

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月30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）Construction and properties of aggregated paramagnetic fullerenes

研究代表者

赤坂 健 (AKASAKA TAKESHI)

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号：60089810

研究成果の概要（和文）：本研究では常磁性内包フラーレンの1,3-双極子環化付加反応およびカルベン付加反応を用いた種々の常磁性内包フラーレン誘導体を合成した。La@C₈₂ 誘導体単結晶の電荷輸送特性を調べたところ、 $\mu = 10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ という値が見積もられた。この電子移動度はこれまでに報告された電子共役系有機材料の中でも格段に高い値であり、配向制御されたLa@C₈₂ 誘導体が非常に優れた電荷輸送特性を有することを示す結果である。

研究成果の概要（英文）：Endohedral metallofullerenes have attracted special interest as building blocks of future nanoscale electronic devices and conducting materials because they have low oxidation and reduction potentials. Although the formation of crystals of endohedral metallofullerenes remains difficult, chemical derivatization allows for their efficient crystallization. In this context, we investigated the charge-carrier mobilities of the single crystal of the La@C₈₂Ad derivative.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	5,000,000	1,500,000	6,500,000
2009年度	25,300,000	7,590,000	32,890,000
2010年度	3,400,000	1,020,000	4,420,000
2011年度	3,000,000	900,000	3,900,000
年度			
総計	36,700,000	11,010,000	47,710,000

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. 研究開始当初の背景

近年 π 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。C₆₀ に代表される空フラーレンを用いた有機 FET は、高い n 型特性を示すことが知られており、真空蒸着法により作成した C₆₀FET の電子移動度はア

モルファスシリコンの値と同レベルにあることが知られている。これに対し、空フラーレンより優れた電氣的・磁氣的特性を有する常磁性内包フラーレンをデバイスへ応用が実現すれば、高効率で革新的機能を有する材料の創製に繋がると期待される。

2. 研究の目的

革新的な電子・光・磁気機能を有する物質の創出を目標として、常磁性内包フラーレンの分子変換による構造および電子特性の制御と組織化を行った。

3. 研究の方法

常磁性内包フラーレンを大量合成し、反応性の解明を行うと共に化学修飾による機能性置換基の導入を行った。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うと共に得られた組織体の電荷輸送特性について検討を行った。

4. 研究成果

常磁性内包フラーレン (La@C_{82} , Ce@C_{82} , $\text{Ce}_2\text{@C}_{80}$ 等) の大量合成と分離精製を行った。得られた常磁性内包フラーレンに対し、光ケイ素化反応、1,3-双極子環化付加反応およびカルベン付加反応を用いることで置換基および付加位置の異なる数種の常磁性内包フラーレン誘導体の合成に成功した。誘導体の構造は単結晶 X 線結晶構造解析により決定した。さらに、 La@C_{82} アダマンタン付加体の単結晶およびナノロッドの電荷輸送特性を Time-resolved microwave conductivity (TRMC) 法により調べたところ、 $\mu = 10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ というこれまでに報告された電子共役系有機材料の中でも格段に高い値を示すことが明らかとなった。

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 9 6 件)

- ① "Unexpected Formation of a $\text{Sc}_3\text{C}_2\text{@C}_{80}$ Bisfulleroid Derivative" H. Kurihara, Y. Iiduka, Y. Rubin, M. Waelchli, N. Mizorogi, Z. Slanina, T. Tsuchiya, S. Nagase, T. Akasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4092-4095. 査読有
DOI: 10.1021/ja300279x
- ② "Chemical Understanding of Carbide Cluster Metallofullerenes: A Case Study on $\text{Sc}_2\text{C}_2\text{@C}_{2v}(5)\text{-C}_{80}$ with Complete X-Ray Crystallographic Characterizations" H. Kurihara, X. Lu, Y. Iiduka, H. Nikawa, N. Mizorogi, Z. Slanina, T. Tsuchiya, S. Nagase, T. Akasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3139-3144. 査読有
DOI: 10.1021/ja210101f
- ③ "A Co-Crystal Composed of the Paramagnetic Endohedral Metallofullerene La@C_{82} and Nickel

Porphyrin with High Electron Mobility" S. Sato, H. Nikawa, S. Seki, L. Wang, G. Luo, J. Lu, M. Haranaka, T. Tsuchiya, S. Nagase, T. Akasaka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1589-1591. 査読有
DOI: 10.1002/anie.201106912

- ④ "X-Ray Structures of $\text{Sc}_2\text{C}_2\text{@C}_{2n}$ ($n = 40, 41, 42$): In-Depth Understanding of the Core-Shell Interplay in Carbide Cluster Metallofullerenes" H. Kurihara, X. Lu, Y. Iiduka, H. Nikawa, M. Hachiya, N. Mizorogi, Z. Slanina, T. Tsuchiya, S. Nagase, T. Akasaka, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 746-750. 査読有
DOI: 10.1021/ic202438u
- ⑤ " $\text{Sc}_2\text{@C}_{3v}(8)\text{-C}_{82}$ vs. $\text{Sc}_2\text{C}_2\text{@C}_{3v}(8)\text{-C}_{82}$: Drastic Effect of C_2 Capture on the Redox Properties of Scandium Metallofullerenes" H. Kurihara, X. Lu, Y. Iiduka, N. Mizorogi, Z. Slanina, T. Tsuchiya, S. Nagase, T. Akasaka, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1290-1292. 査読有
DOI: 10.1039/c2cc16422a
- ⑥ "Structural Elucidation and Regioselective Functionalization of an Unexplored Carbide Cluster Metallofullerene $\text{Sc}_2\text{C}_2\text{@C}_5(6)\text{-C}_{82}$ " X. Lu, K. Nakajima, Y. Iiduka, H. Nikawa, N. Mizorogi, Z. Slanina, T. Tsuchiya, S. Nagase, T. Akasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19553-19558. 査読有
DOI: 10.1021/ja208841w
- ⑦ "Enantioselective Synthesis of Endohedral Metallofullerenes" K. Sawai, Y. Takano, M. Izquierdo, S. Filippone, N. Martin, Z. Slanina, N. Mizorogi, M. Waelchli, T. Tsuchiya, T. Akasaka, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17746-17752. 査読有
DOI: 10.1021/ja2062727
- ⑧ "Stable Radical Anions Inside Fullerene Cages: Formation of Reversible Electron Transfer Systems" T. Tsuchiya, M. Wielopolski,

- N. Sakuma, N. Mizorogi, T. Akasaka,
T. Kato, D. M. Guldi, S. Nagase
J. Am. Chem. Soc. **2011**, *133*,
13280–13283. 査読有
DOI: 10.1021/ja205391v
- ⑨ "Synthesis and Charge-Transfer
Chemistry of $\text{La}_2@I_h\text{-C}_{80}/\text{Sc}_3\text{N}@I_h\text{-C}_{80}$ - Zinc
Porphyrin Conjugates: Impact of
Endohedral Cluster"
L. Feng, S. G. Radhakrishnan, N.
Mizorogi, Z. Slanina, H. Nikawa,
T. Tsuchiya, T. Akasaka, S. Nagase,
N. Martin, D. Guldi
J. Am. Chem. Soc. **2011**, *133*, 7608–7618.
査読有 DOI: 10.1021/ja202331r
- ⑩ "Regioselective Bis-functionalization
of Endohedral Dimetallofullerene,
 $\text{La}_2@C_{80}$: Extremal La-La Distance" M. O.
Ishitsuka, S. Sano, H. Enoki, S. Sato,
H. Nikawa, T. Tsuchiya, Z. Slanina,
N. Mizorogi, M. T. H. Liu, T. Akasaka,
S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*,
7128–7134. 査読有
DOI: 10.1021/ja200903q
- ⑪ "Regioselective Cycloaddition of
 $\text{La}_2@I_h\text{-C}_{80}$ with Tetracyanoethylene
Oxide: Formation of an Endohedral
Dimetallofullerene Adduct Featuring
Enhanced Electron-Accepting
Character", M. Yamada, M. Minowa,
S. Sato, Z. Slanina, T. Tsuchiya,
Y. Maeda, S. Nagase, T. Akasaka,
J. Am. Chem. Soc. **2011**, *133*, 3796–3799.
査読有
DOI: 10.1002/ange.201100961
- ⑫ "Semi-metallic Single-component
Crystal of Soluble $\text{La}@C_{82}$ Derivative
with High Electron Mobility" S. Sato,
S. Seki, Y. Honsho, L. Wang, H. Nikawa,
G. Luo, J. Lu, M. Haranaka, T. Tsuchiya,
S. Nagase, T. Akasaka, *J. Am. Chem. Soc.*
2011, *133*, 2766–2771. 査読有
DOI: 10.1021/ja110465y
- ⑬ " $\text{Sc}_2\text{C}_2@C_{80}$ Rather than $\text{Sc}_2@C_{82}$: Templated
Formation of Unexpected $\text{C}_{2v}(5)\text{-C}_{80}$ and
Temperature-Dependent Dynamic Motion
of Internal Sc_2C_2 Cluster" H. Kurihara,
X. Lu, Y. Iiduka, N. Mizorogi,
Z. Slanina, T. Tsuchiya, T. Akasaka,
- S. Nagase
J. Am. Chem. Soc. **2011**, *133*,
2382–2385. 査読有
DOI: 10.1021/ja1107723
- ⑭ "Radical Derivatives of Insoluble
 $\text{La}@C_{74}$: X-ray Structures, Metal
Positions and Isomerization" X. Lu,
H. Nikawa, T. Kikuchi, N. Mizorogi,
Z. Slanina, T. Tsuchiya, S. Nagase,
T. Akasaka, *Angew. Chem. Int. Ed.*
2011, *50*, 6356–6359. 査読有
DOI: 10.1002/anie.201100961
- ⑮ "Covalently Linked Porphyrin- $\text{La}@C_{82}$
Hybrids: Structural Elucidation and
Investigation of Intramolecular
Interactions"
L. Feng, Z. Slanina, S. Sato, K. Yoza,
T. Tsuchiya, N. Mizorogi, T. Akasaka,
S. Nagase, N. Martin, D. M. Guldi,
Angew. Chem. Int. Ed. **2011**, *50*,
5909–5912.
査読有
DOI: 10.1002/anie.201100432
- ⑯ "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.* **2010**, *132*,
17953–17960. 査読有
DOI: 10.1021/ja108671b
- ⑰ "Photochemical Addition of C_{60} with
Siliranes: Synthesis and
Characterization of Carbosilylated
and Hydrosilylated 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. **2010**, *132*,
12106–12120. 査読有
DOI: 10.1021/ja1049719
- ⑱ "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.* **2010**, *132*, 9078-9086. 査読有

DOI: 10.1021/ja101856j

- ⑱ "Donor-Acceptor Conjugates of Lanthanum Endohedral Metallofullerene and π -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.* **2010**, *132*, 8048-8055. 査読有

DOI: 10.1021/ja100665g

- ⑳ "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.* **2010**, *132*, 5896-5905. 査読有 DOI: 10.1021/ja101131e

- ㉑ "Nitrated Benzyne Derivatives of La@C₈₂: Addition of NO₂ and Its Positional Directing Effect on the Subsequent Addition of Benzynes" X. Lu, H. Nikawa, T. Tsuchiya, T. Akasaka, M. Toki, H. Sawa, N. Mizorogi, S. Nagase, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 594-597. 査読有

DOI: 10.1002/anie.200905024

- ㉒ "The Effect of Atomic Nitrogen on the C₆₀ Cage" H. Nikawa, Y. Araki, Z. Slanina, T. Tsuchiya, T. Akasaka, T. Wada, O. Ito, K.-P. Dinse, M. Ata, T. Kato, S. Nagase *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 631-633. 査読有 DOI: 10.1039/b914624e

[学会発表] (計 3 1 4 件)

- ① 「組織化常磁性内包フラーレンの分子変換と電子移動挙動」(依頼講演)
土屋 敬広・赤阪 健・関 修平・
谷垣 勝己
第 59 回応用物理学関係連合講演会、早稲田大学、平成 24 年 3 月 17 日
- ② 「金属内包フラーレンを鍵物質とした有機ドナー分子との超分子系の構築」
土屋 敬広・青山 亮・佐久間 理子・
溝呂木 直美・赤阪 健・Dirk M. Guldi・
加藤 立久・永瀬 茂

第 38 回有機典型元素化学討論会、石川県立音楽堂邦楽ホール、平成 23 年 12 月 9 日

- ③ "Electronic Modulation of Endohedral Metallofullerenes by Chemical Functionalization" T. Akasaka, M. Yamada, M. Minowa, S. Sato, N. Mizorogi, Z. Slanina, T. Tsuchiya, Y. Maeda, S. Nagase, 14th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-14), July 24, 2011, Oregon, USA
- ④ 「組織化常磁性内包フラーレンの創製」
土屋 敬広・赤阪 健・関 修平・
谷垣 勝己
第 58 回応用物理学関係連合講演会、神奈川工科大学、平成 23 年 3 月 25 日
- ⑤ 「金属内包フラーレンに基づく超分子系の構築」(依頼講演)
土屋 敬広・赤阪 健
筑波大学戦略イニシアティブ (A) 「機能物質創製研究拠点」第 1 回若手シンポジウム、
筑波大学、平成 23 年 1 月 5 日
- ⑥ 「金属内包フラーレンを鍵物質とした超分子系の構築」
土屋 敬広・横澤 裕也・赤阪 健・Dirk M. Guldi・永瀬 茂
日本化学会第 4 回関東支部大会、筑波大学、平成 22 年 8 月 30 日

[図書] (計 9 件)

"Chemistry of Nanocarbons", T. Akasaka, F. Wudl, and S. Nagase Eds.; Wiley-Blackwell, Chichester, 2010, 498 pages.

[産業財産権]

○出願状況 (計 4 件)

名称: 有機修飾カーボンナノチューブの製造方法
発明者: 前田 優・赤阪 健
権利者: 独立行政法人科学技術振興機構
種類: 特願
番号: 2009-060193
出願年月日: 平成 21 年 3 月 12 日
国内外の別: 国内

○取得状況（計4件）

名称：窒素内包フラーレン類の分離精製法

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4528906号

取得年月日：平成22年6月18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/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

赤坂 健 (AKASAKA TAKESHI)

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号：60089810

(2) 研究分担者

土屋 敬広 (TSUCHIYA TAKAHIRO)

筑波大学・数理物質系・講師

研究者番号：10375412

生沼 みどり (OINUMA MIDORI)

筑波大学・数理物質系・講師

研究者番号：20323256

(3) 連携研究者

永瀬 茂 (NAGASE SHIGERU)

分子科学研究所・理論分子科学研究系・教授

研究者番号：30134901

前田 優 (MAEDA YUTAKA)

東京学芸大学・教育学部・准教授

研究者番号：10345324

山田 道夫 (YAMADA MICHIO)

東京学芸大学・教育学部・助教

研究者番号：00583098