

ナノカーボン物質と磁性金属イオン(Mn^{2+})との相互作用に関する理論的研究

(北大院・歯¹, 旭川高専², 北大院・工³) 阿部 薫明¹, 巨理 文夫¹, 高田 知哉², 田地川 浩人³

1990年代初頭にフラーレンの大量合成法や、カーボンナノチューブが発見されて以来、これらカーボンナノ物質の物理的・化学的・電気的特性が多くの分野で注目され、基礎・応用の両面から研究が進められてきた。近年では、半導体等の電気工学・材料工学分野のみならず、バイオ・医療分野への応用も検討されている。応用化に向けた研究の一つとして、金属内包フラーレンや、(カーボン)ナノカプセル・ナノピーポッド・ナノホーン等、カーボンナノ物質の持つ「グラファイト籠」としての特性が注目されている。グラファイトの籠に閉じ込めることにより、内容物が環境中に曝されることにより生ずる化学反応から保護されるため、ターゲットへとその効能を低下させずに輸送しうるDDS (drug delivery system) の担持体などへの応用が期待される。このグラファイト籠の応用法として、近年有用な診断ツールとして発達してきた核磁気共鳴撮像法(MRI)の造影剤の設計が考えられる。例えば、MR造影効果を持つが、それ自体は毒性が高い常磁性金属イオンを上述のグラファイト籠(カーボンナノ物質)に内包させることにより、金属イオンと生体との接触・反応を途絶しつつ、MRの信号を強調する安全な造影剤の設計が期待される。

本研究では、その基礎検討として、グラフェンシートおよびフラーレンとマンガンイオン(Mn^{2+})との相互作用の違いによる電子状態の変化を分子軌道計算により評価し、結合状態の違いがMR信号へ及ぼす影響を理論的に予測する。

グラフェンのモデルとして、ベンゼン環19個からモデル表面をとり、マンガンイオンの捕捉サイトとして、A-Fまでを考慮した。図

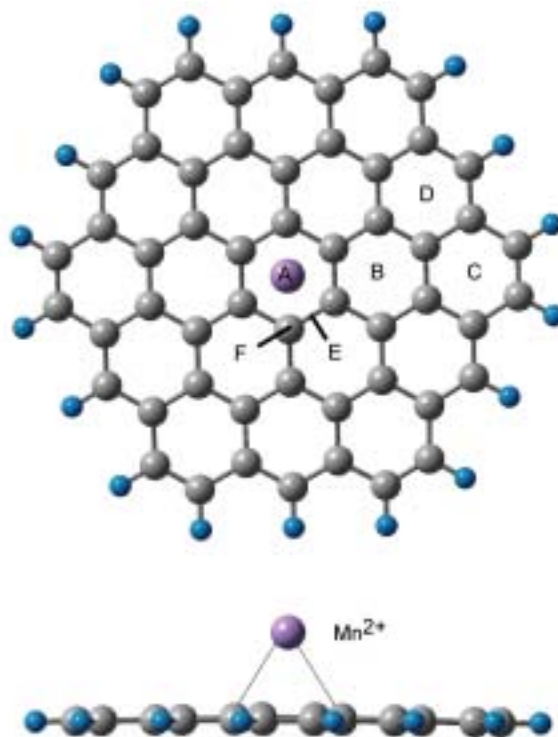


図1. 計算で用いたカーボンナノ材料(グラフェン)のモデル分子。A-Fは、マンガンイオンの捕捉サイトを示す。

1 に、B3LYP/6-311G(d,p)レベルで求めた最適化構造（サイト A）を示した。計算の結果、グラフェン上の結合サイトの違いにより、超微細結合定数が、10-135 mT まで大きく変化した。このことは、 Mn^{2+} を指標とすることによりカーボン材料中での結合の変化を捉えることが可能であることを示唆している。

次に、フラレン中に包接されたマンガンイオンの 300K でのダイナミクス計算結果を図 2 に示す。熱エネルギーを得たマンガンイオンは、フラレン中を拡散するが、その後、炭素-炭素間結合を攻撃し、C-C 結合に挿入する。攻撃を受けた C-C 結合距離は、1.55Å から 2.3Å へ大きく増大する。

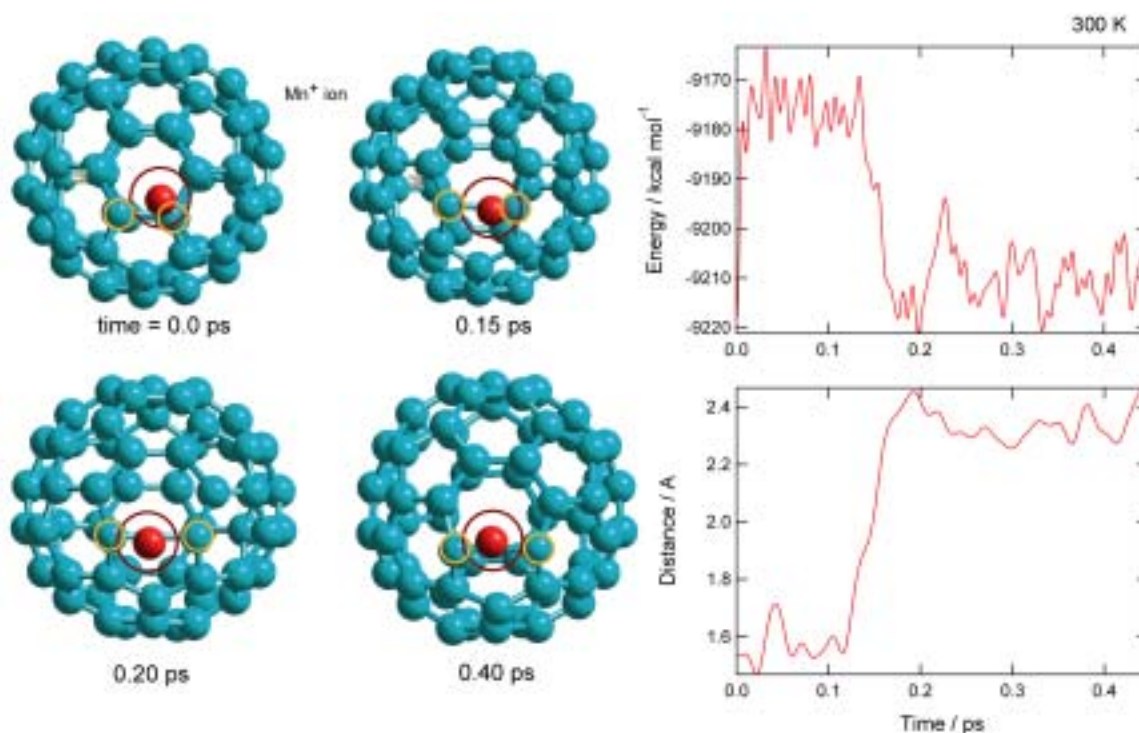


図 2 . フラレン中のマンガンイオンの拡散ダイナミクス計算結果。温度は、300 K。(左)スナップショット。(右)対応するポテンシャルエネルギーと、炭素-炭素間距離の時間変化。

講演では、相互作用の違いによる信号の変化の理論的解釈および、ダイレクト・アブイニシオ MD 法[1-5]によるグラフェン表面でのマンガンの動的挙動について報告する。

[1] H. Tachikawa: **J. Phys. Chem. C**, **112**, 13093-130999 (2008)

[2] H. Tachikawa: **J. Phys. Chem. C**, **111**, 13087-13091 (2007)

[3] H. Tachikawa et.al: **J. Phys. Chem. B**, **110**, 20445-20450 (2006)

[4] H. Tachikawa et.al: **J. Phys. Chem. B**, **109**, 13255-13262 (2005)

[5] S. Abe, F. Watari, and H. Tachikawa, (To be published)