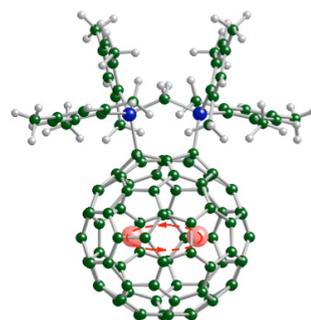


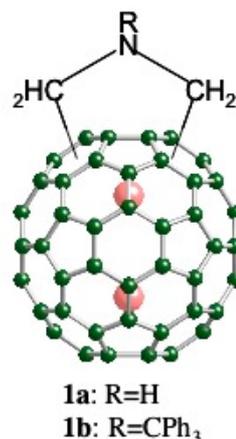
2P078 化学修飾された金属内包フラーレンの内包金属の運動

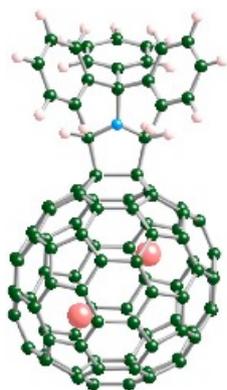
(総研大¹・分子研²) ○溝呂木 直美¹・小林 郁²・永瀬 茂^{1,2}

【序】 $\text{La}_2@C_{80}$ や $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$ などの C_{80} (I_h) ケージに内包された金属は、ケージ内部で高速に回転していることが理論計算と実験により明らかにされている。これは他の金属内包フラーレンにみられない特異な性質である。 C_{80} (I_h) の四重縮退した HOMO には電子が 2 個しか入っていないため、 La_2 および Sc_3N から 6 電子を受けとることにより閉殻構造となる。 C_{80}^{6-} 内部の静電ポテンシャルには極小点がみられないことから、正電荷を帯びた La_2 や Sc_3N はケージ内部の特定の位置にトラップされることなく、3 次元的に回転運動する。この運動を自由に制御することは、金属内包フラーレンを新しい機能性分子として利用するために重要である。これまでに、 $\text{La}_2@C_{80}$ に電子供与性の高いケイ素化合物を化学修飾することで、内部の La_2 の運動を 2 次元方向に制御できることが理論計算から報告されており、分子スイッチやデバイスへの応用が期待されている[1]。そこで、 $\text{La}_2@C_{80}$ と $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$ に化学修飾をほどこし、付加位置によって内包金属の運動がどのように制御されるかを検討した。



【結果と考察】 はじめに $\text{La}_2@C_{80}(\text{CH}_2)_2\text{NH}$ (**1a**) をモデルとして検討した。 $(\text{CH}_2)_2\text{NH}$ を C_{80} の 5,6 位 (五員環と六員環が共有する結合) と 6,6 位 (六員環と六員環が共有する結合) に付加させ、 $[C_{80}(\text{CH}_2)_2\text{NH}]^{6-}$ の静電ポテンシャルを解析した。5,6 位付加の静電ポテンシャルは比較的フラットであり、明らかな極小点はみられなかった。しかし、6,6 位付加では、5,6 位付加よりもゆるやかなポテンシャル面の中に極小点が 1 つみられ、 La_2 の回転が制限されることが予想される。この傾向は $C_{80}(\text{CH}_2)_2\text{NCPH}_3$ の場合も同様であった。次に、1 つの La を極小値に置き、他方を正電荷どうしの反発をさけるためにできるだけ離れた場所に配置して、6,6- $\text{La}_2@C_{80}(\text{CH}_2)_2\text{NCPH}_3$ (**1b**) の構造最適化を行った。加えて、比較のために La_2 を 90° 内部回転させた **2** についても検討した。その結果、**2** は **1b** より 20.9 kcal/mol も不安定であり、 La_2 の内部回転は困難と考えられる。ごく最近、6,6 位付加の **1b** が合成・単離され、X 線単結晶構造解析が報告された[2]。X 線構造の 2 個の La 位置は、静電ポテンシャルから予想された位置と一致しており、実験からも La_2 の回転が制御されていることが明らかになった。



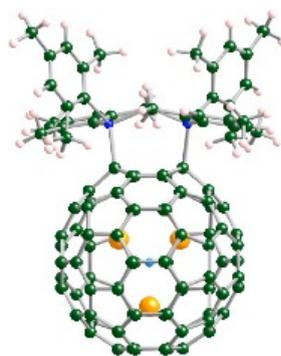


1b

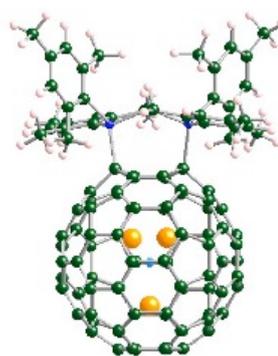


2

ケイ素化合物はフラーレンに付加する場合 1,2 位よりも 1,4 位を好む傾向がある。Sc₃N@C₈₀ のジシラン付加体 Sc₃N@C₈₀(Mes₂Si)₂CH₂ (**3a**, C₂ 対称) においても、1,4 位付加の異性体が合成・単離され、構造決定されている[3]。X 線単結晶構造解析からは、**3a** に示す Sc₃N の配置しか確認されなかった。そこで **3a** の構造最適化を行ったところ、ケイ素基から Sc₃N@C₈₀ へ約 1.2 電子が移動していることが確認された。これは La₂@C₈₀ のケイ素基付加体と同様であり、内部の Sc₃N の回転に影響を与えていることが推測される。Sc₃N を C₂ 軸まわりに 90°回転させた構造 (**3b**) についても検討したところ、**3a** との相対エネルギーは 13.4 kcal/mol 程度であり、室温での C₂ 軸のまわりの回転の可能性を示唆している。回転障壁についての解析を行い、Sc₃N@C₈₀ へのケイ素基付加による内包金属の回転制御についても報告する。



3a



3b

[1] K. Kobayashi et al., *Chem. Phys. Lett.* **374**, 562 (2003).

[2] M. Yamada et al., The 29th Fullerene-Nanotubes General Symposium 94 (2005).

[3] Y. Iiduka et al., The 29th Fullerene-Nanotubes General Symposium 159 (2005).