

2 B13

金属内包フラーレンの成長機構モデル

(首都大・都市教養) 阿知波洋次

1. はじめに

金属原子を単数あるいは複数個フラーレンケージ内に内包したフラーレンは、金属内包フラーレンと呼ばれ、その分子構造上の特異性から、興味ある分子特性が報告されている。一方、過去10年間において、単離、同定された金属内包フラーレンの種類は、格段に増大し、金属内包フラーレンの系統的な分子特性や成長機構の議論が可能になってきている。これまで報告されている、安定な金属内包フラーレンの特徴は、次のようになっている。1) 内包される金属原子の種類はII族、III族およびランタノイド系列の原子が中心である。2) 生成収量の高いフラーレンケージ構造のサイズは、 C_{82} であり、異性体数は4種類ある。ついで、 I_hC_{80} ケージで収量が多い。3) 内包される原子の種類や数はフラーレンケージの構造に強く依存する。4) 空の安定フラーレンとしてきわめて収量の多い I_hC_{60} や $D_{5h}C_{70}$ のケージに金属原子は内包されない。5) 空の安定高次フラーレンの構造は、一般的に金属内包フラーレンの構造とは異なる。こうした特徴を理解するために、本研究では、これまで単離され、そのケージ構造が明らかになっている金属内包フラーレンのネットワーク構造を詳細に検討することにより、金属内包フラーレン成長モデルを考察した。

2. これまでのフラーレン成長モデル

フラーレンの大量合成法が発見されて以来、その成長機構は多くの関心を呼んでいるが、いまだその成長シナリオは解明されていない。成長モデルを大別すると次の2種に分類される。1) **Pentagon Road**, 2) **Fullerene Road** の2種である。1) のモデルでは、成長過程において、**IPR (Isolated Pentagon Road)** を満足させながら、オープンケージ構造由来のダングリングボンドの存在を出来るだけ早く解消することが、成長のドライビングフォースになっており、 C_{60} や C_{70} の効率よい生成はうまく説明されている。一方、2) の成長モデルは、クラスタービーム法を中心に研究されている中間体構造の解釈をうまく説明するモデルである一方で、小型フラーレンケージ生成後、炭素を吸収しながらサイズ増大をしながら、さらに安定構造発生のための異性化反応が必要になる。このモデルでは C_{60} や C_{70} の選択的生成の説明は困難である。本研究における成長モデルは **Pentagon Road** モデルにベースをおいている。

3. Phenalenyl-center Maximum Pentagon Road Model (P-center MPR)

これまで単離され、そのケージ構造が報告されている金属内包フラーレンを表1に示す。10種類を超える単離、同定された金属内包フラーレンの5, 6員環

ネットワークと空のネットワークの詳細を比較すると、興味ある特色が明らかになった。安定フラレン特徴をまとめると次のようになる。 $C_{76}, C_{78}, C_{80}, C_{82}$ フラレンはケージサイズとしては空、金属内包ともに単離、同定されているが、ケージ構造はいずれも両者の間で異なっている。また、金属内包フラレンでその安定ケージ構造が特定されているネットワークには、共通のネットワーク構造の存在が見られる。

図1には、金属内包フラレンのケージ構造に共通に見られるネットワーク構造であるフェナレニル分子とヒュッケル近似でのHOMOを示す。フェナレニル分子は奇数電子であり、非芳香族分子であることから、アニオンあるいは、カチオンで安定化することが知られている。図2には、表1の安定金属内包フラレンネットワークに共通に見られるフェナレニル骨格を中心とする5, 6員環構造を示す。表1中のP-center active siteの数は、それぞれのフラレン構造の中にある図2の構造ユニットの数を示している。

単離された安定金属内包フラレンが必ず図2の骨格を有することから、P-centerMPRモデルでは、フェナレニル骨格の生成がII族、III族金属原子の共存下で最初に誘起され、IPRに支配されながら5員環を最大に導入するネットワーク化(Maximum Pentagon Road)が進行するとした。この仮定のもとで、フェナレニル骨格は複数の電子を受容し、安定化することが予想され、電子供与性の強いII族やIII族の金属原子内包化の選択性も合理的に理解ができる。また、IPRを満たしつつ、5員環を最大に入れるMPRでは、 I_hC_{80} や $C_{2v}C_{82}$ ケージが選択的に生成する実験事実が合理的に説明される。

Numbers of a P-center Active site and Metallofullerenes			
Size	Sym.	Active site	Metallofullerenes
66	$C_{2v}(\text{NonIPR})$		$Sc_2@C_{66}$
68	$D_3(\text{NonIPR})$	8	$Sc_3N@C_{68}$
72	$C_{2v}(\text{NonIPR})$	8	$La_2@C_{72}$
74	D_{3h}	2	$Ca@C_{74}, La@C_{74}$
76	T_d	4	$Lu_2@C_{76}, Ca@C_{76}$
78	$D_{3h}(5)$	6	$La_2@C_{78}, Ca@C_{78}$
80	$I_h(7)$	20	$La_2@C_{80}, Sc_3N@C_{80}$
82	$C_{2v}(9)$	8	$Ca@C_{82}, La@C_{82}$
	$C_s(6)$	6	$Er_2@C_{82}$
	$C_{3v}(8)$	10	$Y_2@C_{82}$
	$C_2(5)$	4	$Ca@C_{82}$
	$C_{3v}(7)$	2	
	$C_s(4)$	2	
84	$D_{2d}(23)$		$Sc_2C_2@C_{84}$

Table 1 単離された金属内包フラレンの構造と具体例

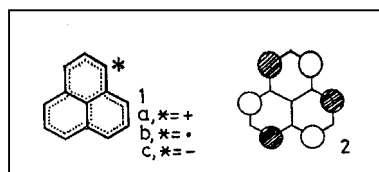


Fig.1 フェナレニル分子の構造と電子状態

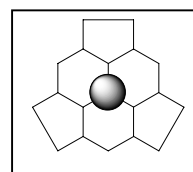


Fig.2 P センターMPR モデルにおける5, 6員環ネットワークの最小ユニット

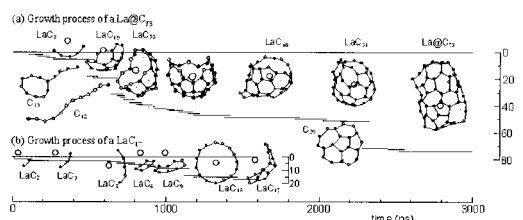


Fig.3 丸山らによる金属内包フラレンネットワーク形成のMDシミュレーション。本成長モデルでは炭素クラスター集合体の中で、金属原子が付着したP-センターネットワーク形成が進行する。