

4E11

分子ベアリングの動力学シミュレーション —有限ナノチューブ中のフラーレンの回転—

(東北大院・理¹、和歌山大院・システム工²、和歌山大・システム工³、
IQCE 特別研究員⁴、量子化学探索研究所⁵)

○中村 公亮¹、磯部 寛之¹、佐藤 宗太¹、一杉 俊平¹、時子山 宏明^{2,4}、
山門 英雄³、大野 公一^{1,5}、河野 裕彦¹

Simulation of the dynamics of nanocarbon bearings:
Rotation of a fullerene in a finite nanotube

(Graduate School of Science, Tohoku Univ.¹
Graduate School of Systems Engineering, Wakayama Univ.²
Faculty of Systems Engineering, Wakayama Univ.³
Institute for Quantum Chemical Exploration⁴)

○Kosuke Nakamura¹, Hiroyuki Isobe¹, Sota Sato¹, Syunpei Hitosugi¹,
Hiroaki Tokoyama^{2,4}, Hideo Yamakado³, Koichi Ohno⁴, Hirohiko Kono¹

【背景】近年、多くの研究者によって機械的な運動を行なう分子デバイスの研究が行なわれている。例としては液性によって会合位置を変えるロタキサン、分子シャトル[1]や光に応答し一部が回転する分子モーター[2]などが挙げられる。また、2013年には磯部らのグループによってピロリジニウムを軸として付加したフラーレン誘導体（回転子）を内包した有限ナノチューブ（分子ベアリング、図1）の大量合成が実現した[3,4]。この分子ベアリングの回転運動を調べるため低温域から室温（-60°C~25°C）での温度可変 NMR スペクトルを観測したところ、低温（~-60°C）で NMR タイムスケール（~μs）より速い回転に加え、温度を室温に上げるとさらに別の回転運動も NMR タイムスケールを超えるスピードで起こっていることがわかった。

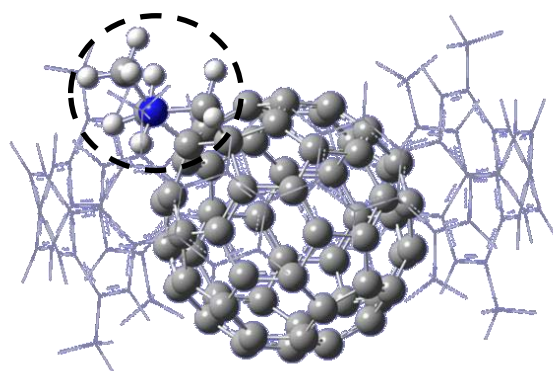


図1 分子ベアリングの模式図、中央のフラーレン誘導体が外側の有限ナノチューブに内包されている。点線で囲んだ部分が軸部位のピロリジニウム。

図1 分子ベアリングの模式図、中央のフラーレン誘導体が外側の有限ナノチューブに内包されている。点線で囲んだ部分が軸部位のピロリジニウム。

【研究目的】本研究ではこの分子ベアリングのアルキル基を簡略化などモデル化した分子の構造や分子内回転運動の温度特性、および回転運動の反応障壁を第一原理計算や密度汎関数強束縛法（DFTB）により明らかにする。

【結果】M06-2X/6-311(d)レベルの電子状態計算により図1に示すような会合構造が得られた。この構造から、会合の駆動力は π - π スタッキングに加えて、軸部位のカチオンとナノチューブの π 平面との相互作用によるものと考えられる。また、GRRM法[5]による探索により会合位置の異なる異性体6つ、およびそれらをつなぐ遷移状態9つを確認した。またDFTB法を用いて200 K~700 KのMDシミュレーションを行い、図2に示すような速度の違う2種類の回転運動を見出した。一つは回転子の軸がナノチューブ内部を旋回する歳差運動で、もう一つは回転子が軸を中心に回る自転運動であった。さらにMDシミュレーションから図3に示すアレニウスプロットを作成し、歳差運動の障壁が約4 kcal/mol、自転運動の障壁が約5 kcal/molという結果を得た。ただし、自転運動の障壁はDFTでは7 kcal/mol程度となっており、その回転速度は図3の結果より遅くなると考えられる。この結果により温度可変NMRスペクトルにより得られた二つの回転運動は、低温でも起こっているものが歳差運動、室温で起こり始めるものが自転運動であると帰属できた。

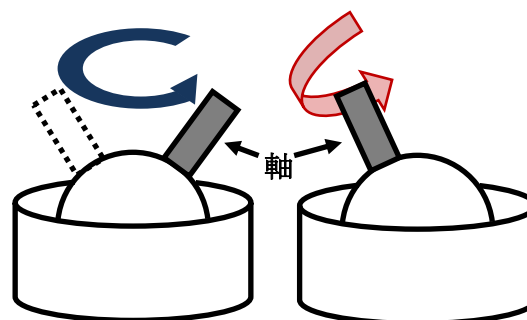


図2 分子ベアリングの運動模式図
左：歳差運動、右：自転運動。

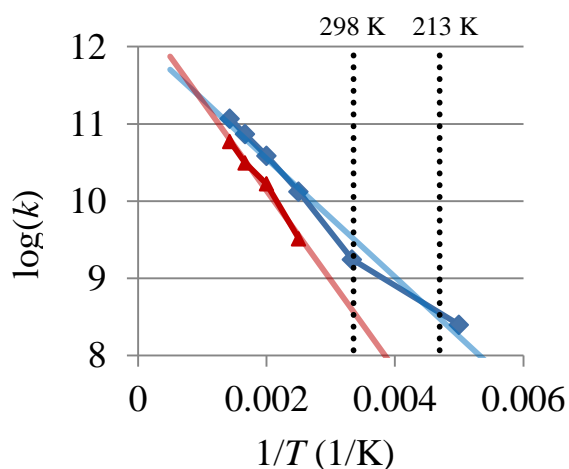


図3 回転運動のアレニウスプロット
それぞれの線は
青：歳差運動、赤：自転運動、
薄い色の直線：回帰直線
を表している。

[1] P. R. Ashton, *et al*, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11932.

[2] M. Yamaki, S. Nakayama, K. Hoki, H. Kono, and Y. Fujimura, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2009**, *11*, 1662.

[3] H. Isobe, S. Hitosugi, T. Yamasaki and R. Iizuka *Chem. Sci.*, **2013**, *4*, 1293.

[4] S. Hitosugi, R. Iizuka, T. Yamasaki, R. Zhang, Y. Murata, and H. Isobe *Org. Lett.*, **2013**, *15*, 3199.

[5] K. Ohno and S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, *384*, 277; *J. Phys. Chem. A*, **2006**, *110*, 8933.