

## Higher Fullerene C<sub>90</sub>의 기하학적 성질에 대한 이론적 연구

곽경도<sup>†</sup> · 하윤식\* · 서무룡

경상대학교 화학과, \*인하대학교 화학공학과  
(1999년 5월 21일 접수, 1999년 9월 4일 채택)

### Theoretical Study on the Geometric Property of Higher Fullerene C<sub>90</sub>

K. D. Kwak<sup>†</sup>, Y. S. Ha\*, and M. R. Seo

Department of Chemistry, Gyeongsang National University, Chinju 660-701, Korea

\*Department of Chemical engineering, Inha University, Inchun 402-751, Korea

(Received May 21, 1999; accepted September 4, 1999)

**요약:** 하이퍼 풀러렌의 구성요소인 나머지 단위에 대하여 연구하였다. 나머지 단위에 2개의 C<sub>1</sub>이 존재할 때마다 C<sub>90</sub>의 에너지는 약 11.0 kcal/mol 정도 증가하였으며 나머지 단위의 평면성이 1.0 β만큼 증가할 때마다 5.6 kcal/mol 정도의 에너지가 증가하였다. 따라서 46개의 C<sub>90</sub> 이성질체 중에서 나머지 단위에 C<sub>1</sub>도 존재하지 않고 나머지 단위의 평면성이 적은 것이 안정하다는 사실을 알 수 있었다. 채 존재가 확인되는 C<sub>90</sub> 이성질체들은 이러한 조건을 만족하고 있다.

**Abstract:** We have studied the other unit which is partial element in fullerene C<sub>90</sub>. The energy of the higher fullerene increased by 5.6 kcal/mol for each 1.0β of planarity for the other units and increased by 11.0 kcal/mol for each 2C<sub>1</sub> other unit at RHF/AM1 method. Therefore, we have known that the stable C<sub>90</sub> isomer do not have C<sub>1</sub> unit in other unit and have small planarity. The confirmable C<sub>90</sub> isomers by experiment satisfies these two conditions.

**Keywords:** higher fullerene, other units, C<sub>90</sub>, planarity, geometric property

#### 1. 서 론

비교적 최근에 발견된 풀러렌은 이미 잘 알려져 있는 초전도 특성뿐만 아니라 전자재료, 액정, 박막, 촉매, 전지 재료, Langmuir-Blodgett 필름, 의학 재료 등 다양한 공업적 응용성이 연구되어지고 있다. 이에 따라 C<sub>60</sub> 뿐만 아니라 C<sub>70</sub>, C<sub>84</sub>, C<sub>90</sub> 등의 하이퍼 풀러렌 (higher fullerene; C<sub>60+2n</sub>, n=5,6,7...)에 대해서도 공업적 특성에 대한 연구에 앞서 이론적 특성에 대한 연구가 선행되어야만 한다.

오각형과 육각형으로만 이루어진 모든 풀러렌은 12개의 오각형이 반드시 존재한다. C<sub>20</sub>의 경우에는 모든 오각형이 연결하여 있는 경우이며 C<sub>60</sub>(I<sub>h</sub>)[1,2]은 12개의 오각형이 모두 독립되어 있는 경우이다. 그리고 IPR (isolated-pentagon rule)[3]을 만족하면서 C<sub>60</sub>보다 분자량이 큰 하이퍼 풀러렌[4,5]의 경우에는 12개의 오각형 외에 추가적으로 존재하는 탄소단위가 있다. C<sub>90</sub>의 경우 12개의 오각형에 해당하는 60개의 탄소 외에 30개의 탄소단위가 더 존재한다. 이것을 우리는 나머지 단위라고 부르기로 하자.

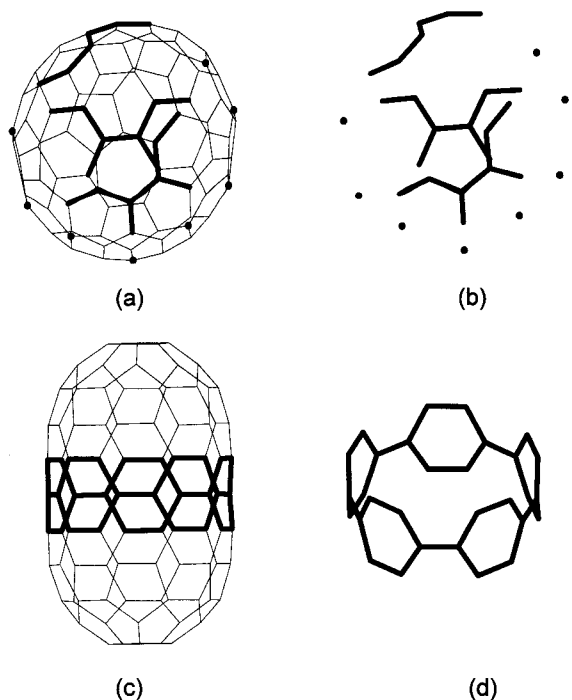
이 나머지 단위들은 여러 가지 종류(C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>, ... C<sub>30</sub> 등)가 있다. 이들의 크기와 구조적인 모양이 풀러렌의 안정성에 영향을 미친다. Saito[6]는 실험적으로 확인되는 풀러렌과 그렇지 못한 풀러렌을 조사하던 중 몇 가지 규칙을 발견하였는데 나머지 단위 중에서 C<sub>2</sub>단위가 들어있는 풀러렌은 실험적으로 쉽게 추출되어지고 C<sub>6</sub>-ring을 가지고 있는 나머지 단위는 흑연과 같은 물질과 상호작용

을 하여 실험적으로 존재가 확인되지 않았다고 보고하였다. 그러나 나머지 단위에는 C<sub>2</sub>와 C<sub>6</sub>-ring만 존재하는 것이 아니라 C<sub>8</sub>, C<sub>12</sub>, C<sub>24</sub> 등과 같이 C<sub>6</sub>-ring보다 분자량이 큰 나머지 단위들이 다수 존재한다. C<sub>6</sub>-ring을 갖는 풀러렌이 실험적으로 확인되지 않는 이유가 흑연과 같은 물질과의 상호작용 때문이라면 C<sub>6</sub>-ring보다 더 큰 나머지 단위를 가졌음에도 불구하고 실험적으로 확인되는 풀러렌들이 있기 때문에 Saito의 주장은 다소 무리가 있어 보인다(Table 1의 C<sub>90</sub>(C<sub>2</sub>)-1, C<sub>90</sub>(C<sub>7</sub>)-1). 따라서 C<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>-ring 뿐만 아니라 그 외의 나머지 단위에 대한 연구가 필요하다. 본 연구에서는 나머지 단위에 대한 성질을 조사한 후 실험적으로 확인된 5가지 C<sub>90</sub>에 대하여도 조사하였다.

#### 2. 계 산

풀러렌 C<sub>90</sub>의 분자궤론적 에너지를 비교하기 위하여 HyperChem 5.0[7]의 RHF/AM1방법[8,9]과 RHF/PM3방법, 그리고 Gaussian 98W[10]의 RHF/3-21G방법[11]을 사용하였다. 가장 간단한 ab initio방법이라도 C<sub>90</sub>을 최적화하기에는 너무 큰 메모리와 시간을 요구하기 때문에 반경험적 방법으로 최적화된 구조를 이용하여 ab initio 방법은 single point만 계산하였다. 그리고 풀러렌 중의 나머지 단위의 평면성을 조사하기 위해서는 HMO방법[12]을 사용하였다. π-궤도함수의 상호작용이 크면 클수록 공명에너지 값이 크고 평면성도 증가하기 때문에 나머지 단위의 평면성을 조사하는데 가장 적합한 방법이다.

<sup>†</sup> 주 저자 (e-mail: expan@chollian.net)



**Figure 1.** Two isomers of  $C_{90}$ . (a)  $C_{90}(C_2)$ -5 has 11 partial other units( $8C_1$ ,  $C_6$ ,  $2C_8$ ), (b) The other units of  $C_{90}(C_2)$ -5, (c)  $C_{90}(D_{5h})$ -5 has a other unit( $C_{30}$ ), (d) The other units of  $C_{90}(D_{5h})$ .

### 3. 이론 및 모델

IPR을 만족하는 하이퍼 풀러렌의 경우에 12개의 오각형에 해당 하는 60개의 탄소단위 외에도 다른 탄소단위들이 존재하는데  $C_{90}$ 의 경우에는 30개의 탄소단위들이 존재한다. 이 30개의 탄소 단위 들은 서로 연결되어 있을 수도 있고 서로 분리되어 있을 수도 있다.  $C_{90}$ 중에서 가장 많이 분리되어 있는 것은  $C_{90}(C_2)$ -5로 11조각 으로 분리되어 있고 가장 많이 연결된 것은  $C_{90}(D_{5h})$ 로 나머지단위 가 하나의 단위로 연결되어 있다.  $C_{90}(C_2)$ -5은 나머지 단위가  $8C_1$ ,  $C_6$ ,  $2C_8$ 이고  $C_{90}(D_{5h})$ 는 나머지 단위가  $C_{30}$ 이다. 이들의 나머지 단 위를 Figure 1에서 나타내었다.

하이퍼 풀러렌의 나머지 단위가 연결되어진 크기와 모양에 따라 서 분자의 안정성에 많은 영향을 받는다.

나머지 단위의 중요한 특징은 나머지 단위가 연결되면 평면을 형성하려는 경향이 있다는 것인데 나머지 탄소 단위들이 크게 연 결되어지면 연결되어 질수록 나머지 단위가 평면이 되려는 경향이 커진다. 닫힌 구형을 이루고 있는 분자의 전체적 구조에서 일부부 이 평면이 되려는 경향을 가진다면 이들은 서로 기하학적으로 충돌 하여 분자를 불안정하게 만들 것이다. 따라서 나머지 단위들이 크게 연결되어 있을수록 하이퍼 풀러렌은 불안정할 것이다.

나머지 단위 중에서  $C_1$  탄소 단위를 가지는 경우 나머지 단위가 홀수의 전자를 가지기 때문에 풀러렌을 불안정하게 만든다.  $C_2$ ,  $C_4$ ,  $C_6$ ,  $C_8$  ... 등과 같이 짝수의 나머지 단위를 가지는 경우 나머 지 단위의 전자구조가 닫힌 계를 형성하지만  $C_1$ ,  $C_7$ ,  $C_9$ ,  $C_{11}$  ...등 과 같은 경우는 나머지 단위의 전자구조가 열린 계를 형성하여 전 자적으로 불안정하다.  $C_3$ ,  $C_5$ 의 경우에는  $C_{90}$ 의 나머지 단위로 발 견되지 않는다. 그리고  $C_7$ ,  $C_9$ ,  $C_{11}$ 의 경우에는 자체적으로 어느 정 도 안정화될 수 있으나  $C_1$ 의 경우에는 고립되어 있으므로 풀러렌

**Table 1.** Unstability of  $C_{90}$  Fullerenes by Planarity of Other Units

	Isomers	Planarity <sup>a</sup>	AM1 <sup>b</sup> (kcal/mol)	PM3 <sup>c</sup> (kcal/mol)
1	$C_{90}(C_2)$ -1	3.61	0.00	0.00
2	$C_{90}(C_5)$ -1	4.16	4.31	4.19
3	$C_{90}(C_{2v})$ -1	4.66	3.67	2.93
4	$C_{90}(C_7)$ -1	5.17	9.33	8.39
5	$C_{90}(C_2)$ -2	6.18	21.88	20.75
6	$C_{90}(C_2)$ -3	6.46	26.86	26.6
7	$C_{90}(C_7)$ -2	6.67	21.69	19.28
8	$C_{90}(C_2)$ -4	6.74	19.3	17.53
9	$C_{90}(C_5)$ -2	6.75	28.74	26.13
10	$C_{90}(C_5)$ -3	7.21	23.00	20.76
11	$C_{90}(C_5)$ -4	7.71	21.99	19.02
12	$C_{90}(C_{2v})$ -2	7.73	29.10	25.71
13	$C_{90}(C_7)$ -3	7.75	38.24	33.25
14	$C_{90}(C_{2v})$ -3	7.75	27.04	24.46
15	$C_{90}(C_7)$ -4	8.23	29.35	26.19
16	$C_{90}(C_7)$ -5	8.62	28.05	25.54

<sup>a</sup>Planarity of other units of  $C_{90}$  isomers. <sup>b</sup>The binding energy of  $C_{90}(C_2)$ -1 by RHF/AM1 method is -14163.41 kcal/mol. <sup>c</sup>The binding energy of  $C_{90}(C_2)$ -1 by RHF/PM3 method is -14372.23 kcal/mol.

을 상당히 불안정하게 할 것으로 예측되어진다.

$C_{90}$ 의 안정성에 대하여 순수하게 나머지 단위의 평면성이 미치는 영향을 조사하기 위하여 나머지 단위에 홀수의 단위가 존재하 는 것은 배제하였다. 만일 나머지 단위에 홀수의 탄소단위가 존재 한다면 순수한 나머지 단위의 평면성효과를 고려할 수 없기 때문 이다.

실험적으로 발견되어지는  $C_{90}$ 은  $C_1$ ,  $C_{2v}$ ,  $3C_2$ 의 대칭을 갖는 것 들인데 이들이 본 연구에서 유도된 결론과 얼마나 일치하는지 서 로 비교하여 보았다.

### 4. 결과 및 고찰

#### 4.1. 나머지 단위의 평면성이 하이퍼 풀러렌의 안정성에 미치는 영향

$C_{90}$ 에는 IPR을 만족하는 46개의 이성질체들이 존재한다. 이들의 나머지 단위는 모두 다르며 나머지 단위의 구조에 따라  $C_{90}$ 의 안 정성은 결정된다. 먼저 나머지 단위의 평면성이 풀러렌의 안정성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 홀수의 나머지 단위를 가지지 않 는  $C_{90}$ 을 반경험적 계산방법인 AM1과 PM3방법으로 최적화 하여 상대적인 안정화 에너지를 구하였다. 그리고 나머지 단위의 평면성 은 HMO방법으로 조사하였다. 나머지단위가 평면으로 되려는 경향 은 탄소단위의  $P_x$ 궤도함수가  $\pi$ 결합을 형성하려는 경향에서 기인 한 것이므로 순수하게 상대적인  $\pi$ 결합성을 조사하는대는 HMO를 이용하는 것이 가장 합리적이다. Table 1에서는  $C_{90}$ 의 평면성과 상 대적인 에너지를 나타내었다.

가장 안정한 에너지를 가지는  $C_{90}(C_2)$ -1을 기준으로 하여 상대적 인 에너지를 보면 나머지 단위의 평면성이 가장 작은  $C_{90}(C_2)$ -1이 역시 가장 안정한 에너지를 가지며 평면성이 매우 큰  $C_{90}(C_7)$ -4와  $C_{90}(C_7)$ -5가 29.35, 28.05 kcal/mol 정도 불안정하여 전체적으로 나 머지 단위의 공명에너지와 풀러렌의 불안정성이 일치하는 경향을 볼 수 있다. Table 1의 내용을 Figure 2에서 나타내었다.

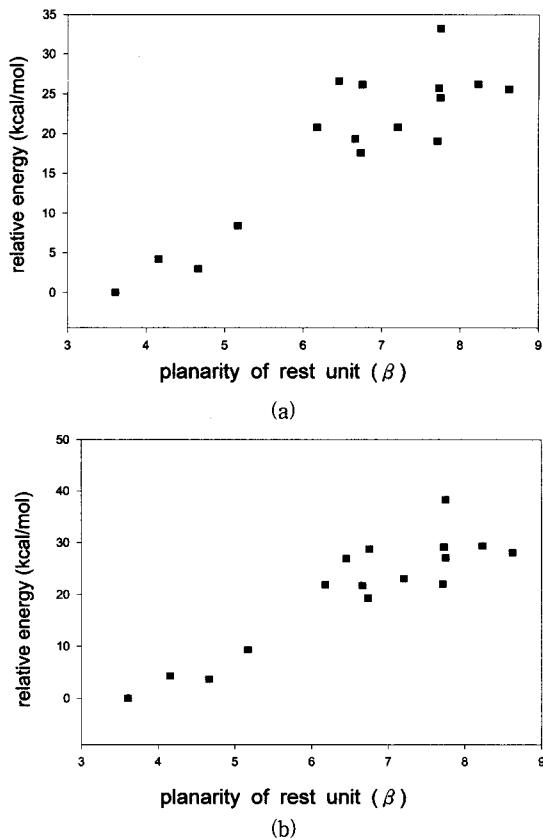


Figure 2. Dependence of the calculated AM1 (a) and PM3 (b) energy of the C<sub>90</sub> isomers on the planarity of other units.

Figure 2에서 보면 C<sub>90</sub>의 상대적인 에너지는 평면성이 1.0β 증가함에 따라 약 5.6 kcal/mol 정도 불안정해진다. 따라서 C<sub>90</sub>의 나머지 단위의 평면성과 안정성은 서로 직선관계가 있다는 것을 알 수 있다.

#### 4.2. 나머지 단위 C<sub>1</sub>이 하이퍼 풀러렌의 안정성에 미치는 영향

홀수의 전자를 가진 분자가 있다면 그것은 전자적으로 열린 계를 형성하여 매우 불안정할 것이다. 풀러렌의 경우에는 대부분 C<sub>2n</sub>(n≥20)이므로 홀수의 탄소단위를 가지지 않는다. 그러나 하이퍼 풀러렌 내의 나머지 단위는 C<sub>2n</sub>(n≥1)만으로 이루어져 있지 않다. 나머지 단위 중에서는 홀수의 단위도 흔하게 존재한다. 특히, C<sub>1</sub> 단위 같은 경우에는 나머지 단위 내에서 전자가 고립되어 있으므로 풀러렌 분자 전체의 공명에 참여하기 어렵다. 따라서 C<sub>1</sub> 탄소 단위는 풀러렌을 전자적으로 불안정하게 하는 주요인자인 것이다.

Figure 3은 나머지 단위가 모두 동일하고 단지 C<sub>1</sub>단위의 개수만 다른 4개의 이성질체를 나타내었다.

C<sub>90</sub>(C<sub>2</sub>)-1, C<sub>90</sub>(C<sub>2</sub>)-2, C<sub>90</sub>(C<sub>2</sub>)-3, C<sub>90</sub>(C<sub>2</sub>)-4의 순으로 C<sub>2</sub> 탄소단위가 2C<sub>1</sub>으로 나뉘어지는 경우이다. C<sub>90</sub>(C<sub>2</sub>)-1의 경우에는 C<sub>1</sub> 나머지 단위가 없고, C<sub>90</sub>(C<sub>2</sub>)-2는 2개의 C<sub>1</sub> 단위가 존재하며, C<sub>90</sub>(C<sub>2</sub>)-3은 4개의 C<sub>1</sub>단위가, C<sub>90</sub>(C<sub>2</sub>)-4는 6개의 C<sub>1</sub>단위가 존재한다. 이들은 나머지 단위 C<sub>2</sub>가 2C<sub>1</sub>으로 된다는 것 외에는 나머지 단위가 모두 동일하다. 나머지 단위에 대한 이들의 에너지를 Table 2에서 나타내었다.

Figure 4에서는 C<sub>90</sub>의 나머지 단위 속의 C<sub>1</sub>의 수에 대한 안정화 에너지를 도시한 것이다. 두 개의 C<sub>1</sub> 나머지 단위가 증가할 때마다 약 11.0 kcal/mol 정도 증가한다는 것을 알 수 있다(RHF/3-21G).

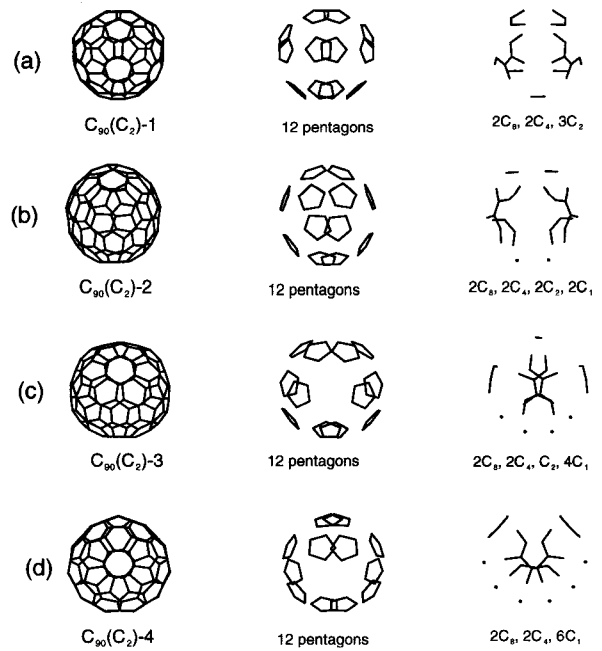


Figure 3. Four isomers of C<sub>90</sub>(C<sub>2</sub>). These fullerenes have same other units except C<sub>1</sub> units. Other unit C<sub>1</sub> makes it unstable fullerene about 8.0 kcal/mol per 2C<sub>1</sub>.

Table 2. Unstability of C<sub>1</sub> of C<sub>90</sub> Fullerenes Which have Same Other Units(kcal/mol)

Isomers	other units	AM1 <sup>a</sup>	PM3 <sup>b</sup>	RHF/3-21G <sup>c</sup>
C <sub>90</sub> (C <sub>2</sub> )-1	2C <sub>8</sub> , 2C <sub>4</sub> , 3C <sub>2</sub>	0.000	0.000	0.000
C <sub>90</sub> (C <sub>2</sub> )-2	2C <sub>8</sub> , 2C <sub>4</sub> , 2C <sub>2</sub> , 2C <sub>1</sub>	9.105	8.866	11.440
C <sub>90</sub> (C <sub>2</sub> )-3	2C <sub>8</sub> , 2C <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> , 4C <sub>1</sub>	19.062	18.509	24.238
C <sub>90</sub> (C <sub>2</sub> )-4	2C <sub>8</sub> , 2C <sub>4</sub> , 6C <sub>1</sub>	28.507	27.671	31.609

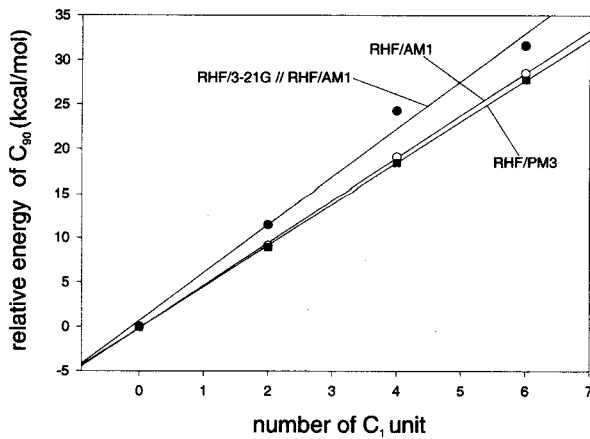
<sup>a</sup> Heat of formation calculated by RHF/AM1 method.  $\Delta H_f^\circ$  of C<sub>90</sub>(C<sub>2</sub>)-1 is 1216.69 kcal/mol. <sup>b</sup> Heat of formation calculated by RHF/PM3 method.  $\Delta H_f^\circ$  of C<sub>90</sub>(C<sub>2</sub>)-1 is 1007.87 kcal/mol. <sup>c</sup> Hartree-Fock energy of C<sub>90</sub>(C<sub>2</sub>)-1 is -3388.8009 hartree(1 hartree = 627.5095 kcal/mol).

#### 4.3. 나머지 단위와 C<sub>90</sub>의 실험적 결과

나머지 단위의 평면성과 C<sub>1</sub> 단위가 하이퍼 풀러렌의 안정성에 중요한 영향을 미친다는 것을 확인하였다. 그러면 이것이 실험적 결과와 어떠한 관계가 있는지 살펴보자. Kikuchi 등에[13] 의하면 5개의 C<sub>90</sub>이성질체가 실험적으로 확인되었다고 보고하였다. 이들은 C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, 그리고 3개의 C<sub>2</sub> 대칭을 가지는 C<sub>90</sub>이성질체를 HPLC로 분리하여 <sup>13</sup>C NMR로 확인하였다.

Table 1에서 살펴보면 나머지 단위의 공명에너지가 작은 5개의 이성질체 C<sub>90</sub>(C<sub>2</sub>)-1, C<sub>90</sub>(C<sub>s</sub>)-1, C<sub>90</sub>(C<sub>2v</sub>)-1, C<sub>90</sub>(C<sub>i</sub>)-1, 그리고 C<sub>90</sub>(C<sub>2</sub>)-2 중에서 4개가 실험적으로 확인된 것들이다. 따라서 나머지 단위의 평면성과 C<sub>90</sub>의 안정성과는 매우 중요한 상관관계가 있다는 알 수 있다. 그러나 공명에너지가 작은 5개의 이성질체 중에서 C<sub>90</sub>(C<sub>s</sub>)-1이 실험결과와 일치하지 않는데 이것은 분자궤도론적으로 계산한 결과도 마찬가지로 일치하지 않는다. AM1, PM3로 계산한 결과도 C<sub>90</sub>(C<sub>s</sub>)-1이 매우 안정하다고 예측하고 있으나 이것은 아직 실험적으로 확인되지 않았다.

이상의 결과로 볼 때 분자궤도론적 계산을 수행하지 않고 나머지 단위의 평면성과 나머지 단위의 C<sub>1</sub>단위만 고려하여도 안정한



**Figure 4.** Increased relative energy by producing  $C_1$  pairs. Energy of fullerene is increased to about 8.0 kcal/mol by RHF/AM1 method, while  $C_2$  unit is replaced by  $2C_1$  units.

하이퍼 풀러렌을 예측할 수 있다는 것을 알 수 있다.

## 5. 결 론

$C_{90}$ 의 나머지 단위의 크기와  $C_1$ 단위의 수에 따라  $C_{90}$ 의 에너지가 어떻게 변화되는지에 대하여 연구되었다.  $C_{90}$ 의 나머지 단위의 공명에너지가  $1.0\beta$  증가할 때마다  $C_{90}$ 의 에너지가 약 5.6 kcal/mol정도 증가하고  $C_{90}$ 의 나머지 단위 내에서  $2C_1$  단위가 증가할 때마다 약 11.0 kcal/mol정도 증가한다는 것을 확인하였다.

이상에서  $C_{90}$ 의 안정성과 관련하여 나머지 단위의 평면성과  $C_1$  단위의 수가 중요한 역할을 한다고 결론지을 수 있다.

## 참 고 문 헌

1. W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, and D. R. Huffman, *Nature(London)*, **347**, 354 (1990).
2. D. Babić, D. J. Klein, and C. H. Sah, *Chem. Phys. Lett.*, **211**, 235 (1993).
3. J. I. Aihara, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 4130 (1995).
4. D. Francois and R. L. Whetten, *Acc. Chem. Res.*, **25**, 119 (1992).
5. K. Jinno, H. Matsui, H. Ohta, Y. Saito, K. Nakagawa, H. Nagashima, and K. Itoh, *Chromatographia*, **41**, 353 (1995).
6. S. Saito, S. Okada, S. Sawada, and N. Hamada, *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 685 (1995).
7. Hypercube, Hyperchem, Autodesk, Inc. (1996).
8. M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, and J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3902 (1985).
9. M. J. S. Dewar and K. M. Dieter, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 8075 (1986).
10. Gaussian, Inc. G98W, Pittsburgh, PA. (1998).
11. J. S. Binkley, J. A. Pople, and W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 939 (1980).
12. K. Yates, in *Hückel Molecular Theory*, Academic Press, New York (1978).
13. Y. Achiba, K. Kikuchi, Y. Aihara, T. WaKabayashi, Y. Miyake, and M. Kainosho, in *Science and Technology Fullerene Materials*, P. Bernier, D. S. Bethune, L. Y. Chiang, T. W. Ebbesen, R. M. Metzger and J. W. Mintmire Eds., p. 3, Materials Research Society, Pittsburgh (1995).