

非 IPR フラーレン  $C_{66+10n}$  と Li 原子/イオンの相互作用○鈴木陽平<sup>1</sup>、成田進<sup>1</sup>、野村泰志<sup>1</sup>、森川鐵朗<sup>2</sup><sup>1</sup>信大繊維、<sup>2</sup>上越教育大自然科学

## &lt;序論&gt;

前世紀末に R.E.Smalley らがサッカーボール型炭素分子  $C_{60}$  を発見して以来[1]、炭素原子が作る 5 員環 12 個と 6 員環からなる籠状分子には様々な種類が発見され、それらはフラーレンという名で総称された。フラーレンでは「孤立 5 員環則(Isolated Pentagon Rule:IPR)」が成立すると考えられ、フラーレン幾何学上最も基本的なルールと見なされてきた[2]。しかし、2000 年に C.R.Wang らによって Sc 原子を 2 個内包された  $Sc_2@C_{66}(C_{2v}$  対称) という非 IPR フラーレン分子が存在する事が実験的に確認された[3]。我々はこの非 IPR フラーレン分子  $C_{2v}-C_{66}$ (以下  $C_{66}$ ) について、その電子構造及び Pauling Bond Order(以下 PBO)と一般化 PBO を用いて  $\pi$  電子分布を調べてみた。その結果、 $C_{66}$  分子においては、閉殻 1 重項状態と開殻 3 重項状態のエネルギー差が非常に小さいこと、隣接する 5 員環の周りにおける  $\pi$  電子の豊富な位置に Li 原子が結合するということなどを確認した[4]。本研究では、このような性質が、 $C_{66}$  の赤道部に炭素原子を 10 個加えた、非 IPR フラーレン分子  $C_5-C_{76}$ (以下  $C_{76}$ )でも見られるかを調べてみた。なお以下の分子計算には Gaussian03 プログラムを用い、RHF/6-31G(D),ROHF/6-31G(D)法を採用した。

## &lt;計算結果&gt;

図 1 に  $C_{76}$  分子の Schlegel 図と PBO 法により求められた  $\pi$  電子分布を一緒に示す。この図で最大 6 員環の右端の炭素番号は 1 であり、時計回りに 2,3,... という順に番号付けがなされている。ここで図中の太線は  $\pi$  電子の濃い結合(PBO 値 1/3 以上)を示している。この図から中央近辺の 8 個の 5 員環は IPR を満足し、図の左右にある 2 個の隣接した 5 員環ペアが非 IPR になっていることがわかる。この分子の  $\pi$  電子分布の特徴として

- 1) 2 個の隣接 5 員環ペアによって挟まれた 6 員環(1-2-3-4-5-6)上に  $\pi$  電子が非局在化している
- 2) 偶数個の炭素原子上に  $\pi$  電子が非局在化している部分が 2 組(12-11-10-9-8-7-20-21-22-23、13-14-15-16-17-18-19-36-35-34)存在する

ことなどが挙げられる。特に特徴 2 の  $\pi$  電子は広範囲(結合数で 9)に渡って非局在化しており、高い軌道エネルギーを持つと予測される。これらの特徴は  $C_{66}$  でも見られた。我々は  $C_{76}$  について閉殻 1 重項状態を仮定し、*ab initio* 法(6-31G(D)基底)により最適化構造計算を行った。そしてその幾何構造を出発点として用い開殻 3 重項状態の最適化構造計算も行った。表 1 に  $C_{66}$  の結果と一緒に示す。また、 $C_{76}$  の開殻 3 重項状態の対電子密度の大きいサイト(電子密度)を表 2 に示す。次に、この分子について  $\pi$  電子を 2 個非結合炭素原子上に固定した一般化された Kekulé 構造の総数(一般化 PBO)も計算した。この総数は radical-pair の安定性の尺度を示すと考えられている。この結果を以下に示す。

$\pi$  電子を 2 個炭素原子上に固定したとき Kekulé 構造の総数の大きいサイトは 1,4(57491)、9,16(49818)となる。

ここで 1,4 は  $\pi$  電子を固定した炭素原子番号、()内は Kekulé 構造の総数を表わしている。

(参考) $C_{76}$  の最大 PBO を示す結合場所(Kekulé 構造の総数) 47-64(58461)

以上の他に、Li 原子/イオンを  $C_{76}$  の内外のさまざまな場所に配置し、*ab initio* 法(6-31G(D)基底)により最適化構造計算を行っている。これらの結果については当日発表したい。

表 1:  $C_{66}$  と  $C_{76}$  の最適化された全エネルギーとエネルギー差

	閉殻 1 重項状態の 全エネルギー(au)	開殻 3 重項状態の 全エネルギー(au)	エネルギー差(eV) (3 重項-1 重項)
$C_{66}$	-2498.96232843	-2498.95919593	0.09
$C_{76}$	-2877.703221890	-2877.67190528	0.85

表 2:  $C_{76}$  の開殻 3 重項状態の電子密度の大きいサイト

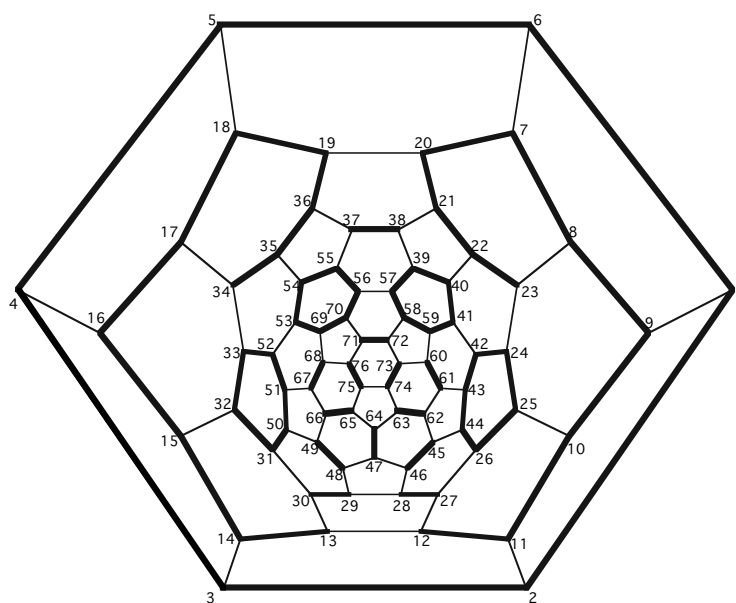
サイト番号	1,4	9,16	11,14
電子密度	0.098	0.313	0.196

<まとめ>

分子計算の結果、 $C_{76}$  の HOMO、LUMO 図を描く事により HOMO、LUMO は PBO 法により  $\pi$  電子の非局在化が予想された場所(特徴 1,2)に局在化していることが確認された。閉殻 1 重項状態と開殻 3 重項状態の全エネルギー差が 1eV 程度しかなく、この種の分子としては異常に低い事がわかった。これは開殻 3 重項状態がこの分子の基

底状態である可能性も示唆する。閉殻 1 重項状態と開殻 3 重項状態のエネルギー差が小さいということは、化学的に不安定であるということと深く関係しており非 IPR フラーレンが見つかりにくいという事実とも一致する。MO 法によると、開殻 3 重項状態の対電子の大部分がサイト 9,16 に局在化しており、これは一般化 PBO 法から求められた結論と一致する。

以上のように  $C_{76}$  と  $C_{66}$  は共通の特異な性質を持っており、これらの現象は 5 員環が隣接するために起こるという予測と一致する。今後この推測をより確かなものにするために、炭素原子をさらに 10 個加えた非 IPR フラーレン分子  $C_{86}$  での検証を行う。



と一致する。今後この推測をより確かなものにするために、炭素原子をさらに 10 個加えた非 IPR フラーレン分子

図 1 : Schlegel 図を使って表した  $C_{76}$  の結合の様子とその炭素原子番号

[1] H. Kroto: *Nature* **329** (1987) 529.

[2] T. G. Schmalz, W. A. Seitz, D. J. Klein, and G. E. Hite: *J. Am. Chem. Soc.*, **110** (1988) 1113.

[3] C. R. Wang, T. Kai, T. Tomiyama, T. Yoshida, Y. Kobayashi, E. Nishibori, M. Sakata and H. Shinohara:

*Nature* **408** (2000) 426. T. takada, E. Nishibori, M. Sakata, Y. Saito, and H. Shinohara: *Spring-8 Information* **6** (2001) 116.

[4] 成田進、鈴木陽平、野村泰志、上地義章、森川鐵朗:第 32 回炭素材料学会要旨集 (2005)P10