

機関番号：12102

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21750008

研究課題名 (和文) 単分子デバイスに向けた金属内包フラーレン誘導体の理論設計

研究課題名 (英文) Theoretical Design of Endohedral Metallofullerene Derivatives for Applying Molecular Devices

研究代表者

溝呂木 直美 (MIZOROGI NAOMI)

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・準研究員

研究者番号：60462199

研究成果の概要 (和文)：

金属内包フラーレンの特異な電子的特性を利用して、化学修飾によって新しい機能を発現するナノ炭素分子の理論設計を行い、その基礎物性について明らかにした。炭素ケージ上のどこで付加反応が起きるのかを特定するには、炭素ケージの電荷密度と骨格の歪み度合いが有用な指標となることを見いだした。金属内包フラーレンと亜鉛ポルフィリンを連結させたドナー・アクセプター連結型分子は、光励起によって分子内電荷分離状態を形成することを理論的に予測した。

研究成果の概要 (英文)：

Endohedral metallofullerenes are very attractive because of its unique electronic properties. Chemical modification is helpful to design nano carbon molecules having the novel function. Firstly, I revealed that the charge density and local strain of the fullerene cage are useful indices to decide the addition position of the substituent. To functionalize the endohedral metallofullerene, the novel electron donor-acceptor conjugate consisted of endohedral metallofullerene and zinc porphyrin was theoretically designed and its properties were investigated. This conjugate was predicted to induce the intramolecular charge separation by photoexcitation.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：理論化学・分子構造・電子状態

1. 研究開始当初の背景

金属を内包したフラーレンはその特異な構造だけでなく新奇な電子的特性を有することで興味を持たれている。特に、新しい材料として注目を集めているが、その生成量の

少なさのため基礎物性においても未解明な点が多く、国内外において活発に研究されている。フラーレンを機能化して利用する手法として化学修飾が用いられるが、これまでにC₆₀については精力的に行われてきたものの、

金属内包フラーレンに対してはほとんど報告されていない。したがって、金属内包フラーレンの化学修飾は、内側からの金属原子による電子状態操作だけでなく、外側からも作用を加えることで新しい機能性分子を発現すると期待できる。

2. 研究の目的

フラーレンには種々の金属原子やクラスター、金属カーバイドなどが内包される。例えば La@C_{82} は、炭素のみからなる C_{82} ケージの内部空間に La 原子を内包しており、 La 原子から炭素ケージへの電子移動により形式電荷 $\text{La}^3+\text{C}_{82}^{3-}$ をもつ常磁性分子である。 La 原子は C_{82} ケージの中心から少しずれた場所に位置している。それに対して $\text{La}_2@\text{C}_{80}$ や $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ では、内包種から 6 電子を受け取った C_{80} ケージの内部場が均一になるため、内包種は三次元的に自由に回転することができる。このようなフラーレン内の金属原子およびクラスターを望み通りに回転制御できれば、機能性ナノ分子として単分子デバイスや光スイッチへ応用することが期待できる。そこで、化学修飾によってフラーレンの電子状態や内部場を変化させ、新しい機能を発現するナノ炭素分子を設計し、その基礎物性を理論的かつ系統的に明らかにすることを試みる。

3. 研究の方法

すべての試みは、*ab initio* 分子軌道法および密度汎関数法を用いて行った。

(1) 位置選択性の解明

金属内包フラーレンに新しい機能を発現させるには、内包する金属原子やクラスターと炭素ケージに導入する置換基、およびその付加位置の組み合わせが非常に重要である。そこで、 La@C_{82} を用いて炭素ケージ上の電荷密度と骨格の歪み度合いを解析し、電子供与基や電子吸引基の付加位置を予測するための理論的方法論を確立した。

(2) 電子供与性分子の導入

化学修飾によって金属内包フラーレンを機能化する試みとして、電子供与性分子である亜鉛ポルフィリンを電子受容性の高い $\text{La}_2@\text{C}_{80}$ に導入した分子を設計した。構造や電子状態の解析によって、化学修飾前には見られなかった新しい特性を明らかにした。

4. 研究成果

(1) 位置選択性の解明

La@C_{82} に二種類の置換基、ペンタメチルシクロペンタジエン (Cp^*) とアダマンチルカルベン (Ad) が付加する場合の位置選択性を検討した。 Cp^* は電子供与基であるため、正電荷が大きく分布している炭素に付加すると予想される。炭素ケージ上の電荷密度の解

析により、正電荷は La 原子から離れた炭素ケージ上に分布していることがわかった。 sp^2 炭素のみで球状を形成しているフラーレンには、局所的に歪みの大きい炭素が存在する。フラーレンの局所的な歪み度合いは、*p-orbital axis vector* (POAV) という理論によって求められる。POAV の大きい炭素は、付加反応によって歪みを解消することができるので、反応性が高いと考えられる。そこで、 La@C_{82} の 82 個の炭素について POAV を求め、反応性の高い炭素を選び出した。電荷密度と POAV の両方を満たす反応性の高い炭素を解析し、 Cp^* の付加位置を予測した (図 1)。二段階目として、 $\text{La@C}_{82}\text{Cp}^*$ への Ad の付加位置について検討した。求電子試薬である Ad は、 La 原子近傍の負電荷を帯びた POAV の大きい炭素に付加すると考えられる。このように、理論的に予測した $\text{La@C}_{82}\text{AdCp}^*$ の Cp^* および Ad の付加位置は、単結晶 X 線構造解析や各種スペクトル解析によって証明された。以上より、炭素ケージ上の電荷密度と POAV は二付加体の反応位置を特定するのに有用な指標であることを明らかにした。これはナノ分子の機能発現を制御し、望みの機能を有する構造を設計する手法として重要な意義をもつ。

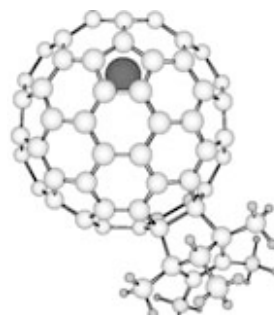


図 1 $\text{La@C}_{82}\text{Cp}^*$ の理論予測構造

(2) 電子供与性分子の導入

電子受容性の高い $\text{La}_2@\text{C}_{80}$ と電子供与性分子である亜鉛ポルフィリンとをスペーサーを介して連結させた分子を設計した。この $\text{La}_2@\text{C}_{80}\text{-ZnP}$ ドナー・アクセプター連結型分子は、スペーサーが真っすぐ伸びた構造よりも、折れ曲がって両者が接近した構造の方がエネルギー的に安定であることがわかった。これは炭素ケージと Zn との最近接距離が 2.65\AA とグラファイトの層間距離よりも短く、両者に強い $\pi\text{-}\pi$ 相互作用が働いているためと考えられる。図 2 のように、 $\text{La}_2@\text{C}_{80}\text{-ZnP}$ の分子軌道図は、HOMO はドナー部位である ZnP 上に、LUMO はアクセプター部位である $\text{La}_2@\text{C}_{80}$ 内の La_2 間に軌道が局在化していることを示した。このような HOMO・LUMO 上の軌道の局在化は、 $\text{La}_2@\text{C}_{80}\text{-ZnP}$ が光誘起電子移動によって $(\text{La}_2@\text{C}_{80})^{\cdot-}(\text{ZnP})^{\cdot+}$ とし

て電荷分離状態を発現する可能性を強く示唆している。以上より、金属内包フラーレンを用いたドナー・アクセプター型分子は光励起によって分子内電荷分離状態を形成することを理論的に予測した。この成果は、新規有機太陽電池材料への応用に非常に期待できる。

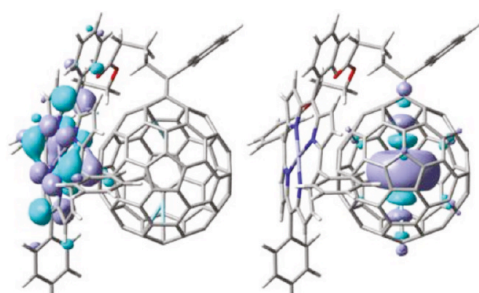


図2 $\text{La}_2@C_{80}\text{-ZnP}$ の HOMO (左) と LUMO (右)

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 17 件)

- ① Lai Feng, Shankara Gayathri Radhakrishnan, Naomi Mizorogi, Zdenek Slanina, Hidefumi Nikawa, Takahiro Tsuchiya, Takeshi Akasaka, Shigeru Nagase, Nazario Martín, Dirk M. Guldi, “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”, *J. Am. Chem. Soc.* 133, 7608-7618, 2011. 査読有
- ② Midori O. Ishitsuka, Shogo Sano, Haruka Enoki, Satoru Sato, Hidefumi Nikawa, Takahiro Tsuchiya, Zdenek Slanina, Naomi Mizorogi, Michael T. H. Liu, Takeshi Akasaka, Shigeru Nagase, “Regioselective Bis-functionalization of Endohedral Dimetallofullerene, $\text{La}_2@C_{80}$: Extremal La-La Distance”, *J. Am. Chem. Soc.* 133, 7128-7134, 2011. 査読有
- ③ Hiroki Kurihara, Xing Lu, Yuko Iiduka, Naomi Mizorogi, Zdenek Slanina, Takahiro Tsuchiya, Takeshi Akasaka, Shigeru Nagase, “ $\text{Sc}_2\text{C}_2@C_{80}$ Rather than $\text{Sc}_2@C_{82}$: Templated Formation of Unexpected $C_{2v}(5)\text{-C}_{80}$ and Temperature-Dependent Dynamic Motion of Internal Sc_2C_2 Cluster”, *J. Am. Chem. Soc.* 133, 2382-2385, 2011. 査読有
- ④ Michio Yamada, Mari Minowa, Satoru Sato, Masahiro Kako, Zdenek Slanina, Naomi Mizorogi, Takahiro Tsuchiya, Yutaka Maeda, Shigeru Nagase, Takeshi Akasaka, “Dimetallofullerene $\text{La}_2@I_h\text{-C}_{80}$ with Silirane”, *J. Am. Chem. Soc.* 132, 17953-17960, 2010. 査読有
- ⑤ Junko Nagatsuka, Sachie Sugitani, Masahiro Kako, Tsukasa Nakahodo, Naomi Mizorogi, Midori O. Ishitsuka, Yutaka Maeda, Takahiro Tsuchiya, Takeshi Akasaka, Xingfa Gao, Shigeru Nagase, “Photochemical Addition of C_{60} with Siliranes: Synthesis and Characterization of Carbosilylated and Hydrosilylated C_{60} Derivatives”, *J. Am. Chem. Soc.* 132, 12106-12120, 2010. 査読有
- ⑥ Dirk M. Guldi, Lai Feng, Shankara Gayathri Radhakrishnan, Hidefumi Nikawa, Michio Yamada, Naomi Mizorogi, Takahiro Tsuchiya, Takeshi Akasaka, Shigeru Nagase, M. Ángeles Herranz, Nazario Martín, “A Molecular $\text{Ce}_2@I_h\text{-C}_{80}$ Switches Unprecedented Oxidative Pathway in Photoinduced Charge Transfer Reactivity”, *J. Am. Chem. Soc.* 132, 9078-9086, 2010. 査読有
- ⑦ Xing Lu, Zdenek Slanina, Takeshi Akasaka, Takahiro Tsuchiya, Naomi Mizorogi, Shigeru Nagase, “ $\text{Yb}@C_{2n}$ ($n = 40, 41, 42$): New Fullerene Allotropes with Unexplored Electrochemical Properties”, *J. Am. Chem. Soc.* 132, 5896-5905, 2010. 査読有
- ⑧ Takeshi Akasaka, Xing Lu, Hidenori Kuga, Hidefumi Nikawa, Naomi Mizorogi, Zdenek Slanina, Takahiro Tsuchiya, Kenji Yoza, Shigeru Nagase, “Dichlorophenyl Derivatives of $\text{La}@C_{3v}(7)\text{-C}_{82}$: Endohedral Metal Induced Localization of Pyramidalization and Spin on a Triple-Hexagon Junction”, *Angew. Chem. Int. Ed.* 49, 1-6, 2010. 査読有
- ⑨ Yutaka Maeda, Satoru Sato, Koji Inada, Hidefumi Nikawa, Michio Yamada, Naomi Mizorogi, Tadashi Hasegawa, Takahiro Tsuchiya, Takeshi Akasaka, Tatsuhisa Kato, Zdenek Slanina, Shigeru Nagase, “Regioselective Exohedral Functionalization of $\text{La}@C_{82}$ and its 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadiene and Adamantylidene Adducts”, *Chem. Eur. J.* 16, 2193-2197, 2010. 査読有
- ⑩ Xing Lu, Hidefumi Nikawa, Takahiro Tsuchiya, Takeshi Akasaka, Makoto Toki, Hiroshi Sawa, Naomi Mizorogi, Shigeru Nagase, “Nitrated Benzynes Derivatives of $\text{La}@C_{82}$: Addition of NO_2 and Its Positional Directing Effect on the Subsequent Addition of Benzyne”, *Angew. Chem. Int. Ed.* 49, 594-597, 2010. 査読有
- ⑪ Xing Lu, Hidefumi Nikawa, Lai Feng, Takahiro Tsuchiya, Yutaka Maeda, Takeshi Akasaka, Naomi Mizorogi, Zdenek Slanina,

- Shigeru Nagase, "Location of the Yttrium Atom in $Y@C_{82}$ and Its Influence on the Reactivity of Cage Carbons", *J. Am. Chem. Soc.* 131, 12066-12067, 2009. 査読有
- ⑫ Hidefumi Nikawa, Tomoya Yamada, Baopeng Cao, Naomi Mizorogi, Zdenek Slanina, Takahiro Tsuchiya, Takeshi Akasaka, Kenji Yoza, Shigeru Nagase, "Missing Metallofullerene with C_{80} Cage", *J. Am. Chem. Soc.* 131, 10950-1954, 2009. 査読有
- ⑬ Yuta Takano, Motoki Aoyagi, Michio Yamada, Hidefumi Nikawa, Zdenek Slanina, Naomi Mizorogi, Midori O. Ishitsuka, Takahiro Tsuchiya, Yutaka Maeda, Takeshi Akasaka, Tatsuhiro Kato, Shigeru Nagase, "Anisotropic Magnetic Behavior of Anionic $Ce@C_{82}$ Carbene Adducts", *J. Am. Chem. Soc.* 131, 9340-9346, 2009. 査読有
- ⑭ Michio Yamada, Mayuko Okamura, Satoru Sato, Chika I. Someya, Naomi Mizorogi, Takahiro Tsuchiya, Takeshi Akasaka, Tatsuhiro Kato, Shigeru Nagase, "Two Regioisomers of Endohedral Pyrrolidinometallofullerenes $M_2@I_h-C_{80}$ (CH_2)₂NTrt (M = La, Ce; Trt = trityl): Control of Metal Atom Positions by Addition Position", *Chem. Eur. J.* 15, 10533-10542, 2009. 査読有
- ⑮ Michio Yamada, Naomi Mizorogi, Takahiro Tsuchiya, Takeshi Akasaka, Shigeru Nagase, "Synthesis and Characterization of the D_{5h} Isomer of the Endohedral Dimetallofullerene $Ce_2@C_{80}$: Two-Dimensional Circulation of Encapsulated Metal Atoms Inside a Fullerene Cage", *Chem. Eur. J.* 15, 9486 - 9493, 2009. 査読有
- ⑯ Makoto Hachiya, Hidefumi Nikawa, Satoru Sato, Naomi Mizorogi, Yutaka Maeda, Takahiro Tsuchiya, Takeshi Akasaka, Shigeru Nagase, "Effective and Convenient Separation Method for $D_{2d}-C_{84}(84:23)$ using Diels-Alder Reaction", *ITE-IBA Lett.* 2, 41-45, 2009. 査読有
- ⑰ Keith E. Whitener, Jr., R. James Cross, Martin Saunders, Sho-ichi Iwamatsu, Shizuaki Murata, Naomi Mizorogi, Shigeru Nagase, "Methane in an Open-Cage [60]Fullerene", *J. Am. Chem. Soc.* 131, 6338-6339, 2009. 査読有

[学会発表] (計 8 件)

- ① Lai Feng, Shankara Gayathri Radhakrishnan, 溝呂木直美, Zdenek Slanina, 二川秀史、土屋敬広、赤阪健、永瀬茂、Nazario Martín, Dirk M. Guldi, 「亜鉛(II)ポルフィリン-金属内包フラレン連結分子の合成と光物性：内包クラスターの影響」、第 40 回

記念フラレン・ナノチューブ総合シンポジウム、2011 年 3 月 9 日、名城大学

- ② 溝呂木直美、赤阪健、永瀬茂、「スカンジウムカーバイド内包フラレンの構造と電子的特性」、第 40 回記念フラレン・ナノチューブ総合シンポジウム、2011 年 3 月 8 日、名城大学
- ③ MIZOROGI, Naomi、AKASAKA, Takashi、NAGASE, Shigeru、「Theoretical Study of Endohedral Structures and Electronic Properties of Scandium Carbide Endohedral Metallofullerenes」、PacifiChem2010、2010 年 12 月 17 日、Honolulu、USA
- ④ 溝呂木直美、赤阪健、永瀬茂、「スカンジウムカーバイド内包フラレンの構造と電子的特性」、日本化学会第 4 回関東支部大会 (2010)、2010 年 8 月 30 日、筑波大学
- ⑤ MIZOROGI, Naomi、AKASAKA, Takashi、NAGASE, Shigeru、「Theoretical Study of Scandium Carbide Endohedral Metallofullerenes」、217th ECS Meeting、2010 年 4 月 27 日、Vancouver、Canada
- ⑥ 佐藤悟、前田優、稲田浩二、二川秀史、山田道夫、溝呂木直美、長谷川正、土屋敬広、赤阪健、加藤立久、SLANINA, Zdenek、永瀬茂、「異なる置換基による金属内包フラレン誘導体の位置選択的の化学修飾」、第 20 回基礎有機化学討論会、2009 年 9 月 28 日、群馬大学
- ⑦ 栗原広樹、山崎裕子、二川秀史、溝呂木直美、土屋敬広、永瀬茂、赤阪健、「金属カーバイド内包フラレン $Sc_2C_2@C_{80}$ の構造決定」、第 37 回フラレン・ナノチューブ総合シンポジウム、2009 年 9 月 2 日、つくば国際会議場
- ⑧ 佐藤悟、前田優、稲田浩司、二川秀史、山田道夫、溝呂木直美、長谷川正、土屋敬広、赤阪健、加藤立久、SLANINA, Zdenek、永瀬茂、「金属内包フラレンの位置選択的な二段階修飾」、第 37 回フラレン・ナノチューブ総合シンポジウム、2009 年 9 月 2 日、つくば国際会議場

[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

溝呂木 直美 (MIZOROGI NAOMI)

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・準
研究員

研究者番号：60462199