

2P017

ペリレンオリゴマー誘導体の構造および電子状態に関する理論計算

(立命館大理工) ○田中宏昌・垣本拓哉・鶴 明大・西尾 悟

【序論】 ポリペリナフタレン (PPN) は π 共役系が一方方向に発達した一次元共役ポリマーであり、バンド理論をもとにした計算からナローギャップ半導体としての性質をもつとされる。また、特徴的な骨格および電子構造、フェナントレンエッジと呼ばれる軸に沿った C-C 結合部分にリチウムなどの金属を取り込みやすいことから、アルカリ金属イオン二次電池などのエネルギー貯蔵材料や触媒機能を有する新規炭素系ナノ材料への応用が期待されている。

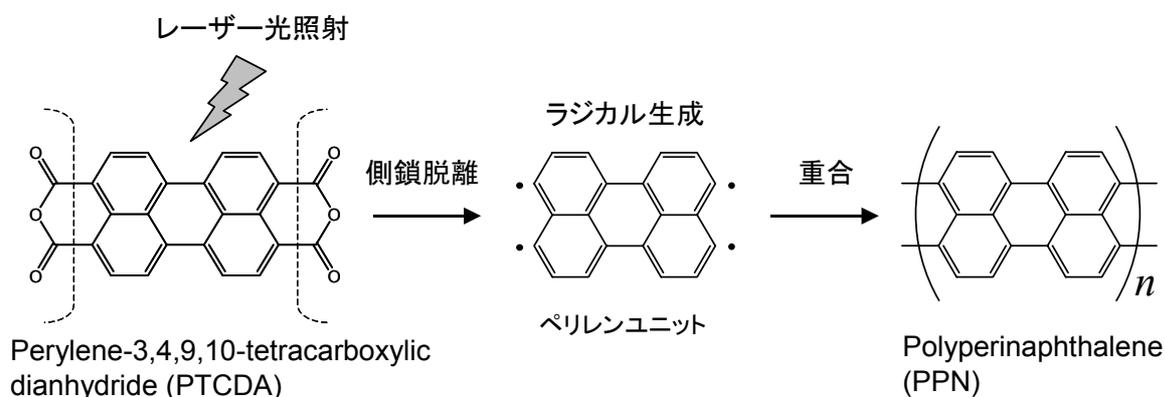
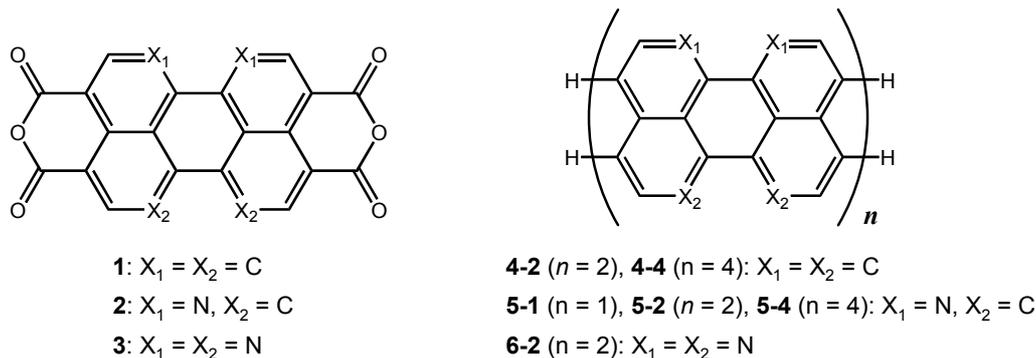


図 1. PTCDA のレーザーアブレーションによる PPN 生成メカニズムのモデル。

当研究室ではペリレン誘導体である PTCDA をレーザーアブレーションすることで側鎖を脱離し、重合反応を引き起こすことで PPN を得た。側鎖脱離反応の効率は、コバルトなどの金属粉末を PTCDA 試料に混合することで飛躍的に増大することがわかっている [1]。そこで、金属イオンが配位できるサイトを分子内に用意することで、より効率的に PPN 合成ができる可能性が、また配位結合を利用することで PPN の配列が制御された新たな炭素系ナノ材料を創製できる可能性があると考えた。本研究では、骨格の一部の炭素を窒素に置換したペリレン誘導体をユニットとする PPN 誘導体について、密度汎関数法を用いた理論計算によりその幾何構造および電子状態を調べた。PPN 誘導体のモデルとして 1 個から数個のペリレンユニットからなるオリゴマーを選び、それらの構造および分子軌道エネルギーの変化、アルカリ金属イオンとの錯形成反応のエネルギーなどを計算した。



【計算手法】 全ての計算に Gaussian03 プログラムを用いた。PTCDA 誘導体 **1-3** の構造最適化および振動計算を、密度汎関数法の B3LYP/6-311+G(d,p) レベルで行った。ペリレンオリゴマー誘導体 **4-6** および金属錯体に関する全ての計算を B3LYP/6-31G(d) レベルで行った。

【結果および議論】 **1-6** の最安定構造は全て平面構造だった。表 1 に **1-6** の HOMO および LUMO エネルギー、HOMO-LUMO エネルギーギャップ (HLG) を示す。 **1-6** 全てにおいて、窒素原子の置換により HOMO, LUMO とともにエネルギーが大きく低下する一方で、HLG の変動はそれほど大きくなかった。 **4-4** および **4-5** において HLG の違いがほとんどないことから、ポリマーにおいても窒素置換がバンドギャップに与える影響は小さいと考えられる。

次に、配位金属イオンをリチウムとした錯体の安定構造 (配位子は **5-1** および **5-2**) を図 2 に示す。 **5-1**:Li⁺ = 2:1 の錯体、 **5-2**:Li⁺ = 2:2 の錯体ともに完全平面構造は虚数振動数をもつ。平面構造の **5-1**-Li⁺ 錯体は、向かい合うペリレンユニット中の水素原子による立体反発のため長い Li-N 間距離 (2.246 Å) をもつ。ペリレンユニットが直交した安定構造では Li-N 間距離は 2.068 Å と短くなる。 **5-1**-Li⁺ 錯体における錯形成反応のエンタルピーは $\Delta H_0 = -140.9$ kcal/mol であった。 **5-2**-Li⁺ 錯体の安定構造においても、全体として平面性は維持されているものの、ペリレンユニットは歪んでいる。そのため Li⁺ 1 個の脱離により平面性が完全に失われる可能性がある。錯形成反応のエンタルピーは $\Delta H_0 = -229.3$ kcal/mol と計算された。

表 1. PTCDA およびペリレン誘導体 **1-6** の HOMO および LUMO エネルギー (E_{HOMO} および E_{LUMO}) と HOMO-LUMO エネルギーギャップ (HLG). 単位は eV.

	1	2	3	5-1	4-2	5-2	6-2	4-4	5-4
E_{HOMO}	-6.83	-7.33	-7.91	-5.49	-4.39	-4.95	-5.57	-4.03	-4.61
E_{LUMO}	-4.31	-4.68	-5.09	-2.38	-2.54	-3.06	-3.61	-2.95	-3.50
HLG	2.52	2.64	2.82	3.11	1.85	1.89	1.96	1.09	1.11

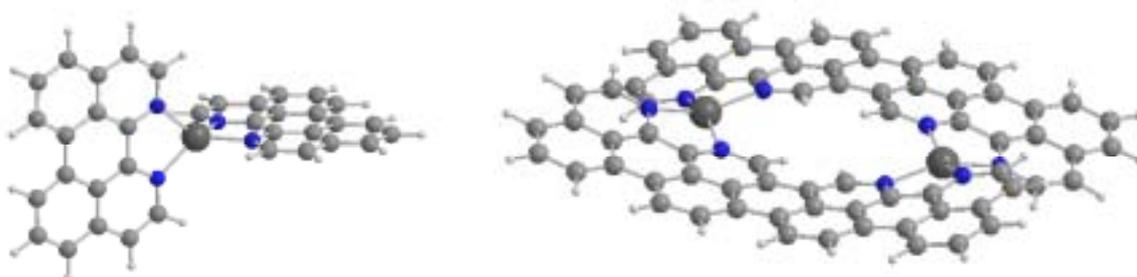


図 2. B3LYP/6-31G(d)レベルで得られたペリレン誘導体-Li⁺ 錯体の安定構造. 左図 (D_{2d} 対称) は **5-1**:Li⁺ = 2:1, 右図 (C_{2h} 対称) は **5-2**:Li⁺ = 2:2 の錯体.

[1] (a) S. Nishio, H. Sato, and T. Yamabe, *Appl. Phys. A*, **69**, S711 (1999). (b) S. Nishio, C. Kanezawa, and H. Fukumura, *Appl. Phys. A*, **79**, 1449 (2004).