

3P061

筒状フラレン二量体(C_{60+10n})₂の電子構造に関する理論的研究

(信州大繊維) ○新井広満、野村泰志、成田進

【序】フラレン C_{70} に対しては、高温・高圧下において、端のキャップ部分での [2+2] 環状付加反応による二量体 (C_{2h} 対称) が、高収率で得られることが報告されている[1]。その環状付加反応に関与するのは、最端にある六員環で共有された結合であり、それは、 C_{70} 分子において最も二重結合性が強く、付加反応を起こし易いことが知られている。そのような結合は、筒状フラレン C_{60+10n} 分子に共通して存在しており、それらの分子に対しても、 C_{70} と同様の二量体が存在し得ると考えられる。そこで、本研究では、 C_{70} に対して知られているのと同様の筒状フラレン二量体の安定構造を求め、その電子構造についての考察を行う。

【方法】(C_{60+10n})₂ における端のキャップ部分での [2+2] 環状付加反応に関与するのは、Pauling Bond Order (PBO)の値が最も大きく、二重結合性が強いと考えられる2種類の結合(図1のa、b)である。そこで、二量体を形成する際、この二箇所の組み合わせによって [2+2] 環状付加反応が起こると仮定した。この仮定のもと考えられる5つの Conformation に対して、(C_{70})₂ をはじめ、比較的サイズの小さい (C_{80})₂、(C_{90})₂ について Gaussian03 による半経験的分子軌道法 AM1 により構造最適化した後に、生成熱を計算した。その計算で最も低い生成熱、つまり、安定な構造が得られた Conformation を持つ、 $n=12$ までの二量体について、同様の計算方法で構造最適化を行った。得られた構造に対して、半経験的分子軌道法である CNDO/S 法により分子軌道を求めた。

【結果】 C_{70} において、aa で結合した C_{2h} 対称を満たす分子がわずかではあるが最も生成熱が低くなった。この結果についてここでは省略する。これは、実際に生成されたもの[1]と一致する。そして、(C_{80})₂、(C_{90})₂ についても同様、aa で結合した C_{2h} 対称(図2の(1))を満たす分子が最安定構造であった。よって、これ以降の計算は aa で結合した C_{2h} 対称を満たす分子を用いて行った。

CNDO/S 計算によって得られた(C_{60+10n})₂ の HOMO-LUMO ギャップエネルギーを図3に示す。比較のため、 C_{60+10n} のそれも合わせて示す。青、赤線はそれぞれ、単量体、二量体のそれを表す。この図から、二量体に関しても単量体と同様に n の増加に伴ってエネルギーが周期的に減少していくことが分かる。つまり、周期的 n 依存性の存在が確認できる。この周期性が何に起因するのか確かめるために、HOMO-LUMO 付近の MO をさらに詳しく解析した。一例としてここでは、 C_{100} について示す。

C_{100} の HOMO-LUMO ギャップ付近の MO は図4の両端のようにになっている。単量体 C_{100} は D_{5d} であり、 α -HOMO (LUMO)、 β -HOMO (LUMO)は D_{5d} の操作 σ_d に関してそれぞれ、対称、反対称 HOMO (LUMO)を示す。また、それらの α 、 β タイプの MO は C_{2h} 対称である二量体(C_{100})₂ の操作 σ_h に関しても、対称、反対称である。これをもとに、 C_{100} と(C_{100})₂ の MO の重なりを調べ、相関図を描いた。その模式図を図4に表す。

C_{100} の β -HOMO は $(C_{100})_2$ の HOMO と隣接している MO の HOMO-1 への寄与が大きい。同様に、 C_{100} の α -LUMO は $(C_{100})_2$ の LUMO と隣接している MO の LUMO+1 への寄与が大きい。いずれの相互作用も占有準位、非占有準位内に収まるため、周期的 n 依存性を保持したまま HOMO-LUMO ギャップエネルギーが低くなったと考えられる。詳細については、当日発表を行う予定である。

【参考文献】

[1] S. Lebedkin, W. E. Hull, A. Soldatov, B. Renker, M. M. Kappers, J. Phys. Chem. B **10** (2000) 4101.

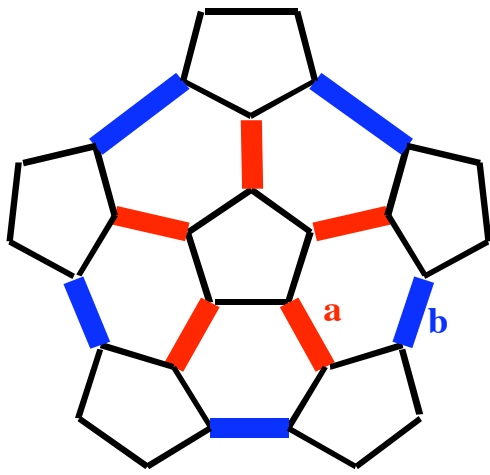


図1 C_{30} キャップ展開図

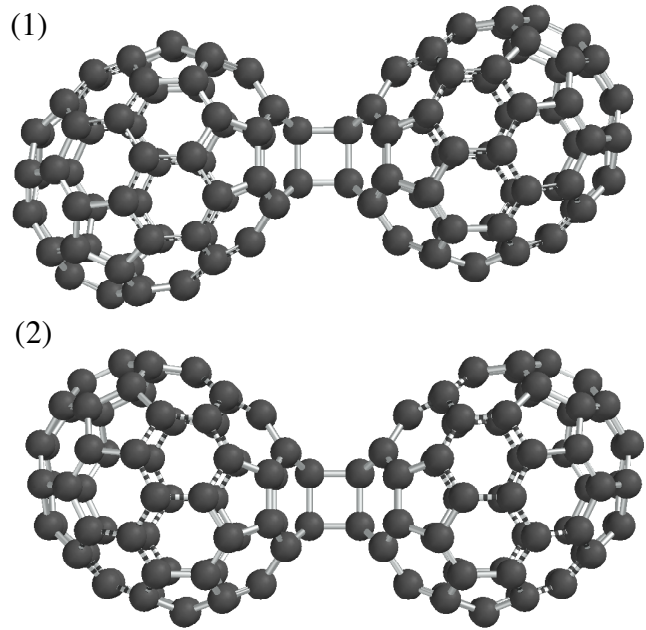


図2 C_{70} 二量体の Conformation

(1) $aa-C_{2h}$ 対称 (2) $aa-C_{2v}$ 対称

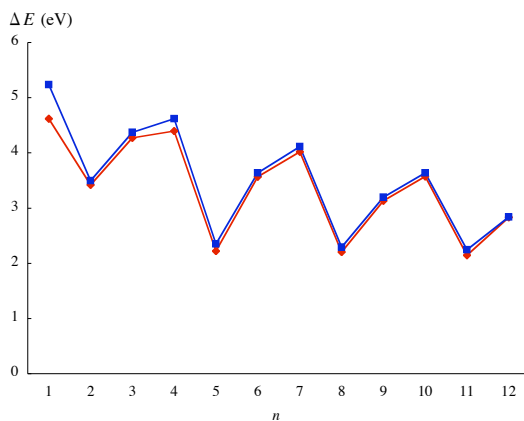


図3 C_{60+10n} 、 $(C_{60+10n})_2$ の

HOMO-LUMO ギャップエネルギー

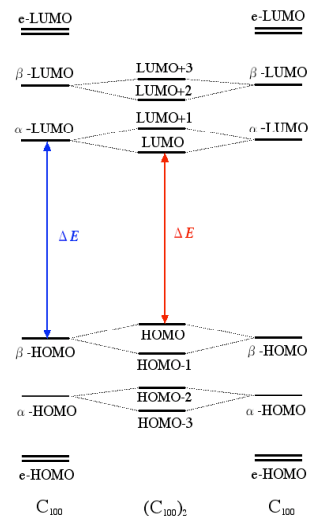


図4 C_{100} と $(C_{100})_2$ の MO 相関関係の
模式図 (e-MO は二重縮重 MO)