

2P19

非IPRフラレンC₉₀とLi(イオン/原子)との相互作用

○ 成田 進¹、安本晴信¹、野村泰志¹、森川鐵朗²

¹信州大学繊維学部 (〒386-8567 上田市常田 3-15-32)

²上越教育大学自然系 (〒943-8512 新潟県上越市山屋敷町1番地)

<序>

フラレンとは炭素原子だけで作られる12個の五員環と六員環から成る籠状の物質[1]である。これまでに発見されているフラレンは「Isolated Pentagon Rule (孤立五員環則、以下IPR) [2,3]」が成り立っている。IPRを破るフラレンは構造的な歪みができ、分子上の電子の分布に大きな偏りを生みやすく不安定になる為存在しないと思われてきた。しかしSc原子を2個内包した非IPRフラレンC₆₆ (C_{2v}対称、以下C₆₆と略す) を生成することが実験により確認[4]された。我々は以前の研究においてC₆₆分子単体の電子構造をMO法を用いて調べ、閉殻一重項と開殻三重項の全エネルギー差が非常に小さいことを見だし、C₆₆分子単体では電子構造的に不安定であると結論した[5]。その研究では、Sc原子の代わりにLi原子を用い金属との結合には隣接した五員環部分のπ電子が重要な寄与していることを見いだした。本研究では図1のようなC₆₆分子と五員環が隣接している部分の構造が同一の非IPRフラレンC₉₀ (C_{2v}対称、以下C₉₀と略す) 分子について、C₆₆分子と同様な性質が見いだせるか否かを検討した。

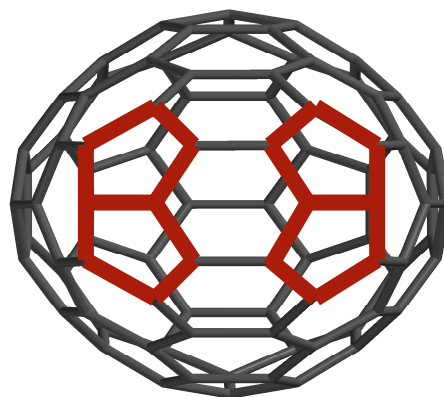


図1. 非IPRフラレンC₉₀

<目的および計算方法>

本研究ではC₉₀分子がC₆₆分子と同様な性質を示すかどうかを調べることを目的とし、以下の計算方法を採用した。

- (1) Pauling Bond Order(PBO)を求め、π電子分布の解析を行う。
- (2) C₉₀の閉殻一重項と開殻三重項について、構造最適化計算を行いエネルギー差及び不對電子密度の検討。
- (3) Li⁺を内包させた系の構造最適化計算。またその際にHOMO、LUMOの図の検討 (Spartan 04 プログラムを使用し半経験的軌道法のAM1基底を用いてグラフィック化)。
- (4) Li原子を内包し、エネルギーと不對電子密度の検討。

全ての構造最適化計算はGaussian 03プログラムを使用して、6-31G(D)基底系を用いて行われた。

<結果と考察>

- (1) PBOを用いたπ電子分布の解析図は当日発表する。

(2) C₉₀の一重項状態と三重項状態のエネルギー差、及び不對電子密度の検討

表1にC₉₀の一重項状態と三重項状態のエネルギーを示す。参考のため、C₆₆と単離生成されているIPRフラレンC₇₀ (*D*_{5h}対称、以下C₇₀と略す) を載せておく。

表1. 一重項と三重項の全エネルギーとその差 (eV)

	C ₉₀	C ₆₆	C ₇₀
一重項状態	-92729.495	-67996.764	-72121.898
三重項状態	-92728.989	-67996.681	-72118.886
エネルギー差	0.506	0.083	3.012

表1から、C₇₀のエネルギー差に比べるとC₉₀のエネルギー差は非常に小さい値になっているが、C₆₆ほど小さくはないことが読み取れる。また、三重項状態の不對電子密度を調べてみたところ、C₆₆と同様に五員環が隣接している部分に著しい偏りが見られた。

(3) Li⁺内包系の構造最適化、及びHOMO、LUMOの検討

表2にLi⁺を内包させた配置を載せる (エネルギー的に安定な数カ所のみ)。また、図2にはC₉₀分子のHOMOの図を載せる。

表2. Liイオンを配置後のエネルギー差

配置した場所	エネルギー差 (eV)	距離 Li-CまたはLi-面 (Å)
1, D	0.136	1.983
7	0.000	1.968
E	0.041	2.233
I	0.101	1.912

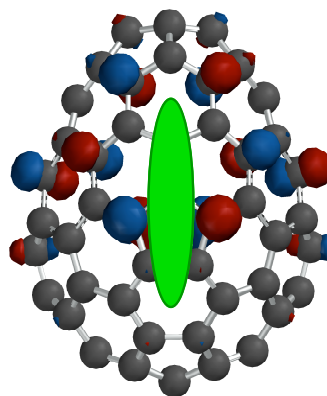


図2. C₉₀のHOMOの図

表2で示したLi⁺の配置場所は全て図2の緑でマークしてある部分に収束した。詳しくは当日発表する。図2をみると、緑でマークしてある部分はHOMOの密度が濃い部分に囲まれるようになっている為、引力の釣り合いがとれ比較的低いエネルギーの結果が得られたと考えられる。

(4) Li原子を内包しエネルギー計算、及び不對電子密度の検討

Li原子を内包しエネルギー計算をした結果もLiイオンを内包した時と同様に、図2の緑でマークされている領域に比較的安定なエネルギーで収束した。また不對電子密度を調べてみた所、五員環が隣接している部分に高い数値が集中していた。それゆえ一方の五員環が隣接している部分にLi原子が入ること、でもう一方に次のLi原子が入りやすくなるのではないかと推測した。

<参考文献>

[1] H.W.Kroto, J.R.Heath, S.C.O'Brien, R.F.Curl and R.E.Smalley : *Nature* **318** (1985) 162.

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

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

[4] C.R.Wang et al., *Nature* **408** (2000) 426.

[5] 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.