

## 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：基盤研究 (A)

研究期間：2008～2011

課題番号：20245006

研究課題名 (和文) 組織化常磁性フラーレンの創製と機能

研究課題名 (英文) Creation of Assembled Paramagnetic Endofullerenes 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：フラーレン・化学修飾・集積化・FET

## 1. 研究計画の概要

近年  $\pi$  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、本研究では磁性内包フラーレンに着目し、その分子変換による構造および電子特性の制御を行う。さらに、得られた常磁性内包フラーレン誘導体の組織化を行い、革新的バルク機能を有する材料の創製を目的とする。適切な官能基を思い通りに付加させることができれば、金属内包フラーレンの材料科学への応用に対する重要な足掛かりになると考えられ、革新的機能を有する材料の創製に繋がる。

以下の項目について研究を遂行する。

- (1) 磁性金属内包フラーレンの大量合成
- (2) 磁性金属内包フラーレンの化学修飾による機能化
- (3) 磁性金属内包フラーレン誘導体の組織化
- (4) 組織化磁性金属内包フラーレンの物性解明
- (5) 組織化磁性金属内包フラーレンのデバイスへの応用

## 2. 研究の進捗状況

- (1) スピン形式の異なる種々の常磁性金属内包フラーレン ( $\text{La@C}_{82}$ ,  $\text{La}_2\text{@C}_{80}$ ,  $\text{N@C}_{60}$ ,  $\text{Gd@C}_{82}$ ,  $\text{Ce@C}_{82}$ ,  $\text{Ce}_2\text{@C}_{80}$ 等) をアーク放電により大量合成を行い、合成した金属内包フラーレンはHPLCにより分離精製を行った。
- (2) 合成・精製により得られた金属内包フラーレンについて、カルベン付加反応を用いた機能性置換基の導入を検討した。 $\text{M@C}_{82}$  ( $\text{M}=\text{La}$ ,  $\text{Gd}$ ,  $\text{Ce}$ 等)は、フラーレン炭素ケージの対称

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。これに対し求電子的なカルベンが $\text{M@C}_{82}$ へ位置選択的に付加することを見だし、この反応は $\text{C}_{82}$ ケージの電子状態と $\pi$ 電子系曲面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。

金属内包フラーレンへの1,3-双極子環化付加反応を用いた機能性置換基の導入を検討した。対称性の低い $\text{M@C}_{82}$ に対し、本反応ではアゾメチンイリドが $\text{M@C}_{82}$ へ位置選択的に付加することを見いだした。この反応もカルベン反応と同様、炭素ケージの電子状態と $\pi$ 電子系曲面の歪みが関係していることを明らかにした。

$\text{C}_{80}$ ケージを有する $\text{M}_2\text{@C}_{80}$  ( $\text{M}=\text{La}$ ,  $\text{Ce}$ )への各種反応においても選択的に置換基の導入ができ、X線結晶構造解析による誘導体の構造決定に成功した。

本研究で得られた知見より、金属内包フラーレンの反応性の予測ができ、効率良くフラーレンを誘導体化することが可能となりつつある。

(3) 幾つかの常磁性金属内包フラーレン誘導体においてナノサイズの針状結晶 (ナノロッド) を得ることに成功した。ナノロッドのHRTEM観察を行ったところ常磁性内包フラーレン誘導体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。

## 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。また誘導体の物性解明の研究、さらには組織化の研究 (ナノ

ロッド作成)も順調に進展している。

#### 4. 今後の研究の推進方策

種々の金属内包フラーレン誘導体の組織化を行う。また自己組織を利用した薄膜の合成も検討する。組織化磁性金属内包フラーレンについて伝導特性や磁気特性などの物性評価を行い、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 inside 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-lab/>