— ノ — ト —

(日本化学会誌, 1994, (9), p. 849~851)

© 1994 The Chemical Society of Japan

分子の縫い合わせによる C_{60} 生成過程の解析に対する フロンティア電子理論の有効性

(1994年5月16日受理)

大前 貴之

1 緒 言

Kraetschmer らのフラーレンの大量合成法の発見以来¹⁾, フラーレンの標準的な合成法は, 不活性ガス中で黒鉛棒を加熱して得られたススからの抽出によるものであった。しかし, この方法では生成するフラーレンの種類が C_{60} , C_{70} , などに限定されており²⁾, 炭素数のこれとは異なるフラーレンや誘導体の合成を目指して, 有機化学的な合成法の開発も進められている³⁾⁴⁾。最近, この有機化学的なフラーレン合成法の研究の一つの成果として, Taylor らによってナフタレンを脱水素反応によって縫い合わせて C_{60} を合成するという新規なフラーレン合成法が報告された⁵⁾。この方法は, 適切な芳香炭素化水素を出発物質として用いることによって, 新規な構造を持ったフラーレンを合成することができる可能性を秘めており, 今後活発な研究が展開されるものと期待される。

そこで本報では, この合成法を用いる際に問題となる適切な出発物質の選択に, フロンティア電子理論⁶⁾が有用な指針を与えることを報告する。

2 本 論

Taylor らによれば, ナフタレンから C_{60} が生成する際には6個のナフタレン分子が脱水素反応によって, 順次つなぎ合わされると考えられる。このとき, ナフタレン分子の縫い合わせによって新たに生じる共役電子系がより安定である分子の縫い合わせ方がより安定な反応経路と予想されるが, フロンティア電子理論によれば, それは縫い合わされる化学種の共役電子系の HOMO と LUMO が同位相で重なり合うような組み合わせ方であると予測される。

またさらに摂動論的な観点に立つと, ナフタレンから C_{60} が分子の縫い合わせによって合成可能であるか否かを判定する際には, ナフタレンの段階的な縫い合わせによって成長する共役系とナフタレンの HOMO と LUMO の位相の合致を順次検討して C_{60} 骨格が構成されるか否かを調べる代わりに, 単に2個のナフタレン分子の HOMO と LUMO の位相が同位相で重なり合うようなすべての縫い合わせ方を用いて最終的に合成しようとする C_{60} の骨格が構成できるか否かを検討すれば十分であると考えら

れる。したがって一般的には, 種々の共役炭化水素を素材として分子の縫い合わせによってフラーレンを合成しようとする際にも, 共役分子の縫い合わせによって成長する共役系の HOMO-LUMO 相互作用を検討する代わりに, 素材になる共役系同士の可能な2分子間の HOMO-LUMO の相互作用を検討するだけで, 目的とするフラーレンを合成するための適切な出発物質を選択することができる考えられる。

具体的にこの手順をナフタレンから分子の縫い合わせによって C_{60} を合成する場合に適用してみよう。ナフタレンの共役電子系の HOMO と LUMO は, よく知られているように図1に示したような位相を持つ。このことから, 立体的に歪の小さな五員環や六員環を新たに生成するようなナフタレンの縫い合わせ方で, HOMO-LUMO の位相が互いに合致する組み合わせ方として図2に示した3個のパターンが考えられる。実際の反応では図2に示したそれぞれの二重体に順次, ナフタレン分子または二量体が縫い合わされてフラーレンが生成すると考えられる。しかし, たとえば二量体のフロンティア軌道を調べてみれば簡単にわかるように, 縫い合わせられた分子のフロンティア軌道の位相は, もとの出発物質のフロンティア軌道と同じであり, これはここで用いる摂動論的議論の妥当性を保証する。

さて, 図2に示したナフタレンの組み合わせ方を用いて分子を縫い合わせ, ちょうどパッチワークのようにして C_{60} の分子骨格をつくる事を考えると, a の組み合わせ方を用いた図3の縫い合わせ方だけが可能であり, このことからナフタレンから分子の縫い合わせによって C_{60} を合成することが可能であることが理解される。また, 合成経路についても, 図3のナフタレンの縫い合わせ方が Taylor らの提案したベンゾ[*k*]フルオランテン3分子から C_{60} が生成するという経路と, 摂動論的な観点からは同一のものであることは明らかであり, ここで提案した手順を用い

Fig. 1 Phases of frontier molecular orbitals in naphthalene

Fig. 2 Favorable combinations of naphthalenes

Fig. 3 Formation scheme of C_{60} from naphthalenes

ばわれわれはフラレーンを分子の縫い合わせによって合成する際の適切な出発物質とその合成経路についての知見を同時にかつ簡便に得ることができる。このようにフロンティア電子理論を用いれば、出発物質となる共役炭化水素の共役電子系の位相のみに注目するだけで、その分子から合成可能なフラレーンとその生成経路を簡単に予測することができ、ここで報告した考え方は Tay-

Fig. 4 Formation scheme of C_{96} from naphthalenes and triphenylenes

lor らの合成法を用いて種々のフラレーンを合成する際に、出発物質を選択するための有用な指針になると考えられる。

実際、ナフタレン、ジベンゾ[*a, e*]ペンタレン、トリフェニレンの3種類の化合物を出発物質として C_{60} から C_{100} までの偶数個の炭素から成るフラレーン類21種を上述の方法によって検討してみると、分子の縫い合わせによってこれら3種の化合物を出発物質として合成が可能なのは、 C_{60} と C_{96} の2種類のフラレーンだけであることがわかる。 C_{96} の生成過程における各出発物質の縫い合わせ方を図4に示した。

ただし、ここで提案した方法では Taylor らの報告に含まれていたナフタレンから C_{70} の生成を合理的に解釈するような、図3に対応するナフタレンの縫い合わせによる C_{70} 骨格の構成法を見いだすことはできなかった。これは、ナフタレンから C_{70} への変換が、単純なナフタレンの縫い合わせによるものではなく、ナフタレンの分解によって生じた低分子量の化学種の関与などの他のより高次の反応が関与していることを示していると考えられる。

- 1) W. Kraetschmer, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Chem. Phys. Lett.*, 170, 167(1990).
- 2) K. Kikuchi, N. Nakahara, T. Wakabayashi, M. Monda, H. Matsumiya, T. Moriwaki, S. Suzuki, H. Siromaru, K. Saito, K. Yamaguchi, I. Ikemoto, Y. Achiba, *ibid.*, 188, 177(1992).
- 3) 「化学」編集部編, 大沢映二, “ C_{60} ・フラレーンの化学”, 化学同人(1993) p. 150.
- 4) F. Diederich, R. L. Whetten, *Acc. Chem. Res.*, 25, 119(1992).
- 5) R. Taylor, G. J. Langley, H. W. Kroto, D. R. Walton, *Nature*, 366, 728(1993).
- 6) 福井謙一, “化学反応と電子の軌道”, 丸善(1976) p. 29.

—Note—

Use of the Frontier Molecular Orbital Theory for the Formation
Scheme of C_{60} from Naphthalenes

Takayuki OHMAE

*Faculty of Home Economics, Yamagichi Women's University;
3-2-1, Sakurabatake, Yamaguchi-shi 753 Japan*

On the basis of the frontier molecular orbital theory, the formation scheme of C_{60} from naphthalenes is proposed. The proposed scheme agrees with the experiment by Taylor et al. Our theoretical procedure is a useful guide to select reagents which are suitable to synthesize a fullerene by the pyrolysis.