

## 野村 泰志

目的別テーマ：光・電気応答性巨大分子の研究

17 年度研究テーマ

15-4-6：光学のおよび電氣的諸機能を持つ巨大分子の分子設計

### ABSTRACT

The polymerization of  $C_{70}$  fullerene by applying high pressure and temperature has been also attempted. It has been shown that a [2+2] cycloaddition cap-to-cap  $C_{70}$ -dimer with the  $C_{2h}$  symmetry was synthesized in high yield. Bonds participating in the cycloaddition were 6,6-ring fusion bonds closest to the poles of  $C_{70}$  molecule. It has been shown that these bonds are active in addition reactions. The fullerene  $C_{70}$  with the  $D_{5h}$  symmetry is the smallest member of a group named the tube-like fullerene  $C_{60+10n}$  consisting of the bisected caps of  $C_{60}$  and a single-wall cylinder. According to *ab initio* and semiempirical calculations, a periodic  $n$ -dependence was seen in the HOMO-LUMO energy gap of the  $C_{60+10n}$ . Analyzing with the Pauling bond order (PBO), we attributed the origin of the periodicity to the pseudo  $p$ -conjugation formed on each layer of the cyclo-pentaphenylene structure in the cylindrical part. In the PBO-analysis on the  $C_{60+10n}$  with  $n=1, \dots, 12$ , we also noticed that 6,6-ring fusion bonds closest to the poles of the molecules possessed strong double-bond character. This indicates that [2+2] cycloaddition dimers similar to the cap-to-cap  $C_{70}$ -dimer may be able to be formed for the  $C_{60+10n}$  with  $n \geq 2$ .

Here, we consider the electronic structures of the tube-like fullerene dimers  $(C_{60+10n})_2$  ( $n=1, 2, \dots$ ). Geometries of the dimers are assumed to be similar to that of the cap-to-cap  $C_{70}$ -dimer with the  $C_{2h}$  symmetry. The MO calculations on  $(C_{60+10n})_2$  are made using the CNDO/S approximation as was used in our previous calculations on the tube-like fullerenes. We will show a periodic  $n$ -dependence in the HOMO-LUMO energy gap of the  $(C_{60+10n})_2$ . The periodicity is quite similar to that of the tube-like fullerene monomer  $C_{60+10n}$ . To examine the origin of such a similarity, we consider the mutual relations between MO's of the dimer  $(C_{60+10n})_2$  and of the monomer  $C_{60+10n}$ .

### 研究目的

フラーレンおよびカーボンナノチューブは（以下フラーレン類と総称）は、分子全体に拡がった $\pi$ -電子ネットワークを持つことから、その特徴を生かした機能性材料への応用が期待されている。そのため、様々な種類のフラーレン類の諸物性に関する研究が、実験と理論の両面から盛んに行われている。一般に、分子の光学のおよび電氣的特性はその分子の電子状態の性質が強く反映されることから、本研究では、いくつかの種類のフラーレン類の電子状態を理論的に解析することにより、それらの光学・電氣的特性を検討し、機能性材料の分子設計のための知見を得ることを目的とする。そのためには、フラーレン類の種類（構造）に注目し系統立てた検討が有効と考えられる。

これまで報告者は、アームチェア型の筒状構造を持つフラーレン類の電子状態に関する研究を行い、種々の励起エネルギーに対して、筒長に関しての周期性があることを示し、あわせて、周期性の起源を明らかにしてきた。そのようなフラーレン類のうち筒状フラーレン  $C_{60+10n}$  の一種である  $C_{70}$  において、高圧条件下で、ポリマーや二量体が生成されることが報告されている。その二量体の構造については詳細な検討がなされており、キャップ部分での [2+2]環状付加体であるとされている。筒状フラーレンの電子構造についてのこれまでの報告者の検討により、そのキャップ部分での $\pi$ 電子環境は、全ての  $C_{60+10n}$  に対して共通であることがわかっている。従って、 $C_{70}$  よりも大きなサイズの筒状フラーレンでも同様な二量体の生成が期待される。そこで、本研究では、その生成の可能性を検討するとともに、その場合の安定構造と電子構造を明らかにすることを目的とする。二量体はポリマーの最小単位であり、その性質を明らかにすることは、ポリマーの物性を理解するための基本となる。

## 一年間の研究内容と成果

筒状フラレン  $C_{60+10n}$  は、両端に五角形があり、それらの中心を通る  $C_5$  回転軸を持った構造をしている。報告者のこれまでの検討によれば、その五角形の頂点からのびた結合の二重結合性は高く、付加反応が起こり易いと考えられる。実際、実験で確認されている  $C_{70}$  二量体の構造は、下図

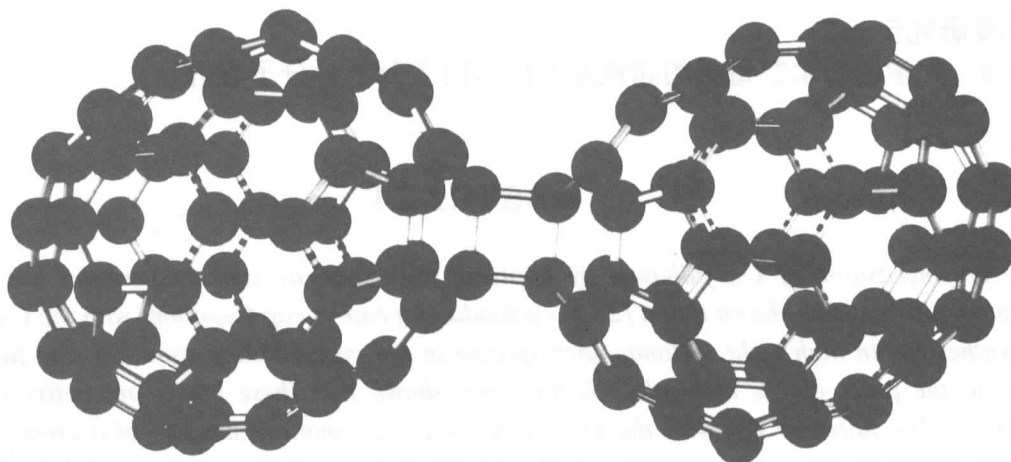


図1  $C_{70}$  二量体の分子構造 ( $C_{2h}$  対称)

のように、その結合部分同士での [2+2] 環状付加体である。本研究では、図1と同様の  $C_{2h}$  対称を有する、筒状フラレン二量体  $(C_{60+10n})_2$  の安定構造を分子軌道計算により決定し、その電子構造に関する検討を行った。その分子軌道計算には、CNDO/S法を用いた。CNDO/S法は、半経験的分子軌道法であるが、報告者が以前に筒状フラレン単量体  $C_{60+10n}$  の電子構造 [1] や光応答性の検討の際 [2] に採用し、HOMO-LUMO ギャップエネルギーや吸収ピークの位置の分子サイズ ( $n$ ) 依存性には、 $n$  が3ごとの周期性があることを示すなど、筒状フラレンの電子状態を取扱う場合には、有効な分子軌道法の一つであると思われる

計算は、 $n=1$  ( $C_{70}$ ) から  $n=12$  ( $C_{180}$ ) までの二量体分子に対して行ったが、それら全てで最適化構造が得られ、それら二量体が安定に存在し得る可能性が示された。また、分子の反応性や種々の物性に深く関わる HOMO-LUMO ギャップエネルギーを調べてみたところ、非常に興味深い結果が得られた。すなわち、そのギャップエネルギーの分子サイズ ( $n$ ) 依存性は、単量体で知られているのと全く同様の周期性を示し、また、ギャップエネルギーの値は、二量体と単量体で非常に近いことが確認された [3]。この結果を解釈するためには、二量体の MO の性質を知ることが重要であるので、その解析を行うことを進めている

(参考文献)

- [1] Y. Nomura, H. Fujita, S. Narita and T. Shibuya, *Chem. Phys. Lett.*, **375**, 72-75 (2003).
- [2] Y. Nomura, H. Fujita, S. Narita and T. Shibuya, *Internet Electron. J. Mol. Des.*, **3**, 29-36 (2004).
- [3] 新井広満、野村泰志、成田進、分子構造総合討論会、3P061 (2005)

## 展望

今年度の分子軌道計算で得られた筒状フラレン二量体においては、その単量体部分の分子構造は、本来の  $D_{5d}$  あるいは  $D_{5h}$  対称性からわずかに歪むが、大きな違いはない。そこで、二量体の MO を単量体の MO を使って解析する。具体的には、二量体内の一方の単量体部分の MO に注目し、それを本来の単量体の MO で展開することである (なお、二量体分子の  $C_{2h}$  対称性を考慮すると、その MO は反転操作に対して対称か反対称のどちらかであるため、二つの単量体部分の MO の形は同じであるので、もう一方の単量体部分の MO を考える必要はない)。この解析を行うことによって、二量体と単量体の MO 間の相関を明らかにすることができ、二量体の電子状態が関わる種々の物性の予測が期待される。また、これは、解析結果にもよるが、三量体あるいはそれ以上の物性の予測も可能となることも考えられる。