

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25年 4月10日現在

機関番号：12102

研究種目：新学術領域研究

研究期間：2008～2012

課題番号：20108002

研究課題名（和文） π 空間に閉じ込められた物質系の創製と機能研究課題名（英文）Construction and properties of molecular systems inside the π -space

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）：

本研究では球状 π 空間を有するフラーレンの内部に常磁性金属を内包した金属内包フラーレンに着目し、その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	4,700,000	1,410,000	6,110,000
2009年度	21,200,000	6,360,000	27,560,000
2010年度	16,300,000	4,890,000	21,190,000
2011年度	12,700,000	3,810,000	16,510,000
2012年度	8,500,000	2,550,000	11,050,000
総計	63,400,000	19,020,000	82,420,000

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

本研究では、湾曲した拡張 π 電子系を有するフラーレン内部の高次 π 空間に常磁性金属原子を取り込んだ金属内包フラーレンを鍵物質とし、その高効率で高選択的な化学修飾法の開発を行うと共に機能性金属内包フラーレンの合成を目的とした。また、得られた機能性金属内包フラーレンの組織化も行った。電子的、磁気的特性に優れた金属内包フラーレンを自在に配列し集積化することができれば、次世代のスピンナノデバイスへの応用の可能性が飛躍的に高まると考えられる。

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 113 件)

1. "An Endohedral Metallofullerene as a Pure Electron Donor: Intramolecular Electron Transfer in Donor-Acceptor Conjugates of $\text{La}_2\text{@C}_{80}$ and 11,11,12,12-tetracyano-9,10-anthra-p-quinodimethane (TCAQ)", Y. Takano, S. Obuchi, N. Mizorogi, R. Garcia, M. A. Herranz, M. Rudolf, D. M. Guldi, N. Martín, S. Nagase, T. Akasaka *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 19401-19408 (2012). 査読有
DOI: 10.1021/ja307341g

2. "Single Crystal X-ray Diffraction Study of Three Yb@C_{82} Isomers Cocrystallized with Ni^{II} (octaethylporphyrin)", M. Suzuki, Z. Slanina, N. Mizorogi, X. Lu, S. Nagase, M. M. Olmstead, A. L. Balch, T. Akasaka *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 18772-18778 (2012). 査読有
DOI: 10.1021/ja308706d
3. "Analysis of Functionalization Degree of Single-Walled Carbon Nanotubes Having Various Substituents", Y. Maeda, K. Saito, N. Akamatsu, Y. Chiba, S. Ohno, Y. Okui, M. Yamada, T. Hasegawa, M. Kako, T. Akasaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 18101-18108 (2012). 査読有
DOI: 10.1021/ja308969p
4. "Stabilizing Ion and Radical Ion Pair States in a Paramagnetic Endohedral Metallofullerene and a π -Extended Tetrathiafulvalene", Y. Takano, S. Obuchi, N. Mizorogi, R. Garcia, M. A. Herranz, M. Rudolf, S. Wolfrum, D. M. Guldi, N. Martin, S. Nagase, T. Akasaka *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 16103-16106 (2012). 査読有
DOI: 10.1021/ja3055386
5. "Synthesis of a Silylene-Bridged Endohedral Metallofullerene $\text{Lu}_3\text{N@I}_h\text{-C}_{80}$ ", K. Sato, M. Kako, M. Suzuki, N. Mizorogi, T. Tsuchiya, M. Olmstead, A. Balch, T. Akasaka, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 16033-16039 (2012). 査読有
DOI: 10.1021/ja3073929
6. "Exceptional Chemical Properties of $\text{Sc@C}_{2v}(9)\text{-C}_{82}$ Probed with Adamantylidene Carbene", M. Hachiya, H. Nikawa, N. Mizorogi, T. Tsuchiya, X. Lu, T. Akasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 15550-15555 (2012). 査読有
DOI: 10.1021/ja306890x
7. "A Paradigmatic Change - Linking Fullerenes to Electron Acceptors", L. Feng, M. Rudolf, S. Wolfrum, A. Troeger, Z. Slanina, T. Akasaka, S. Nagase, N. Martin, T. Ameri, C. Brabec, D. Guldi, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 12190-12197 (2012). 査読有
DOI: 10.1021/ja3039695

8. "Tunable Charge-transport Property of I_h - C_{80} Endohedral Metallofullerenes: Investigation of $La_2@C_{80}$, $Sc_3N@C_{80}$, and $Sc_3C_2@C_{80}$ ", S. Sato, S. Seki, G. Luo, M. Suzuki, J. Lu, S. Nagase, T. Akasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 11681-11686 (2012). 査読有
DOI: 10.1021/ja303660g
9. "Unexpected Formation of a $Sc_3C_2@C_{80}$ 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
10. "Chemical Understanding of Carbide Cluster Metallofullerenes: A Case Study on $Sc_2C_2@C_{2v}(5)-C_{80}$ 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
11. "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
12. "X-Ray Structures of $Sc_2C_2@C_{2n}$ ($n = 40, 41, 42$): 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
13. " $Sc_2@C_{3v}(8)-C_{82}$ vs. $Sc_2C_2@C_{3v}(8)-C_{82}$: 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
14. "Structural Elucidation and Regioselective Functionalization of an Unexplored Carbide Cluster Metallofullerene $Sc_2C_2@C_S(6)-C_{82}$ ", 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
15. "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
16. "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
17. "Synthesis and Charge-Transfer Chemistry of $La_2@I_h-C_{80}/Sc_3N@I_h-C_{80}$ - 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
18. "Regioselective Bis-functionalization of Endohedral Dimetallofullerene, $La_2@C_{80}$: 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
19. "Regioselective Cycloaddition of $La_2@I_h-C_{80}$ 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
20. "Semi-metallic Single-component Crystal of Soluble La@C₈₂ 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
21. "Sc₂C₂@C₈₀ Rather than Sc₂@C₈₂: Templated Formation of Unexpected C_{2v}(5)-C₈₀ and Temperature-Dependent Dynamic Motion of Internal Sc₂C₂ 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
22. "Radical Derivatives of Insoluble La@C₇₄: 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
23. "Covalently Linked Porphyrin-La@C₈₂ 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
24. "Thermal Carbosilylation of Endohedral Dimetallofullerene La₂@I_h-C₈₀ 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
25. "Photochemical Addition of C₆₀ with Siliranes: Synthesis and Characterization of Carbosilylated and Hydrosilylated C₆₀ 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
26. "A Molecular Ce₂@I_h-C₈₀ 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
27. "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
28. "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
29. "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
30. "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 356 件)

1. 「フラーレンを鍵物質とする高次 π 空間の創発と機能開拓」赤坂 健、科研費新学術領域研究「融合マテリアル」第6回公開シンポジウム、2013年1月28日、仙台市 (招待講演)
2. 「フラーレンを鍵物質とする高次 π 空間の創発と機能開拓」赤坂 健、第6回有機 π 電子系シンポジウム、2012年12月14日、道後温泉 茶波瑠、松山市 (招待講演)
3. "New Vistas in Chemistry of Nanocarbons: Organic Nanomaterials Based on Endohedral Metallofullerenes" Takeshi Akasaka, The Symposium on Material Chemistry in Heilongjiang University, September 14, 2012, Harbin, China. (Plenary Lecture)
4. "New Vistas in Chemistry of Nanocarbons: Organic Nanomaterials Based on Endohedral Metallofullerenes" 赤坂 健、岡山大学異分野研究連携コア講演会、2012年8月7日、岡山大学、岡山 (招待講演)
5. "New Vistas in Chemistry of Synthetic Carbon Allotropes: Organic Nanomaterials Based on Endohedral Metallofullerenes" Takeshi Akasaka, 9th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies, July 3, 2012, Thessaloniki, Greece. (Keynote Lecture)
6. "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 Lecture)
7. "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. (Invited lecture)
8. 「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・赤坂 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

9. "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
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・赤坂 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 13 件)

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

[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

山田 道夫 (YAMADA MICHIO)
東京学芸大学・教育学部・助教
研究者番号：00583098

(3) 連携研究者

永瀬 茂 (NAGASE SHIGERU)
京都大学・福井謙一記念研究センター・
シニアリサーチャー
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

生沼 みどり (OINUMA MIDORI)
筑波大学・数理物質系・講師
研究者番号：20323256