

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 27 日現在

機関番号：12604

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24350019

研究課題名(和文)組織化常磁性フラーレンの機能開拓

研究課題名(英文)Creation of self-assembled paramagnetic fullerene and extending its functionality

研究代表者

赤坂 健 (AKASAKA, Takeshi)

東京学芸大学・教育学部・客員教授

研究者番号：60089810

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,100,000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指した。

研究成果の概要(英文)：Research into the synthesis, characterization, and functionalization of compounds with π -electron systems, as typified by endofullerenes and metallofullerenes, is showing steady progress, and the momentum of this area is rising on new evolution. Through the investigation on the active nanocarbons, we focused on the unique characteristics of paramagnetic endohedral metallofullerenes that give functionalized molecules a diverse range of structural and functional variations, as 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、フラーレン化学、有機典型元素化学、反応有機化学、構造有機化学

キーワード：フラーレン 金属内包フラーレン 内包フラーレン 磁性内包フラーレン 磁性金属内包フラーレン
ナノロッド 薄膜 自己組織化

1. 研究開始当初の背景

(1) 球状炭素分子であるフラレン類は、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。このフラレンの中空空間に金属原子を内包したフラレンは、内包金属からフラレンケージへの分子内電子移動に由来し、空フラレンより優れた酸化還元特性を示すことで注目されている。さらに、より優れた電氣的・磁氣的特性を有する常磁性金属内包フラレンの場合、より優れた機能の発現が期待された。

(2) 申請者らは簡便大量分離法の開発を行い、応用研究を行うために必要な量の金属内包フラレンを取り扱うことが十分可能になった。

2. 研究の目的

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う。さらに、得られた常磁性内包フラ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した。

3. 研究の方法

本研究では、大量合成した常磁性金属内包フラレンを用いて、反応性の解明を行うと共に修飾化による誘導体の合成、さらに組織化による機能発現について検討を行う。具体的には以下の4点について検討を行った。(1) 常磁性内包フラレンの修飾化による誘導体合成、(2) 常磁性内包フラレン誘導体の組織化、(3) 組織化常磁性内包フラレンの物性解明、(4) 組織化常磁性内包フラレンのデバイスへの応用。

4. 研究成果

(1) 磁性金属内包フラレンの大量合成と化学修飾による機能化
常磁性内包フラレン

(Sc@C82, Y@C82, La@C82, Ce@C82, Gd@C82, Sc3C2@C80等)を集中的に大量合成し、得られた内包フラレンについて、選択的光ケイ素化反応、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た置換基の導入を行い、置換基および付加位置の異なる数種の常磁性内包フラレン誘導体を合成した。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。これらの化学修飾体の自己組織化による集合体を構築した。組織化常磁性内包フラレンの物性評価として、電子移動度の測定による電荷輸送特性を調べた。その結果、これまで報告された電子共役系有機材料の中でも格段に高い電子移動度を示した。これは配向

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。常磁性金属内包フラレンを用いた新規有機材料の開拓に期待が持てると言える。

(2) 磁性内包フラレン誘導体の組織化
常磁性金属内包フラレン誘導体のナノロッドおよび薄膜の生成を試み、いくつかの常磁性金属内包フラ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観察により常磁性金属内包フラレン誘導体が非常に規則正しく配列していることを明らかにした。無置換の常磁性金属内包フラレンでは同条件で結晶化を行ってもナノロッドは得られなかった。置換基導入がフラレンの規則正しい組織化に有効であることを明らかにした。種々の常磁性金属内包フラレン誘導体のナノロッドおよび自己組織化を利用した薄膜を得ることに成功した。

(3) 組織化磁性内包フラレンの物性解明とデバイス開発への応用

組織化磁性内包フラレンの物性評価として、伝導性や固体EPRの測定を行い、物性を明らかにすることを試みた。常磁性内包フラレンナノロッドおよび薄膜に対して伝導特性や時期特性を系統的に調べ、組織体全体に及ぶ電氣的・磁氣的な性質を、常磁性内包フラレン同士の「分子間相互作用」をキーワードとして明らかにした。また、それによって得られた知見を基に新しい物質や機能への開発の手がかりとした。

組織化磁性内包フラレンのデバイスへの応用を実現するためには、その位置や配向を制御することが重要な課題である。最近、強磁場中での材料プロセッシングによって高分子や繊維の配向を制御できることが明らかにされていた。La@C82Adナノロッドの磁場配向についての予備的実験の成果を踏まえ、磁場の印加によって配向が制御できる知見を用いて、強磁場を用いた組織化磁性金属内包フラレンの配向制御に成功し、結晶内の分子配列を踏まえながらその時期特性について理解を深めた。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計56件)

T. Akasaka、他11名、11番目、Regioselective Benzyl Radical Addition to an Open-Shell Cluster Metallofullerene. Crystallographic Studies of Cocrystallized Sc₃C₂@Ih-C₈₀ and Its Singly Bonded Derivative, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, 136, 10534-10540 (2014), DOI: 10.1021/ja505858y.

M. Yamada, T. Akasaka、他10名、12番目、Sc₂@C₆₆ Revisited: An Endohedral Fullerene with Scandium Ions Nestled within Two Unsaturated Linear Triquinanes, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, 136, 7611-7614 (2014), DOI:

10.1021/ja5035649.

T. Akasaka, Y. Murata, 他 11 名、12 番目、X-Ray Observation of a Helium Atom and Placing a Nitrogen Atom inside He@C₆₀ and He@C₇₀, *Nature Commun.*, 査読有, 4, 1554/1-1554/5 (2013), DOI:10.1038/ncomms2574.

S. Yang, T. Akasaka, 他 10 名、12 番目、An Improbable Monometallic Cluster Entrapped in a Popular Fullerene Cage: YCN@C_s(6)-C₈₂, *Scientific Reports*, 査読有, 3, Article No. 1487, DOI: 10.1038/spep01487.

T. Akasaka, X. Lu, 他 8 名、9 番目、Molecular Structure and Chemical Property of a Divalent Metallofullerene Yb@C₂(13)-C₈₄, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, 135, 12730-12735 (2013), DOI: 10.1021/ja405223t.

T. Akasaka, D. Guldi, 他 4 名、4 番目、A Metallofullerene Electron Donor that Powers an Efficient Spin Flip in a Linear Electron Donor Acceptor Conjugate, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, 135, 11165-11174 (2013), DOI: 10.1021/ja403763e.

Y. Maeda, T. Akasaka, 他 17 名、19 番目、Helicity Selective Photoreaction of Single-walled Carbon Nanotubes with Organosulfur Compounds in the Presence of Oxygen, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, 135, 6356-6362 (2013), DOI: 10.1021/ja402199n.

T. Akasaka, 他 6 名、7 番目、Mechanistic Study of the Diels-Alder Reaction of Paramagnetic Endohedral Metallofullerene: Reaction of La@C₈₂ with 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadiene, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, 135, 5582-5587 (2013), DOI: 10.1021/ja309763f.

X. Lu, T. Akasaka, S. Nagase, Carbide Cluster Metallofullerenes: Structure, Properties, and Possible Origin, *Acc. Chem. Res.*, 査読有, 46, 1627-1635 (2013), DOI: 10.1021/ar4000086.

T. Akasaka, X. Lu, 他 5 名、6 番目、Highly Regioselective Addition of Adamantylidene Carbene to Yb@C_{2v}(3)-C₈₀ Affords the First Derivative of Divalent Metallofullerenes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有, 52, 5142-5145 (2013), DOI:10.1002/anie.201210164.

T. Akasaka, N. Martin, 他 8 名、10 番目、An Endohedral Metallofullerene as a Pure Electron Donor: Intramolecular Electron Transfer in Donor-Acceptor Conjugates of La₂@C₈₀ and 11,11,12,12-

tetracyano-9,10-anthra-*p*-quinodimethane (TCAQ), *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, 134, 19401-19408 (2012), DOI: 10.1021/ja307341g.

T. Akasaka, 他 7 名、8 番目、Single Crystal X-ray Diffraction Study of Three Yb@C₈₂ Isomers Cocrystallized with Ni^{II}(octaethylporphyrin), *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, 134, 18772-18778 (2012), DOI: 10.1021/ja308706d.

Y. Maeda, T. Akasaka, 他 8 名、10 番目、Analysis of Functionalization Degree of Single-Walled Carbon Nanotubes Having Various Substituents, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, 134, 18101-18108 (2012), DOI: 10.1021/ja308969p.

T. Akasaka, N. Martin, 他 9 名、11 番目、Stabilizing Ion and Radical Ion Pair States in a Paramagnetic Endohedral Metallofullerene and a π -Extended Tetrathiafulvalene, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, 134, 16103-16106 (2012), DOI: 10.1021/ja3055386.

T. Akasaka, 他 8 名、8 番目、Synthesis of Silylene-Bridged Endohedral Metallofullerene Lu₃N@I_h-C₈₀, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, 134, 16033-16039 (2012), DOI: 10.1021/ja3073929.

T. Akasaka, 他 5 名、6 番目、Exceptional Chemical Properties of Sc@C_{2v}(9)-C₈₂ Probed with Adamantylidene Carbene, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, 134, 15550-15555 (2012), DOI: 10.1021/ja306890x.

T. Akasaka, D. Guldi, 他 9 名、6 番目、A Paradigmatic Change - Linking Fullerenes to Electron Acceptors, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, 134, 12190-12197 (2012), DOI: 10.1021/ja3039695.

S. Seki, T. Akasaka, 他 5 名、7 番目、Tunable Charge-transport Property of I_h-C₈₀ Endohedral Metallofullerenes: Investigation of La₂@C₈₀, Sc₃N@C₈₀, and Sc₃C₂@C₈₀, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, 134, 11681-11686 (2012), DOI: 10.1021/ja303660g.

T. Akasaka, 他 8 名、9 番目、Unexpected Formation of a Sc₃C₂@C₈₀ Bisfulleroid Derivative, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, 134, 4092-4095 (2012), DOI: 10.1021/ja300279x.

T. Akasaka, 他 8 名、9 番目、Chemical Understanding of Carbide Cluster Metallofullerenes: A Case Study on Sc₂C₂@C_{2v}(5)-C₈₀ with Complete X-Ray Crystallographic Characterizations, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, 134, 3139-3144 (2012), DOI: 10.1021/ja210101f.

① T. Akasaka, 他 8 名、9 番目、The Long-Believed $Sc_2@C_{2v}(17)-C_{84}$ is Actually $Sc_2C_2@C_{2v}(9)-C_{82}$. Unambiguous Structure Assignment and Chemical Functionalization, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有, 51, 5889-5892 (2012), DOI:10.1002/anie.201201325.

② S. Seki, T. Akasaka, 他 8 名、10 番目、A Co-Crystal Composed of the Paramagnetic Endohedral Metallofullerene $La@C_{82}$ and Nickel Porphyrin with High Electron Mobility, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有, 51, 1589-1591 (2012), DOI: 10.1002/anie.201106912.

[学会発表](計 13 件)

New Vistas in Fullerene World: Endohedral Metallofullerenes, Takeshi Akasaka, Department of Chemistry and Pharmacy, Interdisciplinary Center for Molecular Materials (ICMM), Friedrich-Alexander-Universitaet, Erlangen-Nuernberg, Erlangen, December 9, 2014 Germany. (Invited)

New Vistas in Fullerene World: Endohedral Metallofullerenes, Takeshi Akasaka, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun, July 6, 2014, China, (Invited)

New Vistas in Fullerene World: Endohedral Metallofullerenes, Takeshi Akasaka, School of Material Science and Engineering, Soochow University, Soochow, June 16, 2014. China. (Invited)

Emergence of Highly Elaborated pi-Space and Extending Its Functionality Based on Nanocarbons, Takeshi Akasaka, The 94th Annual Meeting of The Chemical Society of Japan, Nagoya University, Nagoya, March 29, 2014, Japan. (Award Lecture)

New Vistas in Fullerene Endohedrals, Takeshi Akasaka, Workshop on Emerging Materials, University of Trieste, Trieste, October 11, 2013, Italy. (Invited)

New Vistas in Fullerene Endohedrals, Takeshi Akasaka, The 3rd Symposium on Carbon Nanoforums, IMDEA-Nanoscience, Madrid, September 26 – September 27, 2013, Spain, (Plenary)

New Vistas in Fullerene Endohedrals, Takeshi Akasaka, Xiamen Jiatong University, Xiamen, August 29, 2013, China. (Invited)

New Vistas in Fullerene Endohedrals, Takeshi Akasaka, 1st International Symposium

on Nanocarbons (ISNC2013) - Fullerenes, Endofullerenes, Carbon Nanotubes, Graphenes and Carbon Nanostructures, University of Science & Technology of China, Hefei, June 16 - 21, 2013, China (Plenary)

New Vistas in fullerene Endohedrals, Takeshi Akasaka, XXIst International Symposium on Jahn-Teller Effect, University of Tsukuba, Tsukuba, August 26-29, 2012, Japan (Invited)

New Vistas in Chemistry of Synthetic Carbon Allotropes: Organic Nanomaterials Based on Endohedral Metallofullerenes, Takeshi Akasaka, 9th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies, July 3-6, 2012, Thessaloniki, Greece. (Plenary)

New Vistas in Fullerene Chemistry: Organosulfur Compounds Expand the Performance of Carbon Nanomaterials, Takeshi Akasaka, 25th International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur, June 24-29, 2012, Czestochowa, Poland. (Plenary)

New Vistas in Chemistry of Synthetic Carbon Allotropes: Organic Nanomaterials Based on Endohedral Metallofullerenes, Takeshi Akasaka, 49th Outstanding Scholars Forum in Huazhong University of Science and Technology, June 5, 2012, Wuhan, China. (Plenary)

New Vistas in Chemistry of Nanocarbons: Organic Nanomaterials Based on Endohedral Metallofullerenes, Takeshi Akasaka, Forum for Nano-Materials Science 2012, January 14, 2012, Xi'an Jiaotong University, Xi'an, China. (Plenary)

[図書](計 8 件)

ランタノイド内包フラーレンの化学修飾、前田優、赤阪健、「フラーレン誘導体・内包技術の最前線」松尾豊 監修、シーエムシー出版、pp.91-102(2014)。

Endohedral Metallofullerenes: Basics and Applications, X. Lu, L. Echegoyen, A. L. Balch, S. Nagase, T. Akasaka, Eds.; CRC Press, Boca Raton, 2014.

Endohedral Metal Atoms in Pristine and Functionalized Fullerene Cages, M. Yamada, X. Lu, L. Feng, S. Sato, Y. Takano, S. Nagase, T. Akasaka, "Organic Nanomaterials; Synthesis, Characterization, and Device Applications", Torres and G. Bottari, Eds.; John Wiley & Sons, Chichester, 2013; pp. 241-258.

空間に閉じ込められた物質系の創製と機能、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, 赤阪 健、大須賀篤弘、福住俊一、神取秀樹 監修、シーエムシー出版、pp. 5-9 (2013) .

金属内包フラーレンの 電子化学、前田 優、赤阪 健、未来材料を創出する 電子系の科学, カレントレビュー No. 12, 赤阪 健、磯部寛之、岩澤伸治、山口茂弘編、化学同人出版、pp.61-69(2013) .

Endohedral metallofullerene functionalization, Y. Maeda, T. Akasaka, S.Nagase, "Advances in Carbon Nanomaterials: Science and Applications" N. Tagmatarchis, Eds.; Pan Stanford Publishing, 2012; pp. 269-298.

Stability Computations for Fullerenes and Metallofullerenes, Z. Slanina, F. Uhlik, S-L. Lee, T. Akasaka, S. Nagase, "Handbook of Carbon Nano Materials" F. D'Souza and K. M. Kadish, Eds.; World Scientific, 2012; Vol. 4, pp. 381-429.

高次 空間の創発と機能開発、山田道夫、安蘇芳雄、磯部寛之、赤阪 健、未来材料, 12, No.9, pp. 59-64 (2012) .

〔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

赤阪 健 (AKASAKA, Takeshi)
東京学芸大学・教育学部・客員教授
研究者番号：6 0 0 8 9 8 1 0

(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：1 0 3 7 5 4 1 2
(平成 24 年度)

溝呂木 直美 (MIZOROGI, Naomi)
筑波大学・生命領域学際研究センター・研究員
研究者番号：6 0 4 6 2 1 9 9
(平成 24 年度)