

希ガス-シクロアルカン van der Waals 錯体の構造の量子化学計算  
(城西大理) ○宮川 肅, 紺野 東一, 尾崎 裕

Quantum Chemical Calculations on the Structures of Rare Gas Cycloalkane  
van der Waals Complexes

(Josai University) ○Kiyoshi Miyagawa, Toichi Konno, Yasushi Ozaki

【序】

我々は昨年、希ガス(Rg=Ne, Ar, Kr)-シクロブタン(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)の構造とエネルギーの関係を量子化学計算、MP2/aug-cc-pvdzにより調べ、4個のC原子が平面内にないために、最安定構造において、希ガスはシクロブタンの平面の中心上ではなく少し偏った位置に存在する double minimum のポテンシャルとなること、および、シクロブタンの puckering 運動の障壁が、希ガスを付加することで変化することを報告した。<sup>1)</sup>しかし、MP2/aug-cc-pvdz の計算では puckering の障壁は 917 cm<sup>-1</sup>となり、実験値、510 cm<sup>-1</sup>よりもかなり高

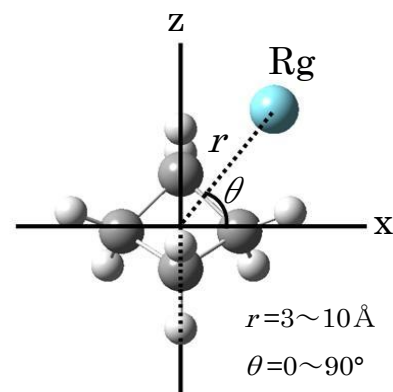


図1 Rg-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>の構造

い。<sup>2)</sup>そこで、本研究ではより精度の高い計算方法 CCSD(T)と基底系 aug-cc-pvdz を用いて同様の計算を行って比較した。また希ガスとシクロペンタン(C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)の van der Waals 錯体 Rg-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub> についても計算を行い構造を比較した。

【最安定構造の計算結果と比較】

図1の構造を使い、計算方法 CCSD(T)/aug-cc-pvdz を用いて Counterpoise 補正を加え Rg-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> の構造最適化とエネルギー計算を行い最安定構造を探した。 $\theta=90^\circ$  を中心として対称になっており、 $\theta=67^\circ$ 、反対側  $\theta=113^\circ$  に最安定構造が存在し、double minimum のポテンシャルであることが確認された。計算方法 CCSD(T)/aug-cc-pvdz の Rg-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>

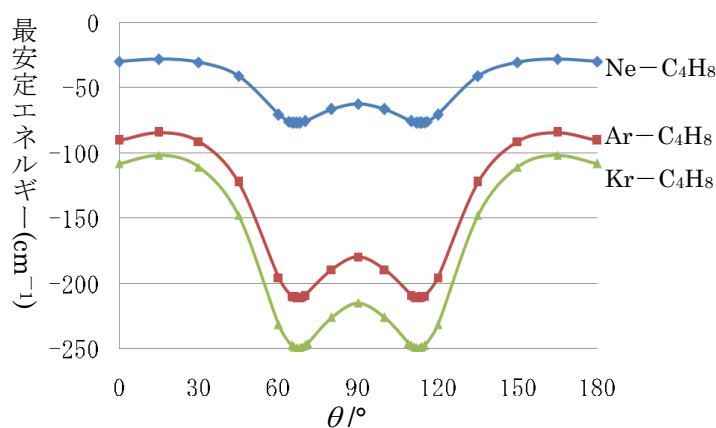


図2 Rg-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>各角度における最安定エネルギー

のそれぞれの角度における最安定エネルギーをグラフ1に示す。各 Rg-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> の最安定構造の分子間距離  $r$  は Ne-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> では 3.81 Å, Ar-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> では 4.06 Å, Kr-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> では 4.20 Å となり、希ガス原子が大きくなると分子間距離は長くなった。各 Rg-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> の最安定構造でのエネルギー  $E$  は Ne-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> では -77 cm<sup>-1</sup>, Ar-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> では -211 cm<sup>-1</sup>, Kr-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> では -249 cm<sup>-1</sup> となり、希ガス原子が大きくなると Rg-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> のエネルギー  $E$  ( $-E$  が Rg-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> の結合エネルギー) は低くなった。Rg-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> の  $\theta$  に対するポテンシャルは double minimum であることから、各 Rg-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> の最安定構造  $\theta=67^\circ$ 、 $113^\circ$  のエネルギーと  $\theta=90^\circ$  の峠の位置のエネルギー差を求めると、Ne-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> では 15 cm<sup>-1</sup>, Ar-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> では 32 cm<sup>-1</sup>, Kr-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> では 34 cm<sup>-1</sup> となり、double minimum

の峠は希ガス原子が大きくなると高くなった。昨年の MP2/ aug-cc-pvdz の計算結果と比較すると  $\theta$  は約  $2^\circ$  大きくなった。MP2 より CCSD(T)が分子間距離  $r$  は Ne の場合長くなり、Ar、Kr では短くなり、エネルギー  $E$  は Ne の場合低くなり、Ar、Kr では高くなった。一方 double minimum の峠の高さは全ての希ガス原子で MP2 より CCSD(T)が低くなった。

### 【錯体形成と puckering 運動】

シクロブタンの puckering の障壁は、昨年の MP2/ aug-cc-pvdz での  $917 \text{ cm}^{-1}$  と比べて今回の CCSD(T)/ aug-cc-pvdz では  $769 \text{ cm}^{-1}$  となり実測値  $510 \text{ cm}^{-1}$  に近づいた(図 3)。この安定構造と峠の平面構造に希ガスが付加するとそれぞれ安定して障壁の高さが変わる。今回の Ar-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> の計算結果を図 3 に示した。ここでは障壁の変化を示すために C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> と Ar-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> それぞれの最安定エネルギーを  $0 \text{ cm}^{-1}$  として一致させて比較した。なお、希ガス-

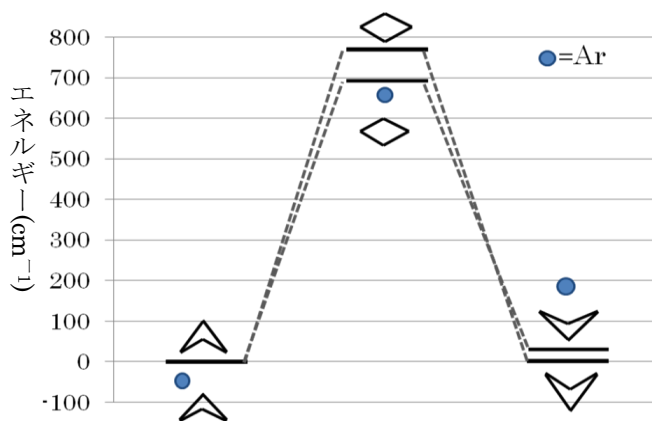


図 3 C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> と Ar-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> の構造

シクロブタンで puckering が起きると、図 3 の右上上の構造となるが、最終的には希ガスもシクロブタンの形に合わせて x 軸の上方から y 軸の上方に動き、左端の構造を  $90^\circ$  回転させた最初と同じ安定構造に戻る。このエネルギー差は double minimum の障壁のエネルギーであり Ar-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> の場合  $32 \text{ cm}^{-1}$  であり、全体の障壁と比べると 1 桁以上小さい。このように、希ガスをつけることによって puckering 運動をコントロールできるかどうかを調べるため、シクロブタンのみ

表 1 パッカリング振動のバリア

	バリアの高さ/cm <sup>-1</sup>
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	769
Ne-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	734
Ar-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	694
Kr-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	686

の puckering 運動のエネルギー障壁と、希ガスを付けた場合の puckering 運動のエネルギー障壁を計算した結果、障壁は表 1 のように求められた。計算結果から Ne では  $35 \text{ cm}^{-1}$ 、Ar では  $75 \text{ cm}^{-1}$ 、Kr では  $83 \text{ cm}^{-1}$  エネルギー障壁が低くなった。このことから例えば、 $200 \text{ cm}^{-1}$  以下のエネルギー障壁持つシクロアルカンがあれば希ガスをつけることで障壁は約半分になる。

### 【シクロペンタン-希ガス van der Waals 錯体】

同様のパッカリングと希ガスとの相互作用はシクロペンタンでも考えられる。シクロペンタンの構造を計算方法 MP2、CCSD、基底系 6-311G(d,p)、6-311+G(d,p)、aug-cc-pvdz など最適化すると、どの計算方法と基底系の組み合わせでも、五員環を形成する炭素原子のうち 4 個はほぼ平面上にあり、1 個だけ大きく平面から離れた構造であった。4 個の 1 個は残り 3 個の形成する平面から  $0.19 \text{ \AA}$  離れているだけであり、5 個目の原子は約  $0.67 \text{ \AA}$  離れていた。4 個を平面と考えるとシクロペンタンの構造は基本的にシクロブタンと同じ構造であり、パッカリング運動が付加した希ガスの影響を受けることになる。シクロペンタン-希ガス錯体の計算結果は討論会で報告する。

### 【文献】

- 1) 宮川等 第 6 回分子科学討論会 2012 東京 3P-072 2) T. Egawa et al., J. Chem. Phys. **86**, 6018 (1987).