

4C16

超分子 $C_{60}(\gamma-CyD)_2^-$ モノアニオンの分子・電子構造と還元反応

(阪市大院理¹・阪大院理²・理研³・近畿大理工⁴) ○森展之¹, 福井晃三², 中澤重頭³, 武隈真一⁴, 武隈秀子⁴, 吉田善一⁴, 豊田和男¹, 佐藤和信¹, 塩見大輔¹, 工位武治¹

【序】 C_{60} を γ -シクロデキストリン (以下、 γ -CyD) で上下に包接した水溶性超分子 $C_{60}(\gamma-CyD)_2$ は電子移動の触媒として機能し、還元状態下で窒素雰囲気での光照射による窒素固定^[1]や結合解裂^[2]など、様々な新機能発現で注目されている。本研究では高圧下で NH_3 ガスをドープした $C_{60}(\gamma-CyD)_2 \cdot 24H_2O$ 粉末結晶の X-band ESR による観測を行い、アンモニアからの電子移動による $C_{60}(\gamma-CyD)_2^-$ モノアニオンの生成を確認し、理論計算の結果と併せて分子構造と電子状態を明らかにした。

【実験】 NH_3 ガスドープのため、 $C_{60}(\gamma-CyD)_2 \cdot 24H_2O$ 粉末結晶を 3×10^5 Pa の圧力下に 298 K で 1 日おいた。 NH_3 ガスドープにより結晶は紫から黒へと変色した。X-band ESR の観測は Bruker 社製 ESP300 分光器を用いてアルゴンガス置換下 298K で行った。スペクトルシミュレーションは MATLAB6.5 用シミュレーションソフトウェア EasySpin^[3]を用いて行い、線幅及び g 値は Simplex 法を用いて最適化した。MOZYME 法による構造最適化は WinMOPAC V2.0 を、ONIOM 法による構造最適化及び g -テンソル計算には Gaussian 03 (Revision B.05)を用いた。

【結果と考察】Jahn-Teller 理論では C_{60} がモノアニオン化されると、3重縮退した t_{1u} -LUMO に 1 電子付与される結果、5回, 3回, または 2回軸方向の振動モードとのカップリングにより、 D_{5d} , D_{3d} , または D_{2h} 対称へと変形する^[4]。その際、結晶場の影響を受けることが実験的に確かめられている^[5]。今回の系でも電子移動により包接空間内で C_{60} 分子はいずれかの軸方向へと Jahn-Teller 変形すると予測される。 $C_{60}(\gamma-CyD)_2 \cdot 24H_2O$ 結晶の X 線結晶構造は解析中であるため、半経験的分子軌道法である MOZYME 法 (ハミルトニアン: AM1) より得られた $C_{60}(\gamma-CyD)_2 \cdot 16H_2O$ の最適化構造と LUMO を図 1 に示す。水分子は全て赤道部分に集中し、 γ -CyD の水酸基と水素結合している。このため NH_3 分子は同じく赤道部分に配位すると考えられる。LUMO は赤道部分に偏りのある 2回対称を持つ軌道となり、1 電子移動による 2回軸方向への安定化を示唆した。

図 2 に観測された $C_{60}(\gamma-CyD)_2 \cdot 24H_2O$ 粉末結晶の X-band ESR とシミュレーションスペクトルを示す。 $C_{60}(\gamma-CyD)_2^-$ モノアニオンの g 値は $g_{xx} = 2.0004$, $g_{yy} = 2.0006$, $g_{zz} = 2.0019$, $g_{ave} = 2.0010$ であり、 C_{60} 分子が γ -CyD のキャビティー内で Jahn-Teller 変形し、軸対称性にわずかな破れが生じることを明らかにした。

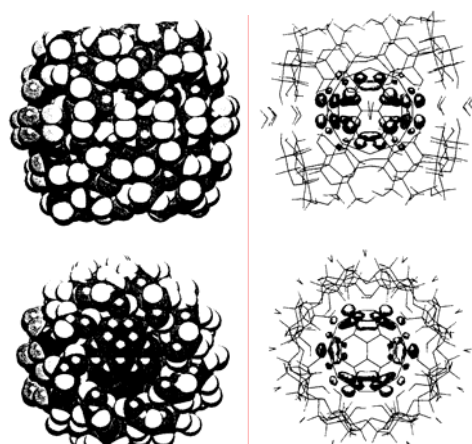


図 1. MOZYME 法 (ハミルトニアン: AM1) で予測された $C_{60}(\gamma-CyD)_2 \cdot 16H_2O$ の最安定構造 (左) と LUMO (右)。

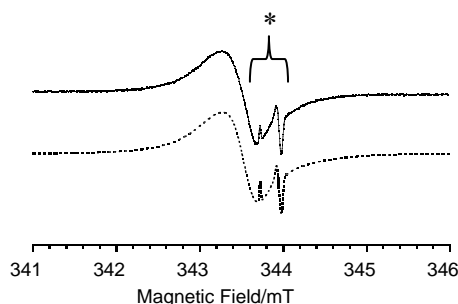


図 2. $C_{60}(\gamma-CyD)_2^-$ モノアニオンの 298 K での X-band ESR スペクトル。点線はシミュレーションスペクトル。*はモノアニオンによる吸収。マイクロ波周波数 9.63068 GHz, マイクロ波パワー 0.2 μ W。

$C_{60}(\gamma\text{-CyD})_2^-$ モノアニオンの分子構造を詳細に議論するため、Two-layer ONIOM 法により C_{60}^- ケージと $\gamma\text{-CyD}$ との間に働く静電相互作用及びファンデルワールス相互作用を考慮に入れた DFT 計算を行い、 C_{60} の各軸方向への変形を比較した。 C_{60}^- モノアニオン部位に UB3LYP/6-31G* を適用し、上下の CyD が及ぼす力場の評価には Universal Force Field を用いた。結果を図 3 に示す。超分子全体が D_2 対称を持つ構造が最安定となった。この結果から、 $\gamma\text{-CyD}$ による上下の包接によって生じる包接空間内の力場によって、競争的に働く振動モードのうち特に C_{60} の 2 回軸方向への振動モードが安定化されることがわかる。この構造から計算した **g**-tensor の値は $g_{XX} = 1.9951$, $g_{YY} = 1.9952$, $g_{ZZ} = 2.0010$, $g_{ave} = 1.9971$ となり、実験結果と同程度の軸対称からのずれ ($g_{XX} - g_{YY} \approx 0.0001$) を再現、観測された軸対称性の破れを裏付けた。

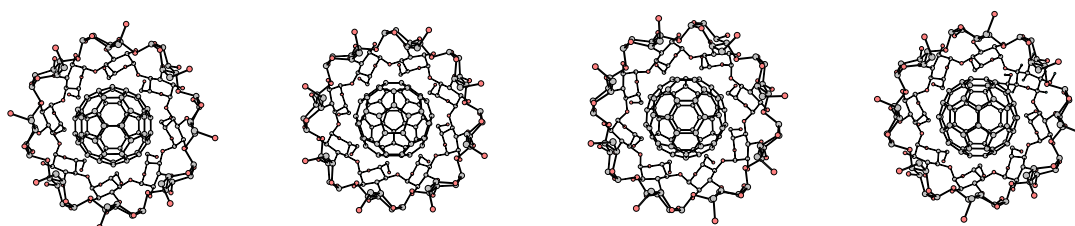


図 3. Two-layer ONIOM 法 (UB3LYP/6-31G*:UFF) で計算した $C_{60}(\gamma\text{-CyD})_2^-$ モノアニオンの分子構造。左から C_{60} の 2 回軸、5 回軸、6 回軸、2 回軸方向の Jahn-Teller 変形を仮定し構造最適化を行った。超分子全体がそれぞれ D_2 , C_2 , C_2 , C_2 対称を持つ。水素原子は省略した。

D_2 対称を持つ最安定構造から得られたスピン密度分布を図 4 に示す。MOZYME 法 (ハミルトニアン: AM1) で予測された LUMO の形状ともよく一致している。スピン密度は超分子の赤道部分に集中し、電子移動を赤道部位で行っていることがわかった。

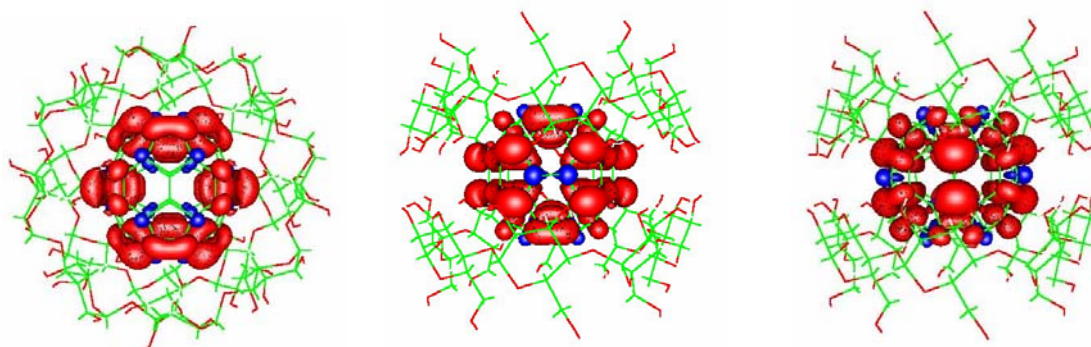


図 4. Two-layer ONIOM 法 (UB3LYP/6-31G*:UFF) で計算した D_2 対称を持つ $C_{60}(\gamma\text{-CyD})_2^-$ モノアニオンのスピン密度分布。左から Top view, Side view 1, Side view 2。

【参考文献】 [1] . Y. Nishibayashi, M. Saito, S. Uemura, S. Takekuma, H. Takekuma, Z. Yoshida, *Nature* **428**, 279-280 (2004). [2] Takekuma, H. Takekuma, Z. Yoshida, *Chem. Commun.* **12**, 1628-1630 (2005). [3] Stefan Stoll, *Ph.D. thesis*, ETH Zürich (2003). [4] C. C. Chaney, M. C. M. O'Brien, *The Jahn-Teller Effect in C_{60} and Other Icosahedral Complexes*, Princeton University Press: Princeton, New Jersey (1997). [5] H. Kondo, T. Momose and T. Shida, *Chem. Phys. Lett.*, **237**, 111-114 (1995).