

M@C₇₄(M=Ca, Yb)の金属移動反応経路に関する理論研究

(首都大院・理工) 宇賀神哲、橋本健朗

【目的】

金属内包フラレン類は、X線解析、NMR、IR/Raman分光法などによりこれまで盛んにその構造、電子状態が研究されてきた。一方、フラレンケージ内での金属移動反応については、未だ実験、理論の両面で情報が乏しい。本研究では、¹³CNMRスペクトルの温度依存性からC₇₄²⁻ケージ内におけるCa²⁺、Yb²⁺の移動が最近確認されたM@C₇₄(M=Ca, Yb)について、ポテンシャル曲面や移動反応経路などに関する詳細な情報を理論計算により得ることを目的とした。

【方法】

図1にC₇₄²⁻ケージの構造を示した。紙面をσ_h対称面とし、中央の炭素をC₃軸が貫いている。C₃軸に垂直なC₂軸が3本あり、各C₂軸を含む紙面に垂直な面はσ_v対称面となっている。全体としてD_{3h}対称性をもつC₇₄²⁻ケージを最安定構造に固定し、M²⁺の座標のみを中心を原点とする円柱座標系で移動させながらエネルギーを計算し、ポテンシャルエネルギー曲面(PES)を作成した。計算方法はRHF法、基底関数はCに3-21G、CaにLanL2DZ、YbにCEP4Gを用いた。また、最安定点やエネルギー障壁の位置に金属が存在する構造についてはケージも含めた最適化、振動解析を行った。

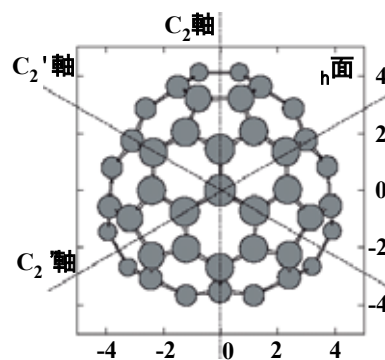
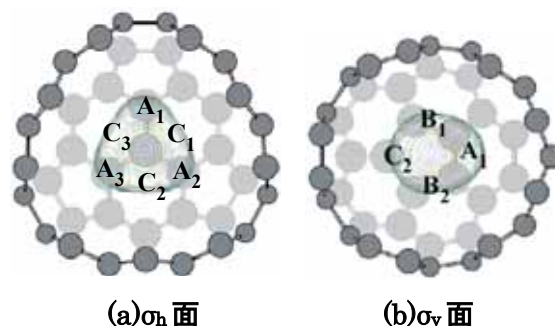


図1. C₇₄²⁻の構造
(軸の単位は)

【結果と考察】

図2にCa@C₇₄における最安定点からエネルギー差が15kcal/molまでの領域を(a)σ_h対称面、(b)σ_v対称面について示す。描画領域の半径は約1.5で、約4のケージ半径よりずっと小さい。Ca²⁺はケージ中心付近、体積にしてケージの約5%程度の狭い空間領域に閉じ込められている。内包金属がYb²⁺の時の最安定点とのエネルギー差が15kcal/molまでの領域は中心を含まない球核のような形になっていて、その外半径は約1.8

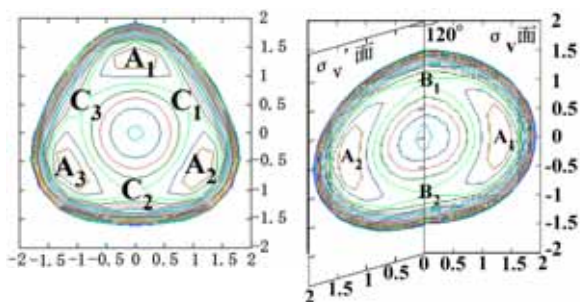


(a)σ_h面 (b)σ_v面
図2. C₇₄²⁻ケージとポテンシャルエネルギー0-15kcal/molの領域

、内半径は約0.9で、体積にして約8%である。また、ケージと金属の距離はCa²⁺よりYb²⁺の方が約0.2短いことが判った。その違いはCa²⁺とYb²⁺のイオン半径の差によく一致しており、この金属内包フラレンはM²⁺@C₇₄²⁻という電子状態をとることで説明できた。

図3にCa@C₇₄の金属移動に関するPESの等高線図を示す。(a)にはCa@C₇₄のσ_h対称面、(b)には2つのσ_v対称面の図を接続して描いている。σ_h対称面内のC₂軸上に3つの等価な最安定点がある。

あり、 A_1 - A_3 で示している。この最安定点は σ_v 対称面内にも位置している。動径方向、特に中心からケージに向かう方向に PES は急激に切り立っている。最安定点での Ca^{2+} に関する 3 つの振動モードの中では、 σ_v 対称面内で振動するモードの振動数が一番小さく、 58.4cm^{-1} であった。 B_1, B_2 は、 σ_v 対称面内を Ca^{2+} が移動する場合のエネルギー障壁の位置を示し、 C_3 軸上にある。これらは A_1 - A_3 の方向へエネルギーが下がる三差路で、エネルギーは A_1 - A_3 より 7.0 kcal/mol 高かった。一方、 C_1 - C_3 は、 σ_h 対称面内を Ca^{2+} が移動する場合のエネルギー障壁の位置を示し、 C_2 軸上、 σ_h 対称面内にある。これらは A と B の方向にエネルギーの下がる 2 次の鞍点で、エネルギーは A_1 - A_3 より 6.6 kcal/mol 高かった。表 1 に $Ca@C_{74}$ と $Yb@C_{74}$ の計算結果、および活性化エネルギーの実験値をま



(a) $Ca@C_{74}(\sigma_h$ 面) (b) $Ca@C_{74}(\sigma_v$ 面と σ_v' 面)

図 3.ポテンシャル曲面の等高線図

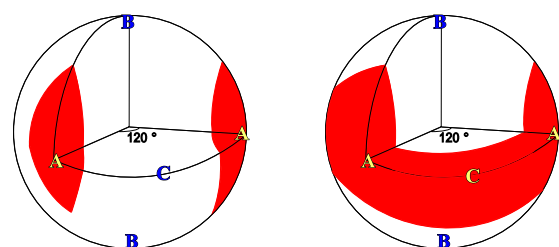
(軸の単位は \AA 、等高線の間隔は 2kcal/mol 最安定点 A_1 - A_3 を 0kcal/mol とする)

表 1. $Ca@C_{74}$ と $Yb@C_{74}$ における A 点と各点とのエネルギー差(単位は kcal/mol)

	B 点	C 点	中心	活性化エネルギー (実験値)
$Ca@C_{74}$	7.0	6.6	14.3	7.4
$Yb@C_{74}$	12.5	12.8	37.8	10.7

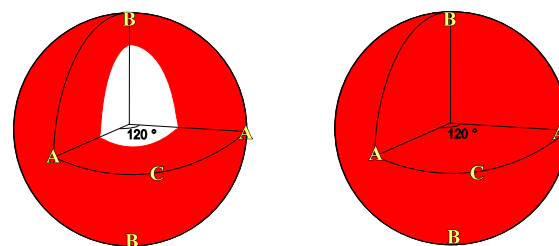
とめた。 $Yb@C_{74}$ の PES の形は図 3 と非常によく似ているが、エネルギー障壁の高さが約 2 倍近く高かった。また、最安定点での Yb^{2+} に関する 3 つ振動モードも Ca^{2+} のものとよく似ていて、 σ_v 対称面内で振動するモードの振動数が一番小さく、 38.1cm^{-1} であった。活性化エネルギーは、 Ca^{2+} が 6.6kcal/mol 、 Yb^{2+} が 12.5kcal/mol と計算され、実験とよく一致した。これらのことから従来は Ca^{2+} や Yb^{2+} は最安定位置の間を σ_h 対称面内で移動している経路のみが考えられていたが、 Ca^{2+} では C_3 軸上を通る経路でもポテンシャル障壁の高さは 0.3kcal/mol しか変わらず、 Yb^{2+} では C_3 軸上を通る経路の方が 0.3kcal/mol 低いという新しい知見を与えている。

図 4 に Ca^{2+} が持つエネルギーに対する移動可能な領域のモデル図を示した。 $Ca^{2+}(Yb^{2+})$ は、 $6.6(12.8)\text{kcal/mol}$ のエネルギーを得ると最安定位置の間を σ_h 対称面内で移動する経路が開き((a)、C 点)、そこから $0.4(-0.3)\text{kcal/mol}$ だけ大きいエネルギーを得れば C_3 軸上を通る経路が開く(B 点)。さらにエネルギーが上がると中心を包む球殻領域を運動できるようになり(c)、約 $15(40)\text{kcal/mol}$ を超えると中心を含む領域全体を運動できると予想される(d)。



(a) $KE < 6.6$

(b) $6.6 < KE < 7.0$



(c) $7.0 < KE < 15.0$

(d) $KE > 15.0$

図 4. Ca^{2+} の移動可能な領域のモデル図 (kcal/mol) (KE は Ca^{2+} の運動エネルギー)