

はじめにお読みください

この文章は、研究室に所属する学生が研究活動の一環として作成してくれたものです。研究室セミナーの時間に輪番で発表してもらい、研究に関連した事項の基礎知識の向上をはかりました。内容・文章ともに未だ不完全なものもありますが、2018 年度に調査してくれたものを公開いたします。

※学生の作成してくれたファイルをそのまま公開しております。ところどころ誤った記述もあるため、内容については保証いたしかねます。ご注意ください。
(2019 年度以降、少しずつ改訂していく予定です。)

2018 年 3 月 名古屋工業大学 川崎・石井研究室
<http://kawasaki.web.nitech.ac.jp/jp/tips/index.shtml>

【執筆者一覧】

・ 卒研究生

伊達 怜実、堀之内 理紗、山田 えみり、吉谷 駿、渡邊 裕介

・ M1

浅井 七海、亀岡 真祐子、近藤 航平、長谷川 毅、横井 和真、高橋 実夏子

・ M2

石亀 弘基、久野 潤也、中村 元海、林 遼治、松下 一樹、眞鍋 駿

・ D3

李 蒼昊

【炭素材料】

C₆₀ が生成する理由は何ですか？

作成日： 2019 年 1 月 30 日

担当者： 石亀

フラーレンとは偶数個の炭素原子のみから構成される炭素の同素体でカゴ状の多環縮環構造を持つナノサイズの多面体分子である。1985 年に Kroto、Smalley らのチームによって偶然発見されたものであり、そのフラーレンの中で最も収率よく得られるフラーレンが C₆₀ であり、12 個の五角形と 20 個の六角形からなりサッカーボール型の構造を有している。C₆₀ のすべての炭素原子は 1 つの五員環と 2 つの六員環に囲まれた頂点に対して等価である。

最初に多面体において多面体の頂点、辺、面の数をそれぞれ、V、E、F で表すと、Euler の定理より次の式が成り立つ。

$$E+2 = V+F$$

ここで C₆₀ においては F=32、E=90、V=60 である。また五角形と六角形の数をそれぞれで f₅ と f₆ 表すと、一般に五角形と六角形だけからなる多面体に対して次の式が示される。

$$f_5=12$$

$$f_6=2,3,4,5,\dots$$

$$F = f_5 + f_6$$

$$E = 3 f_5 + 2 f_6$$

$$V = 2 f_5 + f_6$$

また、フラーレンでは Euler の定理に加え次の関係式も成り立つ。

$$2E = 3V$$

このうち f₅=12 という結果は特に重要であり、この関係式からフラーレンはどのようにサイズが大きくなったとしても五員環の数は常に 12 個であるといえる。f₆ が大きくなるにつれて多面体のサイズが同じでも異なる多面体としてフラーレンの異性体が増える。C₆₀ では五・六多面体の異性体として光学活性体と区別して 1790 個ある。

V<60 のフラーレンでは 12 個の五員環の中のいくつかは五員環と五員環が必ず隣り合わせになる。しかし、フラーレンでは五員環が隣接するとその部分の曲率が大きくなるためひずみが生じ不安定になる。これは IPR (isolated pentagon rule: 孤立五員環則) と呼ばれ、IPR を満たす最小サイズのフラーレンは C₆₀ である。次に IPR を満たすフラーレンは C₇₀ であるため、C₆₂, C₆₄, C₆₆, C₆₈ などのフラーレンは生成されない。また、C₆₀ の 1790 個の異性体のうち IPR を考慮するとその数は一種類になる。

次にフラーレンの精製機構について述べる。フラーレンの生成モデルは多く提案されているが代表的な二つのモデルを挙げる。

1. Pentagon Road モデル

Smalley らが考案した C₆₀ の生成機構で四つのプロセスから考えられる。

- ① 炭素数 25~35 のグラファイト状の炭素クラスターがいったん形成されると、六員環のみならず五員環を形成し、ダングリングボンドをできるだけなくしながら大きなクラスターに成長して

いく

- ② 五員環がグラファイト状のクラスターに組み込まれていくとクラスターが閉じ始める。
- ③ 五員環をできるだけ多く組み込みながらクラスターは成長する。
- ④ IPR を満たしながら C_{60} を形成する。

Smalley らの C_{60} 生成機構は五員環をグラファイトシートに組み入れるとダングリングボンドの数が減少するという事実に基づいている (Fig 1)。そして最初にダングリングボンドが 0 になるのは C_{60} である。

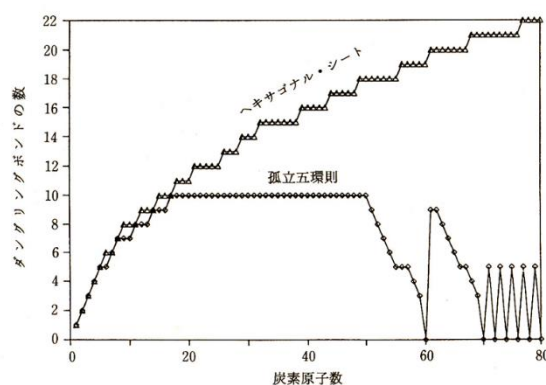


Fig 1 炭素クラスターとダングリングボンド数

2. Ring-Stacking モデル

若林、阿知波らは、アークプラズマ中に存在する考えられる環状炭素クラスターのスタッキングでフラーレンを形成するモデルを提案した。このモデルでは、単環状のクラスターがダングリングボンドをなくすように反応し、五員環と六員環のネットワーク構造が成長すると仮定している。ナフタレン構造をもつ C_{10} には、IPR の条件下では決まったサイズの環状クラスターのみが反応できる。 C_{60} は環状 C_{10} クラスターに、単環状の C_{18} , C_{18} , C_{12} , C_2 の各クラスターが次々とスタックして生成すると考える (Fig 2)。

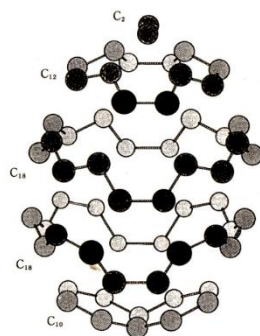


Fig2 Ring-Stacking 機構による C_{60} の生成モデル

- [1] フラーレンの化学 赤阪健、山田道夫、前田優、永瀬茂 著 共立出版
- [2] フラーレンの化学と物理 篠原久典、斎藤弥八 著 名古屋大学出版会
- [3] フラーレンとは何か 大澤 映二 1994 年 114 巻 1 号 p. 18-22