

| | | | | | |
|-------|----------|------|--------|--------|------|
| 専攻 | 材料システム工学 | 学籍番号 | 919801 | 指導教官氏名 | 大澤映二 |
| 申請者氏名 | 大澤秀一 | | | | 阿部英次 |
| | | | | | 宮下芳勝 |

論文要旨

| | |
|------|------------------------------------|
| 論文題目 | “新規ヘテロフラーレンおよびフラーレン二量体に関する計算化学的研究” |
|------|------------------------------------|

(要旨 和文 1,200字程度)

(1)

フラーレンは炭素の多形の一つとして現在最も注目されている材料である。特に大量合成される C_{60} を中心として既存の固相炭素相とは全く異なる分子という概念を伏せ持つ新規物質として注目を浴びている。本研究は計算化学の手法の中で比較的大きな系を扱うことのできる分子力学法と半経験的分子軌道法を用いてフラーレンの構造、電子構造、挙動、反応性などを予測し、フラーレンの科学に対して基礎的な知見を見いだすと共に、実験によって得ることの出来ない洞察と見通しを得ることが目的である。

最近の活発な研究によってバックミンスターフラーレン(C_{60})の性質が次々と明らかにされているが、これは主に2つの原因によっている。それは球形であることと表面にある π 電子に起因する反応性の高さである。そこで、分子外側の反応性を利用して、現在炭素元素のみに注目されているフラーレンの科学を他の元素にも拡張しより大きな科学へ発展する可能性を予測するために、 C_{60} 分子がヘテロフラーレンに覆われる二重フラーレン構造を提案し、その構造を半経験的分子軌道法(AM1)によって論じる。ついで、球形分子間の性質を調べるために、 C_{60} 分子間の非結合相互作用と、共有結合でつながった C_{60} 骨格間の相互作用を分子力学法(MM3)と半経験的分子軌道法(AM1)を用いて論じる。今までの C_{60} 結晶計算では C_{60} 分子は剛体として扱われているが、本研究では剛体扱いしない。なぜなら同じ炭素を主骨格とする有機分子で示されているように、 C_{60} 分子も結晶中においても柔軟性があるはずだからである。

具体的には以下の4つの題目について研究を行った。1) 新規ヘテロフラーレンの可能性について、2) ファンデルワールス結晶である C_{60} 結晶の分子間相互作用について、3) C_{60} の二量体として初めて見いだされた $[R-C_{60}]_2$ の配座について、4) C_{60} 分子がもつアルケンとしての特徴から期待される光 $[2+2]$ 、 $[4+4]$ 環化付加二量体の構造および電子状態の特徴について、である。以下に各題目の要旨を記す。

新規ヘテロフラーレンの可能性について：炭化ケイ素の第3の多形としてフラーレン型構造の可能性を、ケイ素を炭素フラーレンにコーティングした $(SiC)_n$ ($n=20, 44, 50, 60$)を対象とし、その分子構造、電子構造、熱力学的安定性を調べた。同数の異元素原子から成るフラーレン同士が入り子状になり、それぞれの p_z 軌道同士が結合を形成するには内と外のフラーレンの間に適当な距離があり、さらに異原子同士が強固な結合をつくるような元素の組み合わせを見いだすことが必要である。この立場から炭素フラーレンとケイ素フラーレンの組み合わせは、従来Si-Cが強力な共有結合をつくることが知られている点から考えても、また適当な殻間距離が得られる点から考えても最適な例である。 C_{60} に Si_{60} の殻をかぶせて得られる仮想的な $C_{60}@Si_{60}$ の電子状態をAM1で解くと、安定構造はほぼ単体フラーレンの構造を保ったまま120個の原子の混成が sp^2 から sp^3 に変化する。このようにして得られたケイ素コーティング $(SiC)_{60}$ はSi-Si-C結合角(78°)が小さいことを除いて構造的に殆ど無理がない。た

だし、Si-Si-C角度の問題にしても、もともとケイ素の結合角の柔軟性は大きく、さらに新たに出て来る60本のSi-C共有結合は角度ひずみを十分に補う結合エネルギーを放出するので(SiC)₆₀は熱力学的には十分に存在可能であると予想した。この分子は外側に+5の実効電荷によって覆われていて逆超原子とも考えられ、新規分子として期待される。

C₆₀分子間相互作用について：C₆₀分子間の相互作用が引き起こす導電特性の研究が固体物性の立場から広く進められているが、ここでは単純なC₆₀二分子系について力場法および分子軌道法を用いて分子間相互作用の特徴を議論した。平面分子のモデルとしてcircumcoronene(C₅₄H₁₈)を用い、その分子間相互作用をC₆₀分子間と比較すると、C₆₀二分子系のファンデアワールスポテンシャル曲線は浅いが、エネルギー極小点は平面系のそれよりも近くなる。この理由は平面モデルではすべての分子間原子対がファンデアワールス距離以内では反発力を持った対として存在するが、C₆₀二分子間では最近接距離をファンデアワールス距離よりも小さくしても数対の反発原子対を生じるのみで、遠隔原子対間の吸引エネルギーの総和の方が大きいためC₆₀二分子同士は異常接近可能であると解釈することができる。また、二分子系の凝集エネルギー曲線から低振動状態では2.6Åまで近づくことができる。また二分子が接近しても結合交替の抑制現象(パイエルス不安定化)は引き起こさないが、HOMO-LUMO間のエネルギーが小さくなることを見出された。

[R-C₆₀]₂の配座について：C₆₀ラジカルの二量化によって見いだされた[R-C₆₀]₂の配座を分子力学法によって解析し、エネルギー分割によってその特徴を明らかにする。pivot結合のまわりの束縛回転には非常に大きな障壁があることが予測できる。そして、2つの置換基の相互作用が回転に及ぼす影響を詳細に検討した結果、従来推定されていた配座が最安定ではないことを見だし、その理由をかご型二量体に特有な梛子効果によって説明する。

C₆₀環化付加二量体について：C₆₀が付加融合体などによる二量化転位などを反復してより大きなフラレンに成長する可能性はジャイアントフラレンあるいはネットワーク状フラレンの生成機構と関連して興味ある問題であるが、最小単位であるC₆₀二量体については未だに構造と電子状態について統一した説明がされておらず解明が急がれている。そこで光環化付加[2+2]型と[4+4]型C₆₀二量体について架橋結合長変化と電子状態をAM1で調べた。σ-πフラグメント分割で軌道レベルを比較することによって架橋結合を経由する軌道相互作用が存在することを見出した。しかし、この軌道相互作用は結合長に重要な影響は与えない。最も大きな影響を与えているのはC₆₀骨格の融合による結合角の異常変形であることをモデル分子を用いて説明する。また、生成熱計算、結合エネルギー、全エネルギーから上の二量体に加えて合計4つの二量体候補の安定性を議論する。