

カーボンナノチューブの $\pi$ 電子構造と Clar's Theory

○森川大, 野村泰志

信州大学 繊維学部(〒386-8567 上田市常田 3-15-1)

## 【緒言】

芳香環が多数縮合した構造を持った $\pi$ 共役系分子、例えば多環芳香族炭化水素 (PAH) などの分子の物性とケクレ構造式のパターンの間には密接な関係がある事は古くから知られていた。この関係を最も良く表したものの一つが、1972年にE. Clarによって提唱されたClar's Theory[1]である。これは、PAHの物性、特に分子の安定性を、ケクレ構造式に基づいた $\pi$ 電子の分布によって説明したものであり、これにより様々なPAHについて、その $\pi$ 電子の分布に興味を持たれる事となった。

近年、このClar's Theoryを用いて幾つかの $\pi$ 共役系分子の電子構造を探る試みが行われている。その中の一つにカーボンナノチューブ (CNT) があり、Y. MatsuoらやM. Baldoniらによる解析の結果、有限のアームチェア型CNTにおける環ごとの芳香族性の強さはClar's Theoryに従う事[2]、ただ一つのClar構造を持つCNTはチューブ長に対するHOMO-LUMOギャップの依存性を持つ事[3]などが判明した。

我々は以前の研究[4]において、CNTの $\pi$ 電子分布はキラリ指数によってそのパターンが変化する事を発見した。そこで本研究では、特定のClar構造を持つCNTの $\pi$ 電子分布が、これまで知られていた $\pi$ 電子分布のパターンとどの程度異なるのか、キラリ型CNTの環ごとの芳香族性の強さはClar's Theoryに従うのか、など、CNTにおけるClar's Theoryと $\pi$ 電子構造の関係性についてより詳細な検討を行う。

## 【方法】

計算対象としては(5, 1)~(6, 5)までのキラリ指数を持つキラリ型CNTを用いた。 $\pi$ 電子分布の解析としては、Li<sup>+</sup>を探针に用いた $\pi$ 電子分布解析手法[5]と、ケクレ構造式の数え上げに基づいた $\pi$ 電子分布解析手法である $\pi$ -Electron Contents (EC)[6]を、環ごとの芳香族性を見積もる方法としてはNucleus-Independent Chemical Shifts (NICS)[7]を、それぞれ用いた。また、このNICS及び、Li<sup>+</sup>を探针に用いた $\pi$ 電子分布解析にはGaussian09プログラム上の密度汎関数法B3LYPを用いた。

## 【結果】

キラリ型CNTの $\pi$ 電子分布と芳香族性の強さを比較した所、環ごとの芳香族性の強さはClar's Theoryと一致するものの、 $\pi$ 電子分布に関しては末端部のみ一致し、中腹部の環に関してはClar's Theoryとは一致しない事が判明した。この事からキラリ型CNTの $\pi$ 電子構造は、その偏り方に関しては末端部のみClar's Theoryに従い、芳香族性の強さに関しては末端部、中腹部問わずClar's Theoryに従うと考えられる。

また、前回構造の歪みにより $\pi$ 電子が結合に大きく偏っているという結果が得られた(5, 1)、(6, 1)CNTに対する解析の結果、その $\pi$ 電子分布や芳香族性の強さは大まかにではあるがClar's Theoryに従っている事が判明した。この事から、Clar構造を持つCNTは、幾何学的な構造(捻れや歪み)による $\pi$ 電子構造への影響を受けにくくなる( $\pi$ 電子の分布に関してはClar構造による影響が支配的である)と考えられる。

チューブ長を変化させた場合の結果については、当日発表する。

## 参考文献

- [1] E. Clar, "The Aromatic Sextet", John Wiley & Sons, (1972).
- [2] Y. Matsuo, K. Tahara, E. Nakamura, *Organic Letters* **5**, 3181-3184, (2003).
- [3] M. Baldoni, A. Sgamellotti, F. Mercuri, *Organic Letters* **9**, 4267-4270, (2007).
- [4] 森川大, 野村泰志, 日本コンピュータ化学会 2012 年秋期大会 予稿集, 1P07, (2012).
- [5] 森川大, 野村泰志, 日本コンピュータ化学会 2013 年春期大会 予稿集, 1P18, (2013).
- [6] A.T. Balaban, M. Randic, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **44**, 50-59, (2004).
- [7] P.R. Schleyer, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 6317-6318, (1996).