

## メタノフラーレン 2 付加体 *trans*-1 及び *e* 異性体の 計算化学的物性予測と実測評価

○ 樋田竜男、内田勝美、石井忠浩、矢島博文（東理大理）

フラーレンへの官能基修飾は、発光材料やラジカル消去剤などの新規機能性材料への応用が研究されている。特に構造制御高分子のビルディングブロックへの利用を視野に入れた場合、ボトムアップ方式による 3 次元回路素子といった将来のコンピュータ技術の基盤材料としての応用も考えられる。しかし、多数の誘導体の中から特定構造を単離することは困難であり、分子テンプレート、テザー、構造発展図などの様々な方法が開発されている。いずれの方法も最終的な構造決定には X 線結晶解析や NMR 解析が必要であるが、必ずしもこれらの解析が利用できるとは限らない。そのため通常、補助的な解析として各種物性からの推測がなされるが、分子種によってはデータの蓄積が十分とは言いがたい。そこで我々は bis(4-methoxyphenyl)methano-[60]fullerene 2 付加体 (*trans*-1 異性体および *e* 異性体) について各種物性を計算化学的に予測し、これを実測評価した。

その結果、*trans*-1 および *e* 異性体の紫外可視吸収スペクトルの概形および 500nm 以降に見られる相違は B3LYP/ 3-21G による構造最適化と ZINDO/S による励起状態計算で実用的に予測可能であることが確認された。また、クロロホルムに対する溶解度は付加数とともに高まることから、溶解がメトキシフェニル基と極性溶媒との相互作用によるものと推定された。実測された室温での溶解度に関して、*e* 異性体 ( $2 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ ) よりも *trans*-1 異性体 ( $2 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ ) が低い理由は、*trans*-1 異性体の  $D_2$  対称が付加基の双極子モーメントを相殺していることによることが計算化学的に示唆された。収量比については前駆体である 1 付加体の LUMO の電子状態からの予測と定性的な一致を見ることができ、同様の手法から例えば 3 付加体の収量比が予測された。

これまで異性体ごとの吸収波形は様々な付加基の 2 付加体に対して十分に蓄積されてきたが、任意の付加数と付加パターンに対するデータは殆ど得られていないのが現状である。収量に対する予見も同様で、これらが理論計算である程度予測可能となることが望ましく、今回の報告も一つの事例として、今後更に多くの付加基や付加パターンにおける計算化学的なアプローチが期待される。

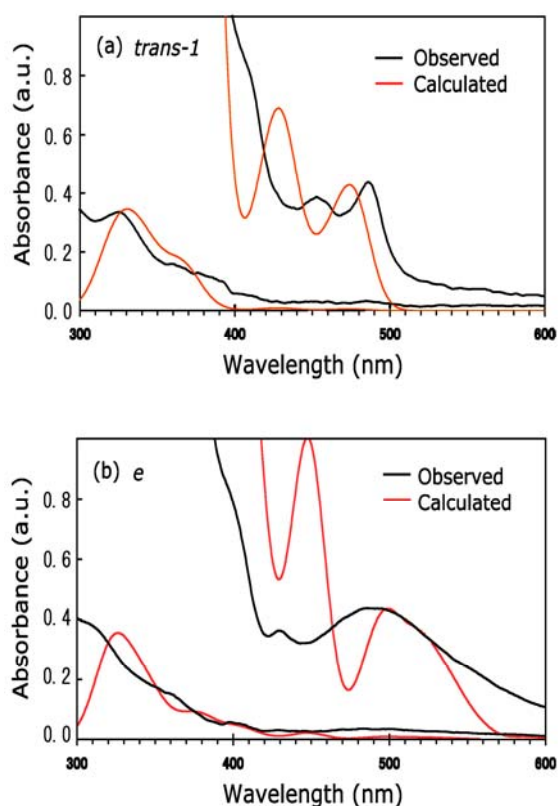


Figure. Observed and calculated absorption spectra of (a) *trans*-1 and (b) *e*.