

平成 21 年 5 月 27 日現在

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2007～2008

課題番号：19750025

研究課題名（和文） 常磁性内包フラーレンに基づく超分子系の構築と機能

研究課題名（英文） Construction of supramolecular system based on paramagnetic endohedral metallofullerene

研究代表者

土屋 敬広 (TSUCHIYA TAKAHIRO)

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・講師

研究者番号：10375412

研究成果の概要：本研究は優れた電子受容性、供与性を示し、さらに磁性化、反磁性化の制御も容易な金属内包フラーレンに着目し、有機ドナー分子との超分子系の構築に関する検討を行った。具体的には、 $\text{La}_2@C_{80}$ と有機ドナー分子 TMPD との溶液中での挙動について検討を行ったところ、両者は電子移動を伴い錯体を形成することが分かった。興味深いことに、この電子移動は溶媒の誘電率や温度を変化させることによって可逆的にコントロール出来ることが分かった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,100,000	0	2,100,000
2008年度	1,200,000	360,000	1,560,000
総計	3,300,000	360,000	3,660,000

研究分野：有機化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：金属内包フラーレン・錯体・超分子・電子移動

1. 研究開始当初の背景

高次 π 空間を有するフラーレン類は、多様な電子・光学機能をもたらす π 電子を分子骨格にもつナノサイズの巨大 π 電子系である。さらに、この π 空間に金属原子を閉じ込めた金属内包フラーレンは、金属原子からフラーレンケージへ電子移動が起こるため通常の間フラーレンとは大きく異なる優れた酸化還元特性を有し、加えて反磁性化と常磁性化の変換が容易な、非常に興味深い化合物群であることが明らかとなっている。

2. 研究の目的

本研究では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、金属内包フラーレンと有機ドナー分子を鍵物質とする超分子系の構築を目的とした。非常に高い HOMO または SOMO と低い LUMO を有する金属内包フラーレンを有機ドナー分子または金属錯体と集積化することで優れた電気的および磁気的性質を示す超分子複合体の構築を目的とした。

3. 研究の方法

(1) La_2O_3 含有炭素ロッドのアーキ放電により得たすすを 1,2,4-トリクロロベンゼン中 12 時間還流することにより La 内包フラーレン混合物を抽出し、抽出物の Buckyprep カラムを用いた HPLC 分離によって $\text{La}@\text{C}_{82}$ および $\text{La}_2@\text{C}_{80}$ を得た。

(2) 得られた金属内包フラーレンと有機ドナー分子との挙動について ESR および吸収スペクトル測定を用いた滴定実験などによって検討を行った。

4. 研究成果

(1) 始めに有機ドナー分子 N,N,N',N' -tetramethyl-*p*-phenylenediamine (TMPD) 存在下、 $\text{La}@\text{C}_{82}$ の溶液中における挙動について検討したところ、反磁性 $\text{La}@\text{C}_{82}$ アニオンと TMPD ラジカルカチオンの生成が確認され、両者の間での電子移動に由来したスピンサイト交換が観測された (Fig.1)^[3]。興味深いことに、この電子移動は完全な平衡状態にあるため、温度や溶媒などの外部環境を変化させることによって平衡が偏り、電子移動を可逆的にコントロールできることが明らかとなった。

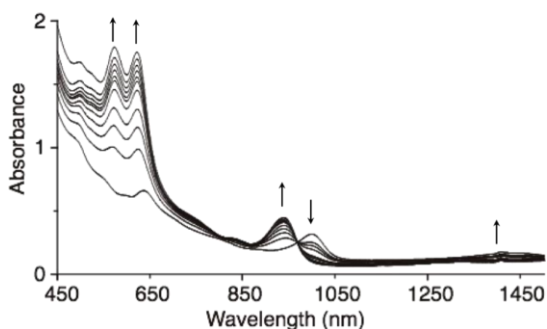


Fig.1. Visible-NIR spectra of $\text{La}@\text{C}_{82}$ (1.0×10^{-4} M) in the presence of TMPD (0-10 equiv).

(2) 次に濃度一定の $\text{La}_2@\text{C}_{80}$ のニトロベンゼン溶液に対して TMPD を 0 から 10 等量加えながら、可視-近赤外吸収スペクトル測定による滴定実験を行った (Fig.2)。その結果、TMPD の存在量が増加するに従って 671 nm に等吸収点を示し、574 および 627 nm に TMPD カチオンラジカルに由来する吸収極大が出現した。これにより、TMPD から $\text{La}_2@\text{C}_{80}$ への一電子移動が示唆された。また、滴定プロットより平衡定数を算出したところ $\log K = 6.2$ となり、Job's プロットによって化学量論比は 1:1 であることが明らかとなった。TMPD カチオンラジカルの生成は、ESR によっても確認された。続いて温度可変 ESR 測定を行った結果、温度低下に伴い TMPD カチオンラジカルのシグナル強度の増大が観測され、この

シグナル強度は温度に応じた可逆的な変化を示したことから、TMPD から $\text{La}_2@\text{C}_{80}$ への電子移動も $\text{La}@\text{C}_{82}$ の場合と同じく発熱的かつ可逆的に進行することが明らかとなった。

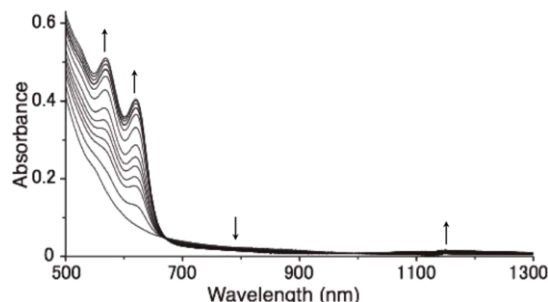


Fig.2. Visible-NIR spectra of $\text{La}_2@\text{C}_{80}$ (1.0×10^{-4} M) in the presence of TMPD (0-10 equiv).

これまで有機ドナー分子から C_{60} 等の空フラーレンへの電子移動については数多く報告されているが、何れも光誘起によるもので、基底状態での電子移動はほとんど起こらないとされていた。これに対し、金属内包フラーレンと有機ドナー分子の間では基底状態でも電子移動が起こることが明らかとなり、これは非常に低い還元電位を有し、且つ還元体が安定な金属内包フラーレン特有の現象である。

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 20 件)

- ① "Radical Coupling Reaction of Paramagnetic Endohedral Metallofullerene $\text{La}@\text{C}_{82}$ "
Y. Maeda, A. Sagara, M. Hashimoto, Y. Hirashima, K. Sode, T. Hasegawa, M. Kanda, M. O. Ishitsuka, T. Tsuchiya, T. Akasaka, T. Okazaki, H. Kataura, J. Lu, S. Nagase, S. Takeuchi, 査読有
J. Am. Chem. Soc. **2008** *130*, 16224–16230.
- ② "Does $\text{Gd}@\text{C}_{82}$ Have an Anomalous Endohedral Structure? Synthesis and Single Crystal X-ray Structure of the Carbene Adduct"
T. Akasaka, T. Kono, Y. Takematsu, H. Nikawa, T. Nakahodo, T. Wakahara, M. O. Ishitsuka, T. Tsuchiya, Y. Maeda, M. T. H. Liu, K. Yoza, T. Kato, K. Yamamoto, N. Mizorogi, Z. Slanina, S. Nagase, 査読有
J. Am. Chem. Soc. **2008** *130*, 12840–12841.
- ③ "Chemical Understanding of a Non-IPR Metallofullerene: Stabilization of Encaged Metals on Fused-pentagon Bonds in $\text{La}_2@\text{C}_{72}$ "
X. Lu, H. Nikawa, T. Nakahodo, T. Tsuchiya,

- M. O. Ishitsuka, Y. Maeda, T. Akasaka, M. Toki, H. Sawa, Z. Slanina, N. Mizorogi, S. Nagase, 査読有
J. Am. Chem. Soc. **2008** *130*, 9129–9136.
- ④ "Nanorods of Endohedral Metallofullerene Derivative"
T. Tsuchiya, R. Kumashiro, K. Tanigaki, Y. Matsunaga, M. O. Ishitsuka, T. Wakahara, Y. Maeda, Y. Takano, M. Aoyagi, T. Akasaka, M. T. H. Liu, T. Kato, K. Suenaga, J. S. Jeong, S. Iijima, F. Kimura, T. Kimura, S. Nagase, 査読有
J. Am. Chem. Soc. **2008** *130*, 450–451.
- ⑤ "Addition of Adamantylidene to $\text{La}_2@C_{78}$: Isolation and Single Crystal X-ray Structural Determination of the Monoadducts"
B. Cao, H. Nikawa, T. Nakahodo, T. Tsuchiya, Y. Maeda, T. Akasaka, H. Sawa, Z. Slanina, N. Mizorogi, S. Nagase, 査読有
J. Am. Chem. Soc. **2008** *130*, 983–989.
- ⑥ "Metal Atoms Collinear with the Spiro Carbon of 6,6-Open Adducts, $\text{M}_2@C_{80}(\text{Ad})$ ($\text{M} = \text{La}$ and Ce , $\text{Ad} = \text{adamantylidene}$)"
M. Yamada, C. Someya, T. Wakahara, T. Tsuchiya, Y. Maeda, T. Akasaka, K. Yoza, E. Horn, N. Mizorogi, S. Nagase, 査読有
J. Am. Chem. Soc. **2008** *130*, 1171–1176.
- ⑦ "Bis-carbene Adducts of Non-IPR $\text{La}_2@C_{72}$: Localization of High Reactivity around Fused-pentagons and Toward Controllable Tuning of Electrochemical Properties of Metallofullerenes"
X. Lu, H. Nikawa, T. Tsuchiya, Y. Maeda, M. O. Ishitsuka, T. Akasaka, M. Toki, H. Sawa, Z. Slanina, N. Mizorogi, S. Nagase, 査読有
Angew. Chem., Int. Ed. **2008** *47*, 8642–8645.
- ⑧ "Observation of ^{13}C NMR Chemical Shifts of Metal Carbides Encapsulated in Fullerenes: $\text{Sc}_2\text{C}_2@C_{82}$, $\text{Sc}_2\text{C}_2@C_{84}$, and $\text{Sc}_3\text{C}_2@C_{80}$ "
Y. Yamazaki, K. Nakajima, T. Wakahara, T. Tsuchiya, M. O. Ishitsuka, Y. Maeda, T. Akasaka, M. Waelchili, N. Mizorogi, S. Nagase, 査読有
Angew. Chem., Int. Ed. **2008** *47*, 7905–7908.
- ⑨ "[2+1]-Cycloaddition of Nitrene onto C_{60} Revisited: Interconversion between Aziridinofullerene and Azafulleroid"
T. Nakahodo, M. Okada, H. Morita, T. Yoshimura, M. O. Ishitsuka, T. Tsuchiya, Y. Maeda, H. Fujihara, T. Akasaka, X. Gao, S. Nagase, 査読有
Angew. Chem., Int. Ed. **2008** *47*, 1298–1300.
- ⑩ "Location of the Metal Atoms in $\text{Ce}_2@C_{78}$ and its Bis-silylated Derivative"
M. Yamada, T. Wakahara, T. Tsuchiya, Y. Maeda, M. Kako, T. Akasaka, K. Yoza, E. Horn, N. Mizorogi, S. Nagase, 査読有
Chem. Commun. **2008** 558–560.
- ⑪ "Molecular Transformations of Unsaturated Thiocrown Ethers"
T. Tsuchiya, Y. Okada, T. Shimizu, K. Hirabayashi, N. Kamigata, 査読有
J. Org. Chem. **2008**, *73*, 76–80.
- ⑫ "Spectroscopic and Theoretical Study of Endohedral Dimetallofullerene Having a Non-IPR Fullerene Cage: $\text{Ce}_2@C_{72}$ "
M. Yamada, T. Wakahara, T. Tsuchiya, Y. Maeda, T. Akasaka, N. Mizorogi, S. Nagase, 査読有
J. Phys. Chem. A **2008** *112*, 7627–7631.
- ⑬ "Isolation and Characterization of Carbene Derivatives of $\text{La}@C_{82}(\text{C}_5)$ "
T. Akasaka, T. Kono, Y. Matsunaga, T. Wakahara, T. Nakahodo, M. O. Ishitsuka, Y. Maeda, T. Tsuchiya, T. Kato, M. T. H. Liu, N. Mizorogi, Z. Slanina, S. Nagase, 査読有
J. Phys. Chem. A **2008** *112*, 1294–1297.
- ⑭ "Simple Purification and Selective Enrichment of Metallic SWCNTs Produced Using the Arc-discharge Method"
Y. Maeda, Y. Takano, A. Sagara, M. Hashimoto, M. Kanda, S. Kimura, Y. Lian, T. Nakahodo, T. Tsuchiya, T. Wakahara, T. Akasaka, T. Hasegawa, S. Kazaoui, N. Minami, J. Lu, S. Nagase, 査読有
Carbon **2008** *46*, 1563–1566.
- ⑮ "Preparation of Transparent and Conductive Thin Films of Metallic Single-walled Carbon Nanotubes"
Y. Maeda, M. Hashimoto, S. Kaneko, M. Kanda, T. Hasegawa, T. Tsuchiya, T. Akasaka, Y. Naitoh, T. Shimizu, H. Tokumoto, J. Lu, S. Nagase, 査読有
J. Mater. Chem. **2008** *18*, 4189–4192.
- ⑯ "Synthesis of Selenylfullerene with Selenium-containing Dibenzo[b,g]cyclooctane Moiety"
T. Nakahodo, K. Takahashi, M. O. Ishitsuka, T. Tsuchiya, Y. Maeda, H. Fujihara, S. Nagase, T. Akasaka, 査読有
Tetrahedron Lett. **2008** *49*, 2302–2305.
- ⑰ "Experimental and Theoretical Studies of the Scandium Carbide Endohedral Metallofullerene $\text{Sc}_2\text{C}_2@C_{82}$ and Its Carbene Derivative"
Y. Iiduka, T. Wakahara, K. Nakajima, T. Nakahodo, T. Tsuchiya, Y. Maeda, T. Akasaka, K. Yoza, M. T. H. Liu, N. Mizorogi, S. Nagase, 査読有
Angew. Chem., Int. Ed. **2007**, *46*, 5562–5564.
- ⑱ "Two-Dimensional Hopping Motion of Encapsulated La Atoms in Silylated $\text{La}_2@C_{80}$ "
T. Wakahara, M. Yamada, S. Takahashi, T.

- Nakahodo, T. Tsuchiya, Y. Maeda, T. Akasaka, M. Kako, K. Yoza, E. Horn, N. Mizorogi, S. Nagase, 査読有
Chem. Commun. **2007**, 2680–2682.
- ⑬ "Photo-labeling of C₆₀ with 3-Trifluoromethyl-3-phenyldiazirine"
S. Sato, M. Yamada, T. Wakahara, T. Tsuchiya, M. O. Ishitsuka, T. Akasaka, M. T. H. Liu, 査読有
Tetrahedron Lett. **2007**, 48, 6290–6293.
- ⑭ "Determination of the Photolytic Decomposition Pathways of Benzylchlorodiazirine by C₆₀ Probe Technique"
M. O. Ishitsuka, H. Enoki, H. Nikawa, T. Wakahara, T. Tsuchiya, T. Akasaka, M. T. H. Liu, 査読有
Tetrahedron Lett. **2007**, 48, 859–861.

[学会発表] (計 17 件)

- ① 「金属内包フラーレン配位子の合成と性質」土屋 敬広・横澤裕也・赤阪 健
第 2 回有機π電子系シンポジウム、宮島グランドホテル有もと、平成 20 年 12 月 5 日。
- ② 「常磁性金属内包フラーレンに基づく超分子系の構築」土屋 敬広
物性科学領域横断研究会 スピンが拓く物性科学の最前線、東京大学、平成 20 年 11 月 30 日。
- ③ 「常磁性金属内包フラーレンに基づく超分子系の構築」土屋 敬広・赤阪 健・大久保 敬・福住俊一・加藤立久・永瀬 茂
第 19 回日本化学会関東支部茨城地区研究交流会、ワークプラザ勝田、平成 20 年 11 月 21 日。
- ④ 「金属内包フラーレン配位子の合成と性質」土屋 敬広
第 4 回分子情報ダイナミクス研究会、大阪大学、平成 20 年 9 月 9 日。
- ⑤ 「金属内包フラーレンに基づく超分子系の構築」土屋 敬広
第 40 回構造有機化学若手の会夏の学校、足和田ホテル、平成 20 年 8 月 6 日～8 日。
- ⑥ 「金属内包フラーレンに基づく超分子系の構築」土屋 敬広・佐藤 久美子・横澤 裕也・佐久間 理子・赤阪 健・加藤 立久・大久保 敬・福住 俊一・永瀬 茂
第 3 回ホスト・ゲスト化学シンポジウム、上智大学、平成 20 年 5 月 31 日～6 月 1 日。
- ⑦ 「金属内包フラーレンに基づく機能性センサーの構築」土屋 敬広・赤阪 健
TX テクノロジー・ショーケース・イン・ツクバ 2008、産総研、平成 20 年 1 月。
- ⑧ 「金属内包フラーレンを鍵物質とする超分子系の構築」土屋 敬広・佐藤 久美子・佐久間 理子・栗原 広樹・赤阪 健・加藤 立久・大久保 敬・福住 俊一・溝呂木 直美・

- 永瀬 茂
第 34 回有機典型元素化学討論会、大阪大学、平成 19 年 12 月。
- ⑨ 「金属内包フラーレンと有機ドナー分子に基づく可逆電子移動系の構築」土屋 敬広・佐藤 久美子・赤阪 健・加藤 立久・大久保 敬・福住 俊一・永瀬 茂
第 1 回有機π電子系シンポジウム、秋葉原ダイビル、平成 19 年 12 月。
- ⑩ 「金属内包フラーレンと有機ドナー分子に基づく可逆電子移動系の構築」土屋 敬広・佐久間 理子・佐藤 久美子・赤阪 健・加藤 立久・大久保 敬・福住 俊一・永瀬 茂
第 37 回構造有機化学討論会、北海道大学、平成 19 年 10 月。
- ⑪ 「常磁性金属内包フラーレンに基づく超分子系の構築」土屋 敬広・佐藤 久美子・赤阪 健・加藤 立久・大久保 敬・福住 俊一・永瀬 茂
日本化学会第 1 回関東支部大会、首都大学東京、平成 19 年 9 月。
- ⑫ 「金属内包フラーレンと有機ドナー分子に基づく可逆電子移動系の構築」土屋 敬広・佐久間 理子・佐藤 久美子・赤阪 健・加藤 立久・大久保 敬・福住 俊一・永瀬 茂
第 3 回分子情報ダイナミクス研究会、ホテル阪急エキスポパーク、平成 19 年 8 月。
- ⑬ 「金属内包フラーレンと有機ドナー分子に基づく可逆電子移動系の構築」土屋 敬広・佐久間 理子・佐藤 久美子・若原 孝次・赤阪 健・加藤 立久・大久保 敬・福住 俊一・溝呂木 直美・永瀬 茂
第 2 回ホスト・ゲスト化学シンポジウム、大阪市立大学、平成 19 年 5 月。
- ⑭ "Construction of Supramolecular System Based on Endohedral Metallofullerene"
T. Tsuchiya, K. Sato, H. Kurihara, Y. Yokosawa, T. Akasaka, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, T. Kato, S. Nagase
PRIME (Pacific Rim Meeting) 2008, Honolulu, USA, Oct. 2008.
- ⑮ "Construction of Supramolecular System Based on Endohedral Metallofullerene"
T. Tsuchiya, K. Sato, H. Kurihara, N. Sakuma, T. Akasaka, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, T. Kato, S. Nagase
213th Electro Chemical Society Meeting, Phoenix, USA, May 2008.
- ⑯ "Spin-Site Exchange System Constructed from Endohedral Metallofullerene and Organic Donor"
T. Tsuchiya, K. Sato, T. Wakahara, Y. Maeda, T. Akasaka, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, T. Kato, S. Nagase
12th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-12), Awaji, Japan, Jul. 2007.
- ⑰ "Spin-Site Exchange System Constructed from

Endohedral Metallofullerene and Organic Donor"
T. Tsuchiya, K. Sato, T. Wakahara, Y. Maeda, T.
Akasaka, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, T. Kato, S.
Nagase

NIMS Conference 2007 on Recent
Breakthroughs in Materials Science and
Technology, Tsukuba, Japan, Jul. 2007.

〔図書〕(計1件)

①新規フラーレン、カーボンナノチューブ系機能
性材料の基礎研究、土屋敬広 他、触媒学会誌、
2009年51巻 pp. 20-25.

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.tara.tsukuba.ac.jp/~akasaka-lab/>

http://www.nikkei-science.com/topics/bn0709_1.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

土屋 敬広 (TSUCHIYA TAKAHIRO)

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・講
師

研究者番号：10375412