

平成21年6月26日現在

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2006～2008

課題番号：18685005

研究課題名(和文)

磁性炭素クラスターの化学修飾と集積化

研究課題名(英文)

Chemical functionalization and self assembly of paramagnetic carbon clusters

研究代表者

若原 孝次(WAKAHARA TAKATSUGU)

独立行政法人物質・材料研究機構・ナノ物質ラボ・主幹研究員

研究者番号：40303177

研究成果の概要：

磁性炭素クラスターの自己集積化によるナノ集合体の創製を行った。合成したナノ集合体を用いて、伝導度測定や磁場配向等を検討し、磁性炭素クラスターのナノ材料としての有用性を確立した。これらの磁性炭素クラスターはその球状構造と高い対称性により、そのままでは磁性炭素クラスターを自在に配列させることは非常に困難である。そこで、本研究では、球状の磁性炭素クラスターを化学修飾することで機能化し、自己集合によるナノ集合体の合成を検討した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	6,400,000	1,920,000	8,320,000
2007年度	13,900,000	4,170,000	18,070,000
2008年度	2,600,000	780,000	3,380,000
年度			
年度			
総計	22,900,000	6,870,000	29,770,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：有機化学

キーワード：構造有機化学

1. 研究開始当初の背景

C₆₀に代表されるフラーレン類はナノサイズの炭素クラスターであり、その特殊且つ新規な分子構造に由来する興味ある種々の物理的、化学的特性を有している。これらの炭素クラ

スターはその中心に中空空間が存在することから、その空間に原子、分子あるいはクラスターを内包した炭素クラスターの研究も活発に行われている。特に金属を内包した炭素クラスターにおいては金属原子から炭素クラスターへ電子移動が起こるために、通常の炭素

クラスターとは大きく異なる性質を有する。

これまでにさまざまな内包炭素クラスターが報告されているが、研究ではこれらの中でも原子、分子あるいはクラスターを内包することにより磁性を有する炭素クラスターに注目した。

磁性炭素クラスターは大きくスピンの形式で3つに分類できる。

1) 炭素ケージ上にスピンを有する炭素クラスター: La@C_{82} に代表される常磁性金属内包フラーレン類。内包金属から奇数個の電子が炭素クラスターに移動することにより炭素ケージが常磁性を示す。これらは空气中で安定であり、究極の非局在型 π -スピン系といえる。また、非常に低いイオン化ポテンシャル(IP)と高い電子親和力(Ea)を有し、電気化学的にも非常に興味深い物質群である。

2) 内包原子上にスピンを有する炭素クラスター: N@C_{60} や Sc@C_{82} など、炭素ケージは閉殻であるが、内包原子が開殻である。その中でも N@C_{60} は、通常安定に存在できない原子状態素が C_{60} ケージによって安定化された構造を有している。

3) ケージと内包原子の両方にスピンを有する炭素クラスター: Ce@C_{82} や Gd@C_{82} などである。これらの化合物においては、ケージのスピンと原子上のスピン間に強い相互作用が存在することがすでに明らかになっている。また、金属上に f 電子を有するため f 電子由来の物性も期待されている。

これらの磁性炭素クラスターはその特異な物性から多方面から注目を集めているが、単離精製が困難であることから限られた研究しか行われていない。

2. 研究の目的

最近我々は、これらの磁性炭素クラスターの大量分離法を開発することにより、世界に先駆けて磁性クラスター誘導体の合成と構造解析に成功した。本研究ではこれらの多彩な磁性炭素クラスターを化学修飾し、さまざまに自己集積化することでナノ集合体を創製し、その特異な磁氣的、電気的特性を明らかにし、磁場配列や EFT へと展開した。

3. 研究の方法

アーク放電法により、磁性炭素クラスターの大量合成をおこなった。合成した磁性炭素ク

ラスターはHPLCにより単離生成した。得られた磁性炭素クラスターに種々の化学修飾を行うことで、その誘導体の合成に成功した。この誘導体を用いてナノロッドの合成をおこなった。

4. 研究成果

(1) 磁性炭素クラスターの化学修飾

磁性炭素クラスターについて、カルベン付加、1,3-双極子付加反応、Diels-Alder反応、光ケイ素化反応等による機能化を検討した。

これらの磁性炭素クラスターのうち、 C_{82} ケージを有する磁性炭素クラスターは対称性が低いため高位置選択的な付加反応を開発する必要があった。我々はすでに求電子的なカルベンが La@C_{82} へ位置選択的に付加することを見いだしている。この反応を詳細に解析したところ、この反応が C_{82} ケージの電子状態とパイ電子系の歪みが重要な役割を果たしていることを明らかにした。これらの反応から得られた知見をもとに C_{82} ケージの反応性の予測を行い、種々の反応による機能化を検討した。

(2) 機能性磁性炭素クラスター誘導体のナノ集合によるナノロッドの合成

$\text{La@C}_{82}\text{Ad}$ のマイクロサイズのロッドの合成に成功した。これらのナノロッドはHR-TEM観察から $\text{La@C}_{82}\text{Ad}$ 分子が非常に規則正しく配列していることが明らかになった。興味深いことに同じ反応条件下で La@C_{82} のロッド合成を行ってもロッドは生成しない。反応条件を最適化することで、ナノサイズのロッドからマイクロサイズのロッドまでを作り分けることに成功した。

(3) 磁性炭素クラスターナノロッドの物性評価

ナノロッドの物性評価として、伝導度測定及び磁化率測定を行い、1本1本のナノロッドの物性を明らかにした。合成した $\text{La@C}_{82}\text{Ad}$ ナノロッドの伝導度測定を行い、これらのロッドが通常の C_{60} などのナノロッドや La@C_{82} 薄膜等と異なる電気的性質を有していることを明らかにした。

5. 主な発表論文等

(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 24 件)

① Location of Metal Atoms Below the Addendum in 6,6-Open Adducts,

- M₂@C₈₀(Ad) (M=La and Ce, Ad=adamantylidene)
M. Yamada, C. Someya, T. Wakahara, T. Tsuchiya, Y. Maeda, T. Akasaka, K. Yoza, E. Horn, N. Mizorogi, S. Nagase *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 1171–1176 (2008). 査読有
- ② Does Gd@C₈₂ Have an Anomalous Endohedral Structure? Synthesis and Single Crystal X-ray Structure of the Carbene Adduct
T. Akasaka, T. Kono, Y. Takematsu, H. Nikawa, T. Nakahodo, T. Wakahara, M. O. Ishitsuka, T. Tsuchiya, Y. Maeda, M. T. H. Liu, K. Yoza, T. Kato, K. Yamamoto, N. Mizorogi, Z. Slanina, S. Nagase *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 12840–12841 (2008). 査読有
- ③ Radical Coupling Reaction of Paramagnetic Endohedral Metallofullerene La@C₈₂
Y. Takano, A. Yomogida, H. Nikawa, M. Yamada, T. Wakahara, T. Tsuchiya, M. O. Ishitsuka, Y. Maeda, T. Akasaka, T. Kato, Z. Slanina, N. Mizorogi and S. Nagase *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 16224–16230 (2008). 査読有
- ④ Nanorods of Endohedral Metallofullerene Derivative
T. Tsuchiya, R. Kumashiro, K. Tanigaki, Y. Matsunaga, M. O. Ishitsuka, T. Wakahara, Y. Maeda, Y. Takano, M. Aoyagi, T. Akasaka, M. T. H. Liu, T. Kato, K. Suenaga, J. S. Jeong, S. Iijima, F. Kimura, T. Kimura, S. Nagase *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 450–451 (2008). 査読有
- ⑤ Observation of ¹³C NMR Chemical Shifts of Metal Carbides Encapsulated in Fullerenes: Sc₂C₂@C₈₂, Sc₂C₂@C₈₄, and Sc₃C₂@C₈₀
Y. Yamazaki, K. Nakajima, T. Wakahara, T. Tsuchiya, M. O. Ishitsuka, Y. Maeda, T. Akasaka, M. Waelchli, N. Mizorogi, S. Nagase *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **47**, 7905–7908 (2008). 査読有
- ⑥ Spectroscopic and Theoretical Study of Endohedral Dimetallofullerene Having a Non-IPR Fullerene Cage: Ce₂@C₇₂
M. Yamada, T. Wakahara, T. Tsuchiya, Y. Maeda, T. Akasaka, N. Mizorogi, S. Nagase *J. Phys. Chem. A* **112**, 7627–7631 (2008). 査読有
- ⑦ Isolation and Characterization of Carbene Derivatives of La@C₈₂(Cs)
T. Akasaka, T. Kono, Y. Matsunaga, T. Wakahara, T. Nakahodo, M. O. Ishitsuka, Y. Maeda, T. Tsuchiya, T. Kato, M. T. H. Liu, N. Mizorogi, Z. Slanina, S. Nagase *J. Phys. Chem. A*, **112**, 1294–1297 (2008). 査読有
- ⑧ Location of the metal atoms in Ce₂@C₇₈ and its bis-silylated derivative
M. Yamada, T. Wakahara, T. Tsuchiya, Y. Maeda, M. Kako, T. Akasaka, K. Yoza, E. Horn, N. Mizorogi, S. Nagase *Chem. Commun.*, 558–560 (2008). 査読有
- ⑨ Two-dimensional hopping motion of encapsulated La atoms in silylated La₂@C₈₀ T. Wakahara, M. Yamada, S. Takahashi, T. Nakahodo, T. Tsuchiya, Y. Maeda, T. Akasaka, M. Kako, K. Yoza, E. Horn, N. Mizorogi, and S. Nagase *Chem. Commun.* 2007, 2680–2682. 査読有
- ⑩ Experimental and Theoretical Studies of the Scandium Carbide Endohedral Metallofullerene Sc₂C₂@C₈₂ and Its Carbene Derivative
Y. Iiduka, T. Wakahara, K. Nakajima, T. Nakahodo, T. Tsuchiya, Y. Maeda, T. Akasaka, K. Yoza, M. T. H. Liu, N. Mizorogi, and S. Nagase *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **46**, 5562–5564 (2007). 査読有
- ⑪ La@C₇₂ Having a Non-IPR Carbon Cage
T. Wakahara, H. Nikawa, T. Kikuchi, T. Nakahodo, G.M. Aminur Rahman, T. Tsuchiya, Y. Maeda, T. Akasaka, K. Yoza, E. Horn, K. Yamamoto, N. Mizorogi, Z. Slanina, S. Nagase *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 14228–14229 (2006). 査読有
- ⑫ Characterization of the Bis-silylated Endofullerene, Sc₃N@C₈₀
T. Wakahara, Y. Iiduka, O. Ikenaga, T. Nakahodo, A. Sakuraba, T. Tsuchiya, Y. Maeda, M. Kako, T. Akasaka, K. Yoza, E. Horn, N. Mizorogi and S. Nagase *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 9919–9925 (2006). 査読有
- ⑬ Analysis of Lanthanide-Induced NMR Shifts of the Ce@C₈₂ Anion
M. Yamada, T. Wakahara, Y. Lian, T. Tsuchiya, T. Akasaka, M. Waelchli, N. Mizorogi, S. Nagase, and K. M. Kadish *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 1400–1401

- (2006). 査読有
- ⑭ Synthesis and Structural Characterization of Endohedral Pyrrolidinometallofullerene: $\text{La}_2\text{@C}_{80}(\text{CH}_2)_2\text{NTrt}$
M. Yamada, T. Wakahara, T. Nakahodo, T. Tsuchiya, Y. Maeda, T. Akasaka, K. Yoza, E. Horn, N. Mizorogi, and S. Nagase
J. Am. Chem. Soc., **128**, 1402-1403 (2006). 査読有
- ⑮ Synthesis and Characterization of a Bisadduct of La@C_{82}
L. Feng, T. Tsuchiya, T. Wakahara, T. Nakahodo, Q. Piao, Y. Maeda, T. Akasaka, T. Kato, K. Yoza, E. Horn, N. Mizorogi, and S. Nagase
J. Am. Chem. Soc., **128**, 5990-5991 (2006). 査読有
- ⑯ Spin-Site Exchange System Constructed from Endohedral Metallofullerenes and Organic Donors
T. Tsuchiya, K. Sato, H. Kurihara, T. Wakahara, Y. Maeda, T. Akasaka, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, T. Kato, S. Nagase
J. Am. Chem. Soc. **128**, 14418-14419 (2006). 査読有
- ⑰ Host-Guest Complexation of Endohedral Metallofullerene with Azacrown Ether and Its Application
T. Tsuchiya, K. Sato, H. Kurihara, T. Wakahara, T. Nakahodo, Y. Maeda, T. Akasaka, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, T. Kato, N. Mizorogi, K. Kobayashi, and S. Nagase
J. Am. Chem. Soc., **128**, 6699-6703 (2006). 査読有
- ⑱ ^{13}C NMR spectroscopic study of scandium dimetallofullerene, $\text{Sc}_2\text{@C}_{84}$ vs. $\text{Sc}_2\text{C}_2\text{@C}_{82}$
Y. Iiduka, T. Wakahara, K. Nakajima, T. Tsuchiya, T. Nakahodo, Y. Maeda, T. Akasaka, N. Mizorogi, and S. Nagase
Chem. Commun., 2006, 2057-2059. 査読有
- ⑲ The Bingel Monoadducts of La@C_{82} : Synthesis, Characterization, and Electrochemistry
L. Feng, T. Wakahara, T. Nakahodo, T. Tsuchiya, Q. Piao, Y. Maeda, Y. Lian, T. Akasaka, E. Horn, K. Yoza, T. Kato, N. Mizorogi, and S. Nagase
Chem. Eur. J., **12**, 5578-5586 (2006). 査読有
- ⑳ NMR Study of $\text{La@C}_{82}(\text{Ad})$ Anion
Y. Matsunaga, Y. Maeda, T. Wakahara, T. Tsuchiya, M. O. Ishitsuka, T. Akasaka, N. Mizorogi, K. Kobayashi, S. Nagase, and K. M. Kadish
ITE Lett., **7**, C1-C7 (2006). 査読有
- ㉑ Selective Extraction and Purification of Endohedral Metallofullerene from Carbon Soot
T. Tsuchiya, T. Wakahara, Y. Lian, Y. Maeda, T. Akasaka, T. Kato, N. Mizorogi, S. Nagase
J. Phys. Chem. B. **110**, 22517-22520 (2006). 査読有
- ㉒ Supramolecular complexes of La@C_{82} with unsaturated thiocrown ethers
T. Tsuchiya, H. Kurihara, K. Sato, T. Wakahara, T. Akasaka, T. Shimizu, N. Kamigata, N. Mizorogi, S. Nagase
Chem. Commun. 2006, 3585-3587. 査読有
- ㉓ Structure Determination of a Missing-caged Metallofullerene: $\text{Yb@C}_{74}(\text{II})$ and the Dynamic Motion of the Encaged Ytterbium Ion
J. Xu, T. Tsuchiya, C. Hao, Z. Shi, T. Wakahara, W. Mi, Z. Gu and T. Akasaka
Chem. Phys. Lett. **419**, 44-47 (2006). 査読有
- ㉔ The Stability of Singly and Multiply Charged $\text{La}_2\text{@C}_{80}$ and La@C_{82} Ions Determined from Kinetic Energy Release Measurements
S. Feil, K. Gluch, S. Matt-Leubner, O. Echt, C. Lifshitz, B. Cao, T. Wakahara, T. Akasaka, P. Scheier and T. D. Maerck
Int. J. Mass Spec. **249/250**, 396-402 (2006). 査読有
- [学会発表] (計4件)
- ① Metal/Carbon Hybrid Nanoarchitectures, T. Wakahara et al. IUMRS 2008, 2008年12月9日~13日、名古屋
- ② フラーレンナノウイスキーの直径制御と電子状態、若原 孝次他、第17回有機結晶シンポジウム、2008年11月13日~14日、大阪
- ③ Organic Metal Doped Fullerene Nanowhiskers, T. Wakahara et. al. ISNEPP 2007, 2007年12月12日~13日、

フロリダ

- ④ 金属内包フラーレンの化学修飾 若原孝次他、招待講演、第 68 回応用物理学会、2007 年 9 月 4 日、札幌

6. 研究組織

(1) 研究代表者

若原 孝次 (WAKAHARA TAKATSUGU)
独立行政法人物質・材料研究機構・ナノ物質ラボ・主幹研究員
研究者番号：40303177

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし