

令和 5 年 6 月 6 日現在

機関番号：72101

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05469

研究課題名（和文）金属内包フラーレンの分子変換法の創出と機能開拓

研究課題名（英文）Creation of Molecular Functionalization of Endohedral Metallofullerene and Its Function

研究代表者

赤坂 健（AKASAKA, TAKESHI）

公益財団法人国際科学振興財団・その他部局等・特任主席研究員

研究者番号：60089810

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：ナノカーボンは磁氣的、光学的機能材料として注目され、近年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、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ことが期待され、その基礎および応用研究が精力的に展開されている。本研究では、最も特異な構造と電子的特性を有するナノカーボンの一つである金属内包フラーレンに着目し、元素化学に基づく選択的化学修飾による新しい構造や電子的特性を有する分子の創出を図った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ナノカーボンは磁氣的、光学的機能材料として注目され、近年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、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ことが期待され、その基礎および応用研究が精力的に展開されている。本研究は他に例のない全く独創的な研究であり、フラーレン化学の単なる一分野の開拓のみならず、金属内包フラーレンを新しいナノカーボン材料科学へと導くものであり、本研究がもたらす新しい領域への貢献及び波及効果は大きいと信じる。

研究成果の概要（英文）：Chemical research of nanocarbons, which have π -electron systems, as typified by fullerenes and endofullerenes, into the synthesis, characterization, and functionalization is showing steady progress, and the momentum of this area is rising on new evolution. Through the investigation on nanocarbons, we focused on the unique characteristics of endohedral metallofullerenes that give functionalized molecules with a diverse range of structural and functional variations, when we attempt to construct highly elaborated π -systems with more sophisticated and complex orders and functionality.

研究分野：ナノカーボン化学

キーワード：金属内包フラーレン フラーレン シリル化 ゲルミル化 S-ヘテロサイクリックカルベン

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

C₆₀ に代表されるフラレン類は、多様な電子・光学機能をもたらす電子を分子骨格にもつナノサイズの巨大電子系である。その内部空間に金属原子、希ガス原子、窒素原子やクラスターを内包したフラレンが注目されているが、その中で最も興味深いのが金属原子を内包したフラレンである。金属内包フラレンは、内包金属からフラレンケージへの分子内電子移動により空フラレンとは異なる新規な電子的特性を示す。分子内電子移動の結果、金属内包フラレンは空フラレンに比べ非常に優れた電子受容性および供与性を併せ持つ。また、申請者らは La@C₈₂ に代表される常磁性の金属内包フラレンは空気中でも取り扱うことが可能なほど安定な中性ラジカルであり、酸化還元によって反磁性化や常磁性化を容易に制御可能な大変興味深い化合物であることを明らかにした。最近、フラレンをアクセプターとした光誘起電子移動およびエネルギー移動を示す複合系が数多く合成されており、人工光合成の反応中心や光電変換分子デバイスのモデルなど、機能性材料を指向した応用展開が盛んに行われている。これに対し、より優れた電氣的・磁氣的特性を有する金属内包フラレンを用いた場合、新たな機能の発現が期待されるが、金属内包フラレンを鍵物質とした複合系の開発ははまだ未開拓であった。その理由として金属内包フラレンの取り扱える量が少なかったことが挙げられる。申請者らは金属内包フラレンが有する高い電子受容能を利用した簡便大量分離法の開発に成功した。この方法によって金属内包フラレンを大量に供することが可能になり応用展開が現実のものとなった。金属内包フラレンの機能化の第一歩として、既に申請者らは位置選択的な金属内包フラレンの修飾化が可能であるということを見出しつつあり、得られた付加体に対しては単結晶 X 線結晶構造解析による構造決定にも成功している。今後適切な官能基を思い通りに付加させることができれば、金属内包フラレンの新規ナノカーボン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、その結果、革新的機能を有する材料の創製が期待されている。

2. 研究の目的

ナノカーบอนは磁氣的、光学的機能材料として注目され、近年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、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ことが期待され、その基礎および応用研究が精力的に展開されている。本研究では、最も特異な構造と電子的特性を有するナノカーボンの一つである金属内包フラレンに着目し、元素化学に基づく選択的修飾による構造、電子的特性、さらには磁性の制御を行う。さらに、得られた金属内包フラレン誘導体の集積化を試み、革新的バルク機能を有する新たなナノカーボン材料の創製とその機能開拓を目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、金属内包フラレンの電子的特性や反応性の解明を行うと共に元素化学に基づく分子変換による種々の誘導体合成を行う。合成・単離した金属内包フラレンについて、これまで申請者が開発してきた選択的ケイ素化反応およびカルベン付加反応に加え、新たな光ゲルミル化反応や S-ヘテロサイクリックカルベンの付加反応等を用いた分子変換法の構築を試みる。さらに集積化による導電性の向上等の機能開拓を行う。

具体的には以下の三点に注力した。

1. M3N@C80 の新たな分子変換法を開拓
2. 分子変換により溶解性を高めた誘導体の光電変換材料としての有用性
3. ジシレン、ジゲルミレンと CS₂ の [2+3] 型付加反応による S-ヘテロサイクリックカルベン (SHC) の合成と M3N@C80 の付加体創製

4. 研究成果

M3N@C80 (M=Sc, Lu) は C₆₀, C₇₀ の空フラレンに次いで大量に得られるフラレンであり、例えば、Lu₃N@C₈₀ の太陽電池への適用の可能性が示され多くの期待が寄せられているが、未だ溶解性等の技術的問題で実用化には至っていない。

M3N@C80 の多様性を発現させることを目的として新たな分子変換法を開拓し、合わせて分子変換により溶解性を高めた誘導体の光電変換材料としての有用性を検討した。さらに、炭素ケージの電子状態と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ており、金属内包フラレンの反応性の予測を行い、効率よく誘導体化することによって機能化を図った。

すでに系内で発生させたジシレンと CS₂ の [2+3] 型付加反応による S-ヘテロサイクリックカルベン (SHC) との C₆₀ の付加体を得ることに成功している。この知見を基に各種ジシレンやゲルミレ

ンへの適用を検討し、M3N@C80との付加体を得ることに成功した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計19件（うち査読付論文 19件 / うち国際共著 19件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Uhlik Filip, Slanina Zdenek, Bao Lipiao, Akasaka Takeshi, Lu Xing, Adamowicz Ludwik	4. 巻 11
2. 論文標題 Eu@C₈₈ Isomers: Calculated Relative Populations	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ECS Journal of Solid State Science and Technology	6. 最初と最後の頁 101008 ~ 101008
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/2162-8777/ac9755	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Hu Shuaifeng, Zhao Pei, Li Bo, Yu Pengwei, Yang Le, Ehara Masahiro, Jin Peng, Akasaka Takeshi, Lu Xing	4. 巻 61
2. 論文標題 Cluster-Geometry-Associated Metal-Metal Bonding in Trimetallic Carbide Clusterfullerenes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 11277 ~ 11283
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.2c01399	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Xu Ting, Yin Hong, Yu Pengwei, He Zhimin, Chen Ning, Shen Wangqiang, Zhu Mingqiang, Akasaka Takeshi, Lu Xing	4. 巻 5
2. 論文標題 Ultraviolet Photodetectors Based on Dimetallofullerene Lu₂@C_s(6)-C₈₂ Nanorods	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials	6. 最初と最後の頁 1683 ~ 1689
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnm.1c04497	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Kako Masahiro, Miyabe Kyosuke, Fukazawa Shinpei, Kanzawa Shinji, Yasui Masanori, Yamada Michio, Maeda Yutaka, Slanina Zdenek, Uhlik Filip, Adamowicz Ludwik, Papadopoulos Ilias, Guldi Dirk M., Furukawa Makoto, Nagase Shigeru, Akasaka Takeshi	4. 巻 2
2. 論文標題 Photoreactions of Sc ₃ N@C ₈₀ with Disilirane, Silirane, and Digermirane: A Photochemical Method to Separate Ih and D5h Isomers	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Photochem	6. 最初と最後の頁 122 ~ 137
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/photochem2010010	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 He Zhimin, Guo Ziqian, Guo Kun, Akasaka Takeshi, Lu Xing	4. 巻 8
2. 論文標題 Compositing Fullerene-Derived Porous Carbon Fibers with Reduced Graphene Oxide for Enhanced ORR Catalytic Performance	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 C J. Carbon Research	6. 最初と最後の頁 13 ~ 13
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/c8010013	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 He Zhimin, Wei Peng, Xu Ting, Guo Ziqian, Han Jiantao, Akasaka Takeshi, Guo Kun, Lu Xing	4. 巻 14
2. 論文標題 Defective porous carbon microrods derived from fullerenes (C ₇₀) as high-performance electrocatalysts for the oxygen reduction reaction	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 473 ~ 481
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1NR07198J	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Slanina Zdenek, Uhlik Filip, Akasaka Takeshi, Lu Xing, Adamowicz Ludwik	4. 巻 10
2. 論文標題 Calculated Relative Thermodynamic Stabilities of the Gd@C ₈₂ Isomers	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ECS Journal of Solid State Science and Technology	6. 最初と最後の頁 071013 ~ 071013
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/2162-8777/ac1382	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Ye Xiaoqin, Yu Pengwei, Shen Wangqiang, Hu Shuaifeng, Akasaka Takeshi, Lu Xing	4. 巻 5
2. 論文標題 Er@C ₈₂ as a Bifunctional Additive to the Spiro-OMeTAD Hole Transport Layer for Improving Performance and Stability of Perovskite Solar Cells	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Solar RRL	6. 最初と最後の頁 2100463 ~ 2100463
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/solr.202100463	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Hu Yajing, Yao Yang-Rong, Liu Xuechen, Yu Ao, Xie Xiaoming, Abella Laura, Rodriguez-Fortea Antonio, Poblet Josep M., Akasaka Takeshi, Peng Ping, Zhang Qianyan, Xie Su-Yuan, Li Fang-Fang, Lu Xing	4. 巻 12
2. 論文標題 Unexpected formation of 1,2- and 1,4-bismethoxyl Sc₃N<i>I</i>_h-C₈₀ derivatives <i>via</i> regioselective anion addition: an unambiguous structural identification and mechanism study	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 8123 ~ 8130
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1sc01178b	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Xu Ting, Chen Ning, He Zhimin, Yu Pengwei, Shen Wangqiang, Akasaka Takeshi, Lu Xing	4. 巻 27
2. 論文標題 Morphology Engineering of Fullerene[C ₇₀] Microcrystals: From Perfect Cubes, Defective Hoppers to Novel Cruciform Pillars	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry: A European Journal	6. 最初と最後の頁 10387 ~ 10393
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202100958	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Slanina Zdenek, Uhik Filip, Bao Lipiao, Akasaka Takeshi, Lu Xing, Adamowicz Ludwik	4. 巻 29
2. 論文標題 Calculated relative populations for the Eu@C₈₄ isomers	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures	6. 最初と最後の頁 144 ~ 148
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/1536383X.2020.1817900	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Yutaka Maeda, Shigeru Nagase, Takeshi Akasaka	4. 巻 -
2. 論文標題 Radical reaction and Photoreaction	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Handbook of Fullerene Science and Technology	6. 最初と最後の頁 363 ~ 408
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/978-981-13-3242-5_46-1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Michio Yamada, Shigeru Nagase, Takeshi Akasaka	4. 巻 -
2. 論文標題 Functionalization of Fullerenes: Addition Reactions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Handbook of Fullerene Science and Technology	6. 最初と最後の頁 313 ~ 362
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/978-981-13-3242-5_33-1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Shen Wangqiang, Yang Le, Li Bo, Jin Peng, Yu Bing, Cong Hailin, Akasaka Takeshi, Lu Xing	4. 巻 56
2. 論文標題 Metal-encapsulation induces a highly regioselective Bingel-Hirsch reaction of the labile Y@C ₆₀ (6)-C ₈₂	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 14357 ~ 14360
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0cc06226j	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Slanina Zdenek, Uhlik Filip, Feng Lai, Akasaka Takeshi, Lu Xing, Adamowicz Ludwik	4. 巻 9
2. 論文標題 Rotameric Isomers of La ₂ @C ₈₀ & Dodecafluoro-Subphthalocyanine Conjugate: Computational Characterization	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ECS Journal of Solid State Science and Technology	6. 最初と最後の頁 061014 ~ 061014
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/2162-8777/aba0cf	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Yu Pengyuan, Bao Lipiao, Yang Le, Hao Debo, Jin Peng, Shen Wangqiang, Fang Hongyun, Akasaka Takeshi, Lu Xing	4. 巻 59
2. 論文標題 Crystallographic Characterization of Ti ₂ C ₂ @D _{3h} (5)-C ₇₈ , Ti ₂ C ₂ @C _{3v} (8)-C ₈₂ , and Ti ₂ C ₂ @C _{2v} (6)-C ₈₂ : Identification of Unsupported Ti ₂ C ₂ Cluster with Cage-Dependent Configurations	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 9416 ~ 9423
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.0c01304	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Hu Shuaifeng, Zhao Pei, Shen Wangqiang, Ehara Masahiro, Xie Yunpeng, Akasaka Takeshi, Lu Xing	4. 巻 59
2. 論文標題 Crystallographic Characterization of Er ₂ C ₂ @C ₈₀₋₈₈ : Cluster Stretching with Cage Elongation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 1940 ~ 1946
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.9b03269	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Slanina Zdenek, Uhlik Filip, Bao Lipiao, Akasaka Takeshi, Lu Xing, Adamowicz Ludwik	4. 巻 28
2. 論文標題 Eu ₈₆ isomers: Calculated relative populations	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures	6. 最初と最後の頁 565 ~ 570
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/1536383X.2020.1724104	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Ye Xiaoqin, Ling Hanbing, Zhang Rui, Wen Zhiyue, Hu Shuaifeng, Akasaka Takeshi, Xia Jiangbin, Lu Xing	4. 巻 448
2. 論文標題 Low-temperature solution-combustion-processed Zn-Doped Nb ₂ O ₅ as an electron transport layer for efficient and stable perovskite solar cells	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Power Sources	6. 最初と最後の頁 227419 ~ 227419
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jpowsour.2019.227419	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計2件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 高杉 水晶、平林 一徳、加固 昌寛、赤阪 健、清水 敏夫
2. 発表標題 ベンゼン環とシス二重結合を交互に導入した不飽和ベンゾチアクラウンエーテルによるフラレーンの包接
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shintaro Nishida, Masahiro Kako, Michio Yamada, Yutaka Maeda, Makoto Furukawa, Takeshi Akasaka
2. 発表標題 Photoreaction of C70 with Disilirane: Electronic Properties of Silylated Adducts
3. 学会等名 The 60th Fullerene-Nanotubes-Graphene General Symposium
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	加国 昌寛 (Kako Masahiro) (10233678)	電気通信大学・大学院情報理工学研究所・教授 (12612)	
研究分担者	前田 優 (Maeda Yutaka) (10345324)	東京学芸大学・教育学部・教授 (12604)	
研究分担者	山田 道夫 (Yamada Michio) (00583098)	東京学芸大学・教育学部・准教授 (12604)	
研究分担者	鈴木 光明 (Suzuki Mitsuaki) (40741757)	城西大学・理学部・准教授 (32403)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
中国		Huazhong Univ. of Science & Technology		
チェコ		Charles University		
米国		University of Arizona		
ドイツ		University of Erlangen		