錯体モデルを用いたアルカリ金属－黒鉛層間化合物の密度汎関数法による解析

A density functional theory study of the alkali metal graphite intercalation compounds using model complexes

大嶋正人^{*✧}, 武田 馨^{*}, 岡部裕介^{*}, 松本里香^{**}

Masato Oshima^{*✧}, Kaoru Takeda^{*}, Yusuke Okabe^{*}, and Rika Matsumoto^{**}

To analyze the electronic state of alkaline metal-graphite intercalation compounds (AM-GIC), model complexes where two aromatic molecules coordinate to an alkaline metal center (Li, K, Rb, and Cs) were employed, and their geometry optimization, population analysis, and donor-accepter interaction analysis were performed using the density functional theory (DFT) with B3LYP level and Natural Bond Orbital (NBO). The distance of two aromatic ligands of each model complexes showed good agreement with the corresponding identity period of stage 1 AM-GIC. The electronic charges on alkali metal of model complexes and stabilization energies by electron donation from aromatic ligand to alkali metal were calculated by the population analysis.

The theoretical study of the mechanism of ethylene origomerization that proceeds inside the graphite layers was also carried out at DFT with B3LYP level. The Cs-C bond formation through the combination of two cationic Cs^+ ($\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CH}_2$) while accepting electrons from graphite layers is proposed as the initiation reaction of the origomerization. Additionally, we found that the carbon chain elongation reaction holds promise to proceed smoothly with a free energy of activation ($\Delta G^\ddagger$) 16.29 [kcal/mol] under the presence of the chemical species having Cs-C bond.

KEYWORDS : Graphite, Intercalation, Computational chemistry, Reaction mechanism, Alkali metal

1. はじめに

黒鉛層間にはさまざまな化学種（インターカレート）が挿入し、数多くの黒鉛層間化合物（Graphite Intercalation Compound : GIC）が報告されており、それらの性質について詳細な研究が行われている¹⁾。しかし、その層間で進行する化学反応はエチレンやスチレンなどの不飽和炭化水素の重合反応²⁾⁻⁸⁾やベンゼンの二量化^{6),9)}に限られており、またそれらの反応機構についての報告例はほとんどない。これらの報告のうち、高橋らによるセシウム－黒鉛層間化合物（Cs-GIC）にエチレンを導入した三元系層間化合物では、層間内部でエチレンのオリゴメリ化が進行し²⁾⁻⁶⁾、最大C₂₀程度の炭化水素が生成していることが熱分析により確認されている¹⁰⁾。われわれは、一般にアルカリ金属もしくはアルカリ金属のイオンとエチレンの接触のみではエチレンオリゴマーは得られないことから、この反応は黒鉛層間の微小な、いわゆるナノスペースでのみ進行する特異的な反応であることに着目した。黒鉛層とインターカレートとの間では電子の授受が可能であり、黒鉛層が層間の反応に対して都合よく電子を収容したり、供給するバ

ッファとして機能し、特異的な反応が進行するものと考えた。本研究ではこの着想に基づき、芳香族分子を配位子とするアルカリ金属の錯体モデルを使ってアルカリ金属－黒鉛層間化合物（AM-GIC）の電子状態の解析を密度汎関数法により行った。また、エチレンのオリゴメリ化反応についても解析を行い、若干の知見を得たので報告する。

2. 計算方法

2.1 計算プログラム

計算はプログラムパッケージとしてGaussian03, Rev D.02¹¹⁾を用い、反応基質、生成物、中間体および遷移状態の構造最適化、振動、エネルギー、および電子密度計算は当該プログラムパッケージに含まれる密度汎関数法¹²⁾を利用し、B3LYP^{13),14)}レベルで行った。構造最適化計算は力の定数のマトリックス（Hessian Matrices）を逐次更新しながら行い、原子間に働く力が最小となり、生成物および中間体では虚数振動が0に、遷移状態では虚数振動が1つになる構造を収束とした。基底関数は炭素および水素には3-21 Gを用い、Li, K, Rb, CsにはLANL2DZ¹⁵⁾にdiffuse関

✧ Corresponding Author, E-mail: oshima@nano.t-kougei.ac.jp

* 東京工芸大学工学部ナノ化学科：〒243-0297 神奈川県厚木市飯山1583

* Department of Nanochemistry, Faculty of Engineering, Tokyo Polytechnic University : 1583 Iiyama, Atsugi, Kanagawa 243-0297, Japan

** 東京工芸大学工学部基礎教育研究センター：〒243-0297 神奈川県厚木市飯山1583

** General Education and Research Center, Faculty of Engineering, Tokyo Polytechnic University : 1583 Iiyama, Atsugi, Kanagawa 243-0297, Japan

(平成20年2月4日受理, 平成20年4月30日採択)

Fig.1 Model molecules of graphite layer. Negative numerical values indicate the average natural charge of central six carbons that were calculated by Natural Bond Orbital.

Fig.2 Structure of Cs-GIC model complex.

数¹⁶⁾を組み合わせて用いた。電荷はNatural Bond Orbital (NBO 5.G) プログラム^{17), 18)}によって計算されるNatural Chargeを用いた。また、芳香族配位子からアルカリ金属へのDonor-Acceptor相互作用による安定化もNBOによって求めた。

2.2 計算モデル

本研究ではインターカレートしたアルカリ金属近傍の詳しい情報を得ることやオリゴメリ化の反応機構の解析を目的としているので、 $X\alpha$ 法などで用いられている周期境界条件によらず、アルカリ金属を中心にして層間化合物の一部を切り出した構造に相当するモデル錯体分子を設計し、その錯体分子を詳しく解析した。黒鉛層のモデルとして**Fig.1**に示す芳香族分子**1**～**4**を検討し、これらの構造を最適化して用いた。次に、**Fig.2**に示すように、構造最適化した芳香族分子**1**～**4**をアルカリ金属に2分子配位させたモデル錯体分子をデザインし、この錯体分子を密度汎関数法で解析した。

エチレンのオリゴメリ化反応は、①金属-炭素間の結合が形成される開始反応、②炭素鎖が成長する成長反応、③炭素鎖の伸長が止まる停止反応の3つを考慮する必要がある。これらのうち、

Scheme 1 Plausible mechanism of carbon chain elongation reaction.

停止反応は生成したエチレンオリゴマーのために層間が狭隘になって停止すると考えられるので、最初にセシウム-炭素結合が生成する開始反応をこれまで知られているエチレンの重合反応を基にいくつかのモデルを検証した。次に成長反応は**Scheme 1**に示すようにセシウム-炭素結合を有する化学種**(1)**がエチレン分子に**2**のような遷移状態を経て付加反応して炭素鎖の伸長した**3**を生成する経路が考えられるほか、遷移状態**2**の前に**1**にエチレンが配位した中間体**4**がいったん生成する経路が考えられる。本研究ではセシウム-炭素結合を有する最小の化学種としてメチルセシウムを用い、これらの経路を検証した。

3. 結果と考察

3.1 Cs-GIC モデル錯体の評価

炭素層のモデルとなる芳香族分子**1**～**4**の構造最適化を行い、さらに中心部の六員環にあたる炭素上の電荷を計算した。水素原子の電荷はおおむね $+0.22$ であり、同数の炭素原子からなるベンゼン**(1)**の炭素の電荷は平均して -0.22 であった。正電荷を与える水素原子に対して炭素原子が多くなるほど、また水素原子から離れるほど炭素原子の負電荷は減少し、トリフェニレン**(2)**、コロネン**(3)**、サーカムコロネン**(4)**ではそれぞれ -0.033 、 -0.016 、 -0.0023 となった。

次に**1**～**4**を2分子配位子にもつセシウム錯体を設計し、構造最適化を行い、その構造を基にNatural Chargeを計算した。Cs-GICは黒鉛にイオンではなく、金属セシウムを導入して合成することから、モデル錯体全体の電荷は ± 0 として計算した。

ベンゼンを配位子とする $\text{Cs}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2$ **(5)**はさまざまな初期構造からの計算を試みたが、ベンゼンが η^6 で配位する構造は得られず、いずれも**Fig.3 (a)**に示すように分離した。2つの芳香族配位子はおおむね平行であることを想定していたが、**5**のベンゼン配位子は大きく傾いていた。**Table 1**に示すセシウム上の電荷もほぼ0であることから、2つのベンゼン分子とセシウム原子の間には大きな相互作用がないと考え、モデル錯体として不適当と結論付けた。また、本研究の計算条件では巨大な**4**を配位子とするセシウム錯体の構造最適化は収束しなかった。

トリフェニレン**(2)**、コロネン**(3)**を配位子にもつ $\text{Cs}(\eta^6\text{-C}_{18}\text{H}_{12})_2$ **(6)**、 $\text{Cs}(\eta^6\text{-C}_{24}\text{H}_{12})_2$ **(7)**の構造を**Figs.3 (b), (c)**に示す。モデル錯体**6, 7**を配位子が重なる方向から見ると、いずれも2つの配位

Table 1 Structural data and electrical charges of complex **5**, **6**, and **7**.

	Cs- η^6 -C ₆ [Å] ^a	η^6 -C ₆ -Cs- η^6 -C ₆ [°]	Electrical charge on cesium ^b	Average charge on η^6 -carbons ^b
Cs(η^6 -C ₆ H ₆) ₂ (5)	3.897	107.8	-0.018	-0.25
Cs(η^6 -C ₁₈ H ₁₂) ₂ (6)	3.251	173.9	+0.95	-0.075
Cs(η^6 -C ₂₄ H ₁₂) ₂ (7)	3.252	180.0	+0.96	-0.038

^aDistances of cesium to aromatic ligand were calculated between centroid of six membered ring (η^6 -C₆) and cesium atom.

^bElectrical charges were calculated by NBO 5.G.

Table 2 Structural data and electrical charges for M(η^6 -C₂₄H₁₂)₂.

	Interlayer distance of graphite by experiment [Å] ^{1),2)}	Distance between two η^6 -C ₂₄ H ₁₂ ligands [Å]	Electrical charge on metal center
Li(η^6 -C ₂₄ H ₁₂) ₂ (8)	3.706	3.857	+0.88
K(η^6 -C ₂₄ H ₁₂) ₂ (9)	5.350	5.513	+0.94
Rb(η^6 -C ₂₄ H ₁₂) ₂ (10)	5.650	5.997	+0.96
Cs(η^6 -C ₂₄ H ₁₂) ₂ (7)	5.940	6.503	+0.96

Table 3 Population analysis and donor-acceptor interactions for M(η^6 -C₂₄H₁₂)₂.

Model complexes	Population analysis		Total stabilization energy by the donor-acceptor interaction [kcal/mol]		Ionic radius (Atomic radius) (Å)
	Valence	Rydberg	ΔE_{Inner}	ΔE_{Outer}	
Li(η^6 -C ₂₄ H ₁₂) ₂ (8)	0.06352	0.06000	-20.48	-23.13	0.60 (1.52)
K(η^6 -C ₂₄ H ₁₂) ₂ (9)	0.03707	0.02929	-6.59	-16.16	1.33 (2.27)
Rb(η^6 -C ₂₄ H ₁₂) ₂ (10)	0.02199	0.02342	-3.13	-6.77	1.49 (2.47)
Cs(η^6 -C ₂₄ H ₁₂) ₂ (7)	0.01903	0.02050	-2.26	-6.16	1.67 (2.65)

Fig.3 The structure of model complexes **5**, **6**, and **7**.

子は重なっており、実際に観察されている構造と一致した。また、**6**, **7**ではセシウムと芳香族配位子との距離はそれぞれ3.251, 3.252 Åとほぼ同じ値になった。2つの配位子がやや傾いている**6**では計算しにくい、ほぼ平行になっている**7**では配位子間の距離は6.50 Åとなり、この距離がセシウムを挟んでいる黒鉛層間に相当すると考えた。粉末X線法によるCsC₈の繰り返し距離は5.94 Åであり、計算値の6.50 Åは実測値より9%強長くなっているが、ここで用いた計算条件では通常の有機分子でも結合距離は2~5%程度長めに出ること、弱い相互作用の場合はもう少し長

めに出る傾向があることを考慮し、やや大きい誤差ではあるがモデル分子として許容であると考えた。

Table 1に示すように**6**および**7**ではセシウム上の電荷はいずれも+0.95程度となり、黒鉛層間ではアルカリ金属は+1のイオンとして観測されている実験事実と合致した。また、セシウムに配位している炭素上の電荷は**6**, **7**でそれぞれ-0.075, -0.038となった。組成が既知であるCsC₈~CsC₂₄のセシウム上の電荷を+0.95程度と仮定し、-0.95の電荷が8~24個の炭素上に均等に分布すると仮定すると、炭素上の電荷は-0.12~-0.04程度と概算できる。計算で得られた**6**, **7**の炭素上の電荷はいずれもこの範囲に収まり、どちらもモデル分子として適当だと考えたが、実際のエチレンのオリゴメリ化が報告されているCsC₂₄の炭素上の電荷(-0.0396)により近い値である**7**を最も適切なモデル錯体としてさらに解析を進めることとした。

3.2 モデル錯体を利用したAM-GICの解析

コロネン(**3**)を配位子とし、中心金属をリチウム、カリウム、およびルビジウムに変えたモデル錯体Li(η^6 -C₂₄H₁₂)₂ (**8**), K(η^6 -C₂₄H₁₂)₂ (**9**), Rb(η^6 -C₂₄H₁₂)₂ (**10**)の構造最適化を行った。ナトリウムを用いたモデル錯体の計算は結果を比較し得る十分な大きさの基底関数が見つからなかったため、今回の報告からは除いた。

モデル錯体**8**, **9**, **10**の構造最適化計算はいずれも2つのコロネン配位子がほぼ平行になるように収束したので、黒鉛層間距離に相当するコロネン配位子間の距離を読み取り、**Table 2**に示した。

実験値と比べると計算値は3~6%程度大きな値になっているが、いずれも良い一致を示した。アルカリ金属上はセシウムのモデ

Fig.4 (a) Back donation from inner six carbons to alkali metal.
(b) Back donation from outer eighteen carbons to alkali metal.

ルと同様に大きな正電荷があり、いずれもアルカリ金属は黒鉛層内ではイオンとして存在している実験事実と合致する結果となった。正電荷の大きさはリチウムが最も小さく+0.88であったが、ほかはおおむね+0.95程度であった。

Table 3にまとめた電子密度の解析ではValence軌道とRydberg軌道に電子密度があることがわかった。これは黒鉛層からアルカリ金属への逆供与(Back donation)によるものと考えられる。イオン半径の小さいリチウムを中心金属にもつ8のValence軌道、Rydberg軌道にはともにほかの金属より大きな電子密度があり、内側のValence軌道のほうがRydberg軌道よりやや電子密度が高かった。カリウムを中心金属とする9も同様にValence軌道のほうが電子密度は高いが、イオン半径が大きいルビジウムやセシウムを有する10, 7ではそれぞれの軌道の電子密度は同程度であった。

次に、逆供与による影響を調べるために**Fig.4**に示すように η^6 -コロネン配位子を中央の6個の炭素(inner)と外周に当たる18個の炭素(outer)に分け、それぞれの部分からのアルカリ金属への電子供与による安定化を求めた。 ΔE_{Inner} に示したものは中央の6個の炭素の内核と六員環を形成する炭素-炭素間に帰属される電子がアルカリ金属の空のValenceおよびRydberg軌道へ供与されることによる、いわゆる電子供与受容相互作用(Donor-acceptor interaction)による安定化エネルギーを合計したもので、NBOプログラムによって求められる二次摂動解析(SECOND ORDER PERTURBATION THEORY ANALYSIS OF FOCK MATRIX IN NBO BASIS)の項に出力される値から求めた。また、外周の炭素からの電子供与による安定化エネルギー(ΔE_{Outer})も同様にして求めた。このとき、中央の6つの炭素原子と外周の炭素原子との結合間に帰属される電子による安定化エネルギーは ΔE_{Outer} に含めた。

ΔE_{Inner} はモデル錯体8~10, 7の順に-20.48, -6.59, -3.13, -2.26 [kcal/mol]と小さくなり、イオン半径が大きくなるほど金属と黒鉛層間の相互作用が小さくなることが示された。この傾向は ΔE_{Outer} でも同様である。比較のために、Fellerらによる、 $M^+(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$ ($M=\text{Li, K, Rb, and Cs}$)におけるアルカリ金属のイオンとベンゼンとの間の実験および理論計算の結合エンタルピーを**Table 4**に示した¹⁹⁾。実測のベンゼンとアルカリ金属のイオンとの間の結合エンタルピーはイオン半径が大きくなるにつれて小さくなり、金属-黒鉛層間の相互作用が小さくなる傾向が示されている。Fellerらの実測の $\text{Cs}^+(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$ の結合エンタルピーは $\text{Li}^+(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$ の値と比べては40%程度しか小さくなっておら

Table 4 Experimental and theoretical binding enthalpies for $M^+(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$ ¹⁹⁾

$M^+(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$	Binding enthalpies (kcal/mol)		
	Experimental	Theoretical	
		CCSD(T)	DFT(BP86)
$\text{Li}^+(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$	-39.3±3.2 and -37.9	-36.8±0.2	-33.6
$\text{K}^+(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$	-17.1±0.9 and -19.2	-20.1±0.4	-13.0
$\text{Rb}^+(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$	-16.4±0.9	-16.4±0.2	-11.0
$\text{Cs}^+(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$	-15.1±1.1	-12.5±0.2	-9.0

Eq.1

Eq.2

ず、理論計算でも結合クラスター法(CCSD(T))ではそれはよく再現されているが、密度汎関数法(DFT(BP86))ではかなり小さい値になることを併せて報告している。一般に密度汎関数法では弱い相互作用は過小評価される傾向であることが原因だと考えられ、われわれの電子供与受容相互作用の大きさが7, 10の場合に極端に小さくなるのは同様に密度汎関数法の特長によるためと考えられる。

イオン半径の小さいリチウムでは ΔE_{Inner} と ΔE_{Outer} が同程度で、それぞれ20.48, 23.13 [kcal/mol]と大きな値であるが、イオン半径が大きくなると ΔE_{Outer} による安定化エネルギーのほうが大きくなり、セシウムの場合では $\Delta E_{\text{Outer}} = -6.16$ [kcal/mol]は $\Delta E_{\text{Inner}} = -2.26$ [kcal/mol]の2.7倍程度になることがわかった。芳香環の6員環の1,4位の炭素間の距離は2.86 Å程度なので、カリウム、ルビジウム、セシウムのValence, Rydberg軌道はリチウムのそれに比べて中央の6員環より外側に大きく広がっているためと理解している。

3.3 エチレンオリゴメリ化反応の解析

最初にセシウム-炭素結合ができる開始反応について検討した結果を述べる。なお、この検討に先立って微量の水分から生成し得る CsOH のセシウム-酸素結合にエチレンの挿入は起こらず、オリゴメリ化にはセシウム-炭素結合を有する化学種が必須であることをあらかじめ確認した。

Eq.1~3は既知のオレフィンの重合開始のステップを参考にセシウムとエチレンの組み合わせで描いたものである。**Eq.1**は Cs^+ へのエチレンの π 電子の攻撃により開始するカチオン重合、**Eq.2**は中性の Cs とエチレンの間のラジカル重合、**Eq.3**はコバルトなどの遷移金属で見られるメタラシクロペンタンを形成する反応である。構造最適化を行った結果、**Eq.1, 2**は生成系側が大き

く不安定化されて計算が収束しなかった。また, **Eq.3** もセシウムの取り得る原子価が+1のみなので σ 結合を2つ有する生成物には無理があり, 計算は収束しなかった。これらの予備的な検証から, セシウムは炭素との間に σ 結合を1つしかもてないこと, セシウムとエチレンからセシウム-炭素 σ 結合が形成される際にセシウムと結合しないほうの炭素上にカチオンやラジカルができないようにしないと安定な中間体が得られないことを確認したので, これらの要件を満たす開始反応として**Eq.4**に示すような2分子の $\text{Cs} + (\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CH}_2)$ (**5**) による経路を検討した。

2分子の**5**からなる原系の電荷は+2であり, この状態でセシウム-炭素結合, 炭素-炭素結合が形成される遷移状態を探索したが, 発見できなかった。そこで, 原系**5**に黒鉛層から1電子が供給されたと仮定し, 全体の電荷を+1として遷移状態を探索したところ286.0iの虚数振動を1つだけもつ構造**6**が収束した。

Fig.5に示す遷移状態**6**ではCs1-C1間は3.2946 Åとなり, **5**の3.7684 Åよりも近づいていた。また, C1-C2間は**5**の1.3356 Åに比べて1.4297 Åと伸びており, 分子間に当たるC2-C3間は2.1010 Å

Fig.5 Structure of transition state **6**.

に接近していた。8つの炭素-水素結合はいずれも, Cs1-C1, C2-C3, C4-Cs間に結合が形成され, 各炭素原子周りの立体化学が sp^2 から sp^3 へ変化することに対応するように炭素-水素結合の向きが変わっていることがわかった。**Fig.6**には286.0iの虚数振動による各原子の変位の方向をベクトルで図示した。この図からもC2-C3間の結合が形成される方向に炭素上のベクトルがあること, セシウム上のベクトルは小さいが, C1, C4に結合した水素原子のベクトルはこれらの炭素の立体化学が sp^2 から sp^3 に変わる方向に合致していることから遷移状態**6**はセシウム-炭素間の σ 結合が形成される遷移状態として正しいことを確認した。

生成物**7**は全体の電荷を+1とした**7a** ($m = +1$)と中性の**7b** ($m = 0$)の計算が収束した。また, 2分子の**5**は合わせて+2の電荷をもつので, **6**の前駆体として全体で+1の電荷をもつ $[\text{Cs}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4) \cdots \text{Cs}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]^+$ (**5'**)のエネルギーを計算した。それぞれの構造データと自由エネルギーの変化を**Table 5**および

Fig.6 The displacement vector of transition state **6** at 286.0i.

Fig.7 Energy diagram of Cs-C σ -bond formation reaction.

Table 5 Atomic distances, angles, and free energies of **5**, **5'**, **6**, **7a**, and **7b**.

	Cs-C1 [Å]	C1-C2 [Å]	C2-C3 [Å]	Cs-C1-C2 [°]	C1-C2-C3 [°]	ΔG [kcal/mol]
5	3.7684	1.3356	—	79.8	—	0
5'	4.1570	1.3509	3.4878	68.3	95.6	-84.68
6	3.2946	1.4297	2.1010	95.1	113.7	-67.71
7a	3.2617	1.4953	1.6694	101.9	113.7	-69.98
7b	3.2026	1.5289	1.5987	109.3	114.5	-138.33

Fig.9 Energy diagram of ethylene insertion reaction to Cs-carbon bond.

Fig.8 Structure of transition state 2a.

Fig.7に示す。2分子の**5**に1つ電子を加え、+1の電荷をもつ**5'**は原系より-84.68 [kcal/mol] エネルギーの小さい状態となり、**5'**から16.97 [kcal/mol]の活性化エネルギーで遷移状態**6**を経てCs-CおよびC-C結合が形成された**7a**を生成した。生成した**7a**はさらに電子を1つ得て中性の安定な生成物**7b**となった。

以上に述べた原系**5**から**6**を経て**7b**に至る反応は、外部からの電子の供給によりセシウムイオンとエチレンからセシウム-炭素結合をもつ化学種が生成し得ることを示唆している。現在の計算資源では黒鉛層に相当する芳香族分子を加えて検証することはできないが、冒頭で述べた「セシウムによるオリゴメリ化反応が黒鉛層内でのみ進行する特異的な反応である」とする理由は、反応時に必要な電子が黒鉛層から供給されていることだと結論付けられる。

オリゴメリ化反応の炭素鎖の伸長反応は、最も単純なセシウム-炭素結合を有する化学種としてメチルセシウム (**1a**: R=CH₃)を用い、Scheme 1に沿って検証した。構造最適化を行ったあとのセシウム-炭素距離は3.1643 Åとなり、実測されているセシウム-炭素σ結合の距離が3.1~3.3 Åであることから、おおむね実験と合致する値であった。この**1a**がエチレンに付加する遷移状態**2a** (R=CH₃)は、411.3iの虚数振動を1つ有する構造に収束し、Fig.8に示すように4中心でセシウムと3個の炭素原子は同一平面上に位置していることがわかった。生成物CsCH₂CH₂CH₃ (**3a**: R=CH₃)および**1a**にエチレンが配位した中間体(C₂H₄)CsCH₃ (**4a**: R=CH₃)についても構造最適化、振動計算を行い、そのGibbs自由エネルギーを基に算出したエネルギー図をFig.9に示した。

Eq.5

Fig.10 Structure of transition state 2b.

原系の**1a**とエチレンとのエネルギーの和を0として相対的なエネルギーを求めたところ、 $\Delta G^\ddagger = 23.64$ [kcal/mol]の活性化エネルギーで遷移状態**2a**を経て、生成系である**3a**が得られることがわかった。また、エチレンが**1a**に配位した中間体**4a**は原系より4.03 [kcal/mol]高く、**4a**からは $\Delta G^\ddagger = 19.61$ [kcal/mol]の活性化エネルギーで**2a**を経て**3a**に至ることがわかった。

反応する際には黒鉛層内部には大過剰のエチレン分子が存在するので、**4a**にもう1分子のエチレンが配位した**4b**から進行する経路も考え得る (Eq.5)。検討の結果、Fig.10に示すような310.6iの虚数振動を唯一もつ構造**2b**が見つかり、虚数振動の方向から正しい遷移状態であることを確認した。この経路のエネルギーもFig.9に併せて示してあり、 $\Delta G^\ddagger = 16.29$ [kcal/mol]の活性化エネルギーで**4b**から反応が進行することがわかった。以上の結果から、これらの経路の活性化エネルギーはいずれも小さく、セシウム-炭素結合を有する化学種があれば炭素鎖の伸長反応が容易に起こることがわかった。

4. まとめ

以上述べたように、われわれは黒鉛層間で進行するエチレンのオリゴメリ化反応に注目し、密度汎関数法を用いてその反応機構を検討し、次の知見を得た。

- 1) 芳香族分子を黒鉛の代替えとし、それらを2つ配位子にもつアルカリ金属のモデル錯体の構造最適化を行って得られた構造の2つの配位子間の距離が既知のステージ1の繰り返し距離と良い相関を示すことがわかった。
- 2) モデル錯体の電子状態を解析し、アルカリ金属や配位子上の電荷および黒鉛層からアルカリ金属への電子供与による安定化エネルギーを求めた。
- 3) エチレンのオリゴメリ化反応について解析し、セシウム-炭素 σ 結合を有する化学種からの炭素鎖の伸長反応は $\Delta G^\ddagger = 16.29$ [kcal/mol] の活性化エネルギーで容易に進行することがわかった。
- 4) セシウム-炭素 σ 結合を有する化学種が形成される開始反応として2分子の $\text{Cs} + (\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)$ が黒鉛層から電子の供給を受けながら中性の $\text{Cs}-(\text{CH}_2)_4\text{-Cs}$ を生成する機構を提案した。
- 5) 「セシウムによるオリゴメリ化反応が黒鉛層内でのみ進行する特異的な反応である」とする理由は、反応時に必要な電子が黒鉛層から供給され、セシウムの原子価+1が保持されることによると結論付けた。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、文部科学省 学術フロンティア推進事業「新しい分子機能の創出と計測—異方性場と水素結合相関の高度利用」より研究費の援助を受けましたことに謝意を表します。

文 献

- 1) M. S. Dresselhaus and G. D. Dresselhaus, *Advan. Phys.* **30** (1981) 139-326.
- 2) Y. Takahashi, *TANSO* **1993** [No.160] 130-311 [in Japanese].
- 3) Y. Takahashi, K. Oi, T. Terai and N. Akuzawa, *Carbon* **29** (1991) 283-284.
- 4) H. Pilliere, Y. Takahashi, T. Yoneoka, T. Otsuka and N. Akuzawa, *Synth. Met.* **59** (1993) 191-199.
- 5) R. Matsumoto, Y. Takahashi and N. Akuzawa, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* **340** (2000) 43-48.
- 6) R. Matsumoto, Y. Takahashi, K. Watanabe and N. Akuzawa, *Synth. Met.* **125** (2002) 141-146.
- 7) H. Shioyama, *Carbon* **35** (1997) 1664-1665.
- 8) H. Shioyama, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* **340** (2000) 101-106.
- 9) S. Matsuzaki and M. Sano, *Chem. Phys. Lett.* **115** (1985) 424-425.
- 10) R. Matsumoto, T. Arai, Y. Oishi and Y. Takahashi, *Thermochimica Acta* **431** (2005) 53-57.
- 11) Gaussian 03, Revision D.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez and J. A. Pople (2004) Gaussian, Inc., Wallingford CT.
- 12) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 5648-5652.
- 13) A. D. Becke, *Phys. Rev.* **A38** (1988) 3098-3100.
- 14) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev.* **B37** (1988) 785-789.
- 15) W. J. Pietro, M. M. Francl, W. J. Hehre, D. J. DeFrees, J. A. Pople and J. S. Binkley, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 5039-5048.
- 16) Diffuse function for Li : *Electronic Structure Theory*, Vol.3, H. F. Schaefer III, Ed. (1977) Plenum Press. Diffuse function for K, Rb, and Cs : E. Glendening, D. Feller and M. Thompson *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994) 10657-10669.
- 17) F. Weinhold, in, A. G. Kutateladze (ed.), *Computational Methods in Organic Photochemistry : Molecular and Supramolecular Photochemistry* (2005), p.393, Taylor & Francis/CRC Press, Boca Raton FL.
- 18) E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales and F. Weinhold, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison (2001).
- 19) D. Feller, D. A. Dixon and J. B. Nicholas, *J. Phys. Chem. A* **104** (2000) 11414-11419.