

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 15 日現在

機関番号：32607

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550145

研究課題名(和文) 金属内包フラーレンの特性を生かした新規な磁性 - 伝導系の構築と機能

研究課題名(英文) Construction and conductive properties of supramolecular system based on paramagnetic endohedral metallofullerenes

研究代表者

土屋 敬広 (Tsuchiya, Takahiro)

北里大学・理学部・准教授

研究者番号：10375412

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：近年 電子系化合物は分子エレクトロニクス素子や単一分子デバイスをはじめ、磁氣的、光学的機能材料としても注目され、基礎および応用研究が精力的に展開されている。次世代を切り拓く革新的な電子・光・磁気機能を有する物質の創出を図るため、本研究では常磁性金属内包フラーレンに着目し、その選択的分子変換による構造および電子特性の制御を行った。さらに、得られた金属内包フラーレン誘導体の組織化を行い、その電子的性質の解明を行った。

研究成果の概要(英文)：Endohedral metallofullerenes (EMFs) are known for their rich electronic properties and as such bear great potential in fields ranging from chemistry and physics to bioscience and nanoscience. Among fullerenes in general, paramagnetic EMFs have garnered much attention because of their unique electronic and magnetic properties, which are quite different from those of the closely related nonparamagnetic endofullerenes.

研究分野：有機化学

キーワード：金属内包フラーレン 常磁性

1. 研究開始当初の背景

フラレンとポルフィリンは光合成類似の光電子移動を起こすことから、人工光合成のモデル系として盛んに研究が行われてきた。両者は共に大きな共役系をもち、電子移動における構造変化やそれに伴うエネルギー損失が小さいことから効率的な光-電気エネルギー変換の実現に理想的な組み合わせである。そのため両者は、次世代太陽電池材料の有力な候補としても盛んに研究が行われている。一方、我々はフラレンの内部空間に金属原子を閉じ込めた、金属内包フラレンの化学修飾法の開発と新規構造の探索を行い、その優れた電子的性質に由来する興味深い物性を明らかにしてきた。

2. 研究の目的

次世代を切り拓く革新的な電子・光・磁気機能を有する物質の創出を図るため、本研究では常磁性内包フラレンに着目し、その選択的分子変換による構造および電子特性の制御を行った。さらに、得られた金属内包フラレン誘導体の組織化を行い、その電子的性質の解明を行った。

3. 研究の方法

これまで、C₆₀ とポルフィリンを用いた超分子系は数多く報告されているが、より興味深い性質を持つ金属内包フラレンを用いた例は非常に少ない。特に、金属内包フラレンに化学修飾を施し超分子系を構築した例は未だ無い。超分子的相互作用によって金属内包フラレンの配向や機能を制御できるようになれば、新たな分子デバイスの創製につながると期待できる。本研究では、金属内包フラレンに配位性置換基を導入した、「金属内包フラレン配位子」を合成し、その構造と性質を明らかにすると共に、金属内包フラレンがポルフィリンとの相互作用に与える影響を検討した。

4. 研究成果

金属内包フラレン配位子は溶液中ポルフィリンと比較的強く相互作用していることを明らかにした。また、光励起によってポルフィリンから金属内包フラレン配位子への電子移動が起こり、電子移動速度は空フラレン C₆₀ の系と比べて非常に速いことを明らかにした。さらに、La₂@C₈₀ の場合、電荷再結合速度は、C₆₀ に比べてより遅く、電荷分

離状態が長寿命化していることを見出した。

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12件)

Z. Slanina, F. Uhlík, S.-L. Lee, L. Adamowicz, L. Feng, M. O. Ishitsuka, T. Tsuchiya, X. Zhao, S. Nagase:

"Sm@C₇₄: Computed Relative Isomeric Populations"

Fuller. Nanotub. Carbon Nanostruct. 22. 235-242 (2014), 査読有,

DOI: 10.1080/1536383X.2013.804813

T. Tsuchiya, M. Rudolf, S. Wolfrum, S. G. Radhakrishnan, R. Aoyama, Y. Yokosawa, A. Oshima, T. Akasaka, S. Nagase, D. M. Guldi:

"Coordinative Interactions between Porphyrins and C₆₀, La@C₈₂, and La₂@C₈₀"

Chem. Eur. J. 19. 558-565 (2013), 査読有, DOI: 10.1002/chem.201202661

T. Akasaka, T. Tsuchiya, L. Feng, Y. Takano, S. Nagase:

"New Vistas in Fullerene Chemistry: Organosulfur Compounds Expand the Performance of Carbon Nanomaterials"

Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem. 188. 317-321 (2013), 査読有,

DOI: 10.1080/10426507.2012.736109

M. Rudolf, S. Wolfrum, D. M. Guldi, L. Feng,

T. Tsuchiya, T. Akasaka, L. Echegoyen:

"Endohedral Metallofullerenes – Filled Fullerene Derivatives towards Multifunctional Reaction Center Mimics"

Chem. Eur. J. 18. 5136-5148 (2012), 査読有, DOI: 10.1002/chem.201102844

M. Hachiya, H. Nikawa, N. Mizorogi, T. Tsuchiya, X. Lu, T. Akasaka:

"Exceptional Chemical Properties of Sc@C_{2v}(9)-C₈₂ Probed with Adamantylidene Carbene"

J. Am. Chem. Soc. 134. 15550-15555 (2012), 査読有,

DOI 10.1021/ja306890x

H. Kurihara, X. Lu, Y. Iiduka, H. Nikawa, M. Hachiya, N. Mizorogi, Z. Slanina, T. Tsuchiya, S. Nagase, T. Akasaka:

"X-Ray Structures of $\text{Sc}_2\text{C}_2@C_{2n}$ ($n = 40, 41, 42$): In-Depth Understanding of the Core-Shell Interplay in Carbide Cluster Metallofullerenes"

Inorg. Chem. 51. 746-750 (2012), 査読有,
DOI: 10.1021/ic202438u

M. Suzuki, X. Lu, S. Sato, H. Nikawa, N. Mizorogi, Z. Slanina, T. Tsuchiya, S. Nagase, T. Akasaka:

"Where Does the Metal Cation Stay in $\text{Gd}@C_{2v}(9)-C_{82}$? A Single-Crystal X-Ray Diffraction Study"

Inorg. Chem. 51. 5270-5273 (2012), 査読有,
DOI: 10.1021/ic300186y

H. Kurihara, X. Lu, Y. Iiduka, N. Mizorogi, Z. Slanina, T. Tsuchiya, S. Nagase, T. Akasaka:

" $\text{Sc}_2@C_{3v}(8)-C_{82}$ vs. $\text{Sc}_2\text{C}_2@C_{3v}(8)-C_{82}$: Drastic Effect of C_2 Capture on the Redox Properties of Scandium Metallofullerenes"

Chem. Commun. 48. 1290-1292 (2012), 査読有,

DOI: 10.1039/C2CC16422A

S. Sato, H. Nikawa, S. Seki, L. Wang, G. Luo, J. Lu, M. Haranaka, T. Tsuchiya, S. Nagase, T. Akasaka:

"A Co-Crystal Composed of the Paramagnetic Endohedral Metallofullerene $\text{La}@C_{82}$ and a Nickel Porphyrin with High Electron Mobility"

Angew. Chem. Int. Ed. 51. 1589-1591 (2012), 査読有,

DOI: 10.1002/anie.201106912

〔学会発表〕(計9件)

T. Tsuchiya:

"Construction of Supra- molecular System Based on Endohedral Metallofullerene" (Invited lecture)

Japan-China Joint Symposium on Functional Supramolecular Architectures, Institute for Molecular Science, Okazaki, Japan,

January 19, 2012

土屋敬広:

"非平面および平面有機 電子系-金属元素からなる新規相乗系の構築"

AKPS 集会 第8回北里化学シンポジウム.
北里大学 相模原キャンパス(相模原市)

平成 25 年 12 月 14 日

土屋敬広:

"金属内包フラーレンと有機ドナー分子に基づく可逆電子移動系の構築"

第9回ホスト・ゲスト化学シンポジウム.
北海道大学(札幌)

平成 24 年 5 月 27 日

土屋敬広:

"金属内包フラーレンを鍵物質とした超分子系の構築"

第6回有機 電子系シンポジウム. 道後温泉 茶波瑠(松山市)

平成 24 年 12 月 14 日

〔図書〕(計1件)

土屋 敬広、溝呂木 直美、永瀬 茂、赤阪 健: "高次 空間の創発と機能開発"
(株)シーエムシー出版. 245 (2013)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

取得状況(計0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

取得年月日:

国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

土屋敬広 (TSUCHIYA Takahiro)
北里大額・理学部・准教授
研究者番号：10375412

(2)研究分担者

()

研究者番号：

(3)連携研究者

()

研究者番号：