集積体合成等も検討する。配向状態が厳密に制御された $\pi$ 電子系とスピンを有する集積型磁性内包フラーレンの創製により、有機電子・スピン・光デバイスへの応用を目指す。

#### 5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計62件)

- ① Thermal Carbosilylation of Endohedral Dimetallofullerene  $\text{La}_2@I_h\text{-C}_{80}$  with Silirane, M. Yamada, M. Minowa, S. Sato, M. Kako, Z. Slanina, N. Mizorogi, T. Tsuchiya, Y. Maeda, S. Nagase, T. Akasaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 17953-17960 (2010). 査読有
- ② Photochemical Addition of  $\text{C}_{60}$  with Siliranes: Synthesis and Characterization of Carbosilylated and Hydrosilylated  $\text{C}_{60}$  Derivatives, J. Nagatsuka, S. Sugitani, M. Kako, T. Nakahodo, N. Mizorogi, M. O. Ishitsuka, Y. Maeda, T. Tsuchiya, T. Akasaka, X. Gao, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 12106-12120 (2010). 査読有
- ③ A Molecular  $\text{Ce}_2@I_h\text{-C}_{80}$  Switch – Unprecedented Oxidative Pathway in Photoinduced Charge Transfer Reactivity, D. M. Guldi, L. Feng, S. G. Radhakrishnan, H. Nikawa, M. Yamada, N. Mizorogi, T. Tsuchiya, T. Akasaka, S. Nagase, M. A. Herranz, N. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 9078-9086 (2010). 査読有
- ④ Donor-Acceptor Conjugates of Lanthanum Endohedral Metallofullerene and p-Extended Tetrathiafulvalene, Y. Takano, M. A. Herranz, N. Martin, S. G. Radhakrishnan, D. M. Guldi, T. Tsuchiya, S. Nagase, T. Akasaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 8048-8055 (2010). 査読有
- ⑤  $\text{Yb}@C_{2n}$  ( $n = 40, 41, 42$ ): New Fullerene Allotropes with Unexplored Electrochemical Properties, X. Lu, Z. Slanina, T. Akasaka, T. Tsuchiya, N. Mizorogi, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 5896-5905 (2010). 査読有

[学会発表] (計235件)

- ① “New Vistas in Fullerene Worlds: Endohedral Metallofullerenes”, T. Akasaka International Symposium: The Chemistry of

Synthetic Carbon Allotropes, November 25, 2010, Erlangen, Germany.

② “Donor-Acceptor conjugates of lanthanum endohedral metallofullerene,  $\text{La}_2@C_{80}$ , and p-Extended Tetrathiafulvalene”, T. Akasaka, PACIFICHEM 2010, December 15, 2010, Honolulu, Hawaii, U. S. A.

③ 「フラーレンを鍵物質とする高次 $\pi$ 空間の創発と機能開拓」赤坂 健、第21回基礎有機化学討論会、平成22年9月9日、名古屋

[図書] (計6件)

- ① Recent Progress in Chemistry of Endohedral Metallofullerenes  
T. Tsuchiya, T. Akasaka, and S. Nagase In “*Chemistry of Nanocarbons*”, T. Akasaka, F. Wudl, and S. Nagase Eds; Wiley-Blackwell, London, 2010; pp 261-286.
- ② Endohedrals, L. Feng, T. Akasaka, and S. Nagase, In “*Carbon Nanotubes and Related Structures*”, D. Guldi and N. Martin Eds.; Wiley-VCH, Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2010; pp 455-490.
- ③ Rare Earth Metals Trapped in side Fullerenes-Endohedral Metallofullerenes  
X. Lu, T. Akasaka, and S. Nagase, in “*Rare Earth Coordination Chemistry - Fundamentals and Applications*”, C. H. Huang Ed.; John Wiley & Sons, Singapore, 2010; pp 269-304.

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称: 水系媒体中へのカーボンナノチューブの分散方法

発明者: 平野 篤、前田 優、赤坂 健、白木賢太郎

権利者: 筑波大学

種類: 特願

番号: 2009-245773

出願年月日: 2009年10月26日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計3件)

名称: 金属内包フラーレンイオン

発明者: 赤坂 健

権利者: 国立大学法人筑波大学

種類: 特許

番号: 第4674345号

取得年月日: 2011年2月4日

国内外の別: 国内

[その他] ホームページ

<http://www.tara.tsukuba.ac.jp/~akasaka-1ab/>