

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：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22750030

研究課題名（和文）常磁性フラーレンの組織化と機能

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

研究代表者

土屋 敬広（TSUCHIYA TAKAHIRO）

筑波大学・数理物質系・講師

研究者番号：10375412

研究成果の概要（和文）：本研究では常磁性内包フラーレン La@C_{82} に着目し、金属錯体の配位子として広く用いられているピリジン置換基を高位置選択的に導入出来ることを見出した。得られた常磁性内包フラーレン配位子と亜鉛ポルフィリンとの溶液中での挙動について検討を行ったところ、比較的強く相互作用していることが明らかとなった。また、完全縮環金属ポルフィリン二量体と高次錯体を形成し、錯体内の常磁性内包フラーレン同士で磁氣的に相互作用していることを見出した。

研究成果の概要（英文）：Paramagnetic endohedral metallofullerene ligand, which has a pyridine moiety as a ligation moiety for metal complexes, was synthesized selectively by the [2 + 3] cycloaddition reaction of La@C_{82} with azomethine ylide. Supramolecular complexes of the metallofullerene ligands with metalloporphyrin and fused metalloporphyrin dimer were constructed.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2011年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

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：内包フラーレン・自己組織化・合成化学・スピニエレクトロニクス

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。 C_{60} 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 C_{60} FET 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金属錯体との超分子系構築を目的とした。

3. 研究の方法

常磁性内包フラーレン La@C_{82} 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ピリジン配位子を導入を行った。さらに得られた La@C_{82} 配位子と種々の金属ポルフィリンとの錯形成挙動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} に対してアゾメチンイリドとの [2 + 3] 環化付加反応を用い、金属錯体の配位子として広く用いられているピリジン部位を高効率、高選択に導入できることが明らかとなった。得られた La@C_{82} 配位子は金属ポルフィリンおよび完全縮環金属ポルフィリン二量体への配位をテンプレートにして配列可能である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 2 2 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](https://doi.org/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](https://doi.org/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](https://doi.org/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](https://doi.org/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](https://doi.org/10.1039/c2cc16422a)
- ⑥ "Structural Elucidation and Regioselective Functionalization of an Unexplored Carbide Cluster Metallofullerene $\text{Sc}_2\text{C}_2\text{@C}_s(6)\text{-C}_{82}$ " 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](https://doi.org/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](https://doi.org/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](https://doi.org/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](https://doi.org/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/ja200903g](https://doi.org/10.1021/ja200903g)
- 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](https://doi.org/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](https://doi.org/10.1021/ja110465y)
- ⑬ " $\text{Sc}_2\text{C}_2@C_{80}$ Rather than $\text{Sc}_2@C_{82}$: Templated Formation of Unexpected $\text{C}_2\nu(5)\text{-C}_{80}$ 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](https://doi.org/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](https://doi.org/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](https://doi.org/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](https://doi.org/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](https://doi.org/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](https://doi.org/10.1021/ja101856j)

- ①⑨ "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/ja100665q](https://doi.org/10.1021/ja100665q)
- ②⑩ "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](https://doi.org/10.1021/ja101131e)
- ⑪ "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](https://doi.org/10.1002/anie.200905024)
- ⑫ "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](https://doi.org/10.1039/b914624e)

[学会発表] (計10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 「フラーレン科学の新展開：金属内包フラーレンの化学」(招待講演)
土屋 敬広 群馬大学工学系フロンティアリーダーコース 先端研究紹介講座、群馬大学、平成24年1月16日
- ③ 「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
- ④ 「ナノカーボンの新展開：金属内包フラーレンの化学」(招待講演)
土屋 敬広 CSJ化学フェスタ 新化学技術推進協会奨励研究講演会 ー将来の化学産業を切り拓く先進技術ー、早稲田大学、平成23年11月14日
- ⑤ "Construction of Supramolecular System Based on Endohedral Metallofullerene" (Invited lecture)
T. Tsuchiya
MDF International Workshop: Open-shell Organic Molecules -Synthesis and Electronic Structure Freedom-, Umeda Sky Building, Japan, October 7, 2011
- ⑥ 「湾曲型 π 共役化合物に基づく超分子系の構築」(依頼講演)
土屋 敬広
高次 π 空間の創発と機能開発 第3回若手研究会、岡崎コンファレンスセンター、平成23年7月16日
- ⑦ 「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
- ⑧ 「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
- ⑨ "Construction of Supramolecular System Based on Endohedral Metallofullerene" (Invited lecture)
T. Tsuchiya
Fullerene Silver Anniversary Symposium 2010, Crete, Greece, October 7, 2010

⑩ 「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 1 件)

- ① Recent Progress in Chemistry of Endohedral Metallofullerenes, T. Tsuchiya, T. Akasaka, S. Nagase in *Chemistry of Nanocarbons*, T. Akasaka, F. Wudl, and S. Nagase Eds.; Wiley-Blackwell, Chichester, 2010, 498 pages.

〔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

土屋 敬広 (TSUCHIYA TAKAHIRO)

筑波大学・数理物質系・講師

研究者番号：10375412