

密度汎関数法による C<sub>60</sub> とアセンの Diels-Alder 反応機構の理論解析(北九大国際環境工<sup>1</sup> 院生<sup>2</sup>) ○川上裕馬<sup>1,2</sup>、野上敦嗣<sup>1</sup>

## 【序】

[C<sub>60</sub>]フラーレンは優れた電子受容体で [4+2]環化付加反応で多様な C<sub>60</sub> 誘導体が生成されており、有機エレクトロニクス分子など応用面からも精力的に研究が進められている<sup>1,2</sup>。環化付加の主要な反応機構である Diels-Alder 反応については C<sub>60</sub> とアセンに対する反応速度の測定実験の報告がありアセン分子同士もしくはアセン・エチレン理論計算との比較を行っているが<sup>3</sup>、C<sub>60</sub> とアセンの Diels-Alder 反応の理論計算はあまり行われていない。そこで本研究では、密度汎関数法を用いて C<sub>60</sub> とアセン分子(ベンゼン、ナフタリン、アントラセン)との Diels - Alder 反応の反応経路計算を実施し、遷移状態、生成物の構造およびポテンシャルエネルギー局面の比較を行った。また、活性化エネルギーの計算精度を検証するため、基底関数、汎関数を変えた計算、溶媒効果を加えた計算を行い、計算精度への影響を調べた。

## 【計算方法】

密度汎関数法計算は Gaussian09 を用いた。C<sub>60</sub> とアセン分子の計算は B3LYP/6-31g(d)を用いて吸着状態と生成物の構造最適化を行い、遷移状態は吸着状態と生成物の構造から opt=(calcfc,qst2)で求めた。最適化された構造の整合性は振動数計算、IRC 計算によって確認した。

活性化エネルギーの計算精度の検証は、B3LYP/6-31g(d)に対して基底関数を 6-311g(d,p)、汎関数を CAM-B3LYP、溶媒効果をトルエンにして計算を行い、各エネルギー値を比較した。

## 【結果と考察】

図 1 に C<sub>60</sub> とベンゼン、ナフタリン、アントラセンの Diels-Alder 反応におけるポテンシャルエネルギー曲面を示す。生成物はベンゼン、ナフタリン、アントラセンの順に安定になり、活性化エネルギーもベンゼン、ナフタリン、アントラセンの順に小さくなる。アントラセンとの活性化エネルギーは 26.2kcal/mol であり、実験で報告されている 59kcal/mol<sup>3</sup>よりも低い。

各アセンと C<sub>60</sub> との遷移状態及び生成物の最適化構造の特徴を表 1 に示す。アセンと C<sub>60</sub> 間で環化する C-C 結合の距離は生成物では 1.60~1.61 とほぼ同じであるが、遷移状態ではベンゼンの 2.03 に対してアントラセンは 2.18 と差が大きくなる。これに対応して結合次数も生成物

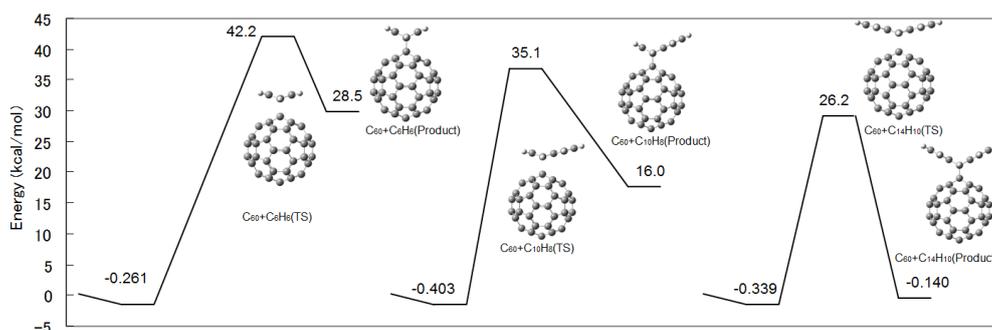


図 1 気相中での(a) C<sub>60</sub>+C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, (b) C<sub>60</sub>+C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>, (c) C<sub>60</sub>+C<sub>14</sub>H<sub>10</sub> のポテンシャルエネルギー曲面

表 1 C<sub>60</sub>-アセンの遷移状態及び生成物の最適化構造の特徴

	C <sub>60</sub> +C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>		C <sub>60</sub> +C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>		C <sub>60</sub> +C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	
	TS	Product	TS	Product	TS	Product
Distance of C-C between C <sub>60</sub> and acene (Å)	2.032	1.613	2.096	1.605	2.184	1.599
Bond order of C-C between C <sub>60</sub> and acene	0.50	0.90	0.45	0.91	0.39	0.91
Bend angle of acene ① (°)	142.51	126.50	143.93	124.61	146.56	123.35
Bend angle of C <sub>60</sub> ② (°)	103.03	99.81	103.49	99.81	104.06	99.75
Bend angle of C <sub>60</sub> ③ (°)	172.05	168.39	172.60	168.29	173.35	168.28

※①、②、③は図 2 に示す角度、C<sub>60</sub> 単体の角度②は 108°

では差がないが、遷移状態のアントラセンはベンゼンに対して 0.1 以上小さくなる。折れ曲がり角度はベンゼンが 142.5°とアントラセンより 4°湾曲が大きい。遷移状態でベンゼンは C<sub>60</sub> により接近してベンゼン環の湾曲も大きくなるため活性化エネルギーが高いと考えられる。環化に関わる C<sub>60</sub> の 6 員環の変形はナフタレンが他と大きく異なり、アセンのベンゼン環の数に従った系統的な変化はなかった。

表 2 は C<sub>60</sub>-アントラセンに対して基底関数、汎関数、溶媒を代えて計算した結果である。①と②、③、④を比較すると、②は活性化エネルギーが高くなるが、相違は小さい。③では生成物が大きく安定化し、逆反応の活性化エネルギーは高くなったが、正反応の活性化エネルギーは低下した。④は実験と同じトルエン溶媒での計算であるが①との差はない。トルエンの極性が小さいことに対応していると考えられる。今後はもう少し大きな基底関数を用いて計算精度の検討の必要がある。また MP2/6-31g(d)による計算も行ったが、活性化エネルギーが負の値を示した。これは C<sub>60</sub> が HF 法では閉殻での安定解が求まらなかったことが原因である。

本討論会では分子軌道(Woodward-Hoffmann 則)に対する考察も含めて報告をする。

表 2 C<sub>60</sub>-アントラセンの基底関数、汎関数、溶媒効果の相違によるエネルギー値の変化

	Energy(kcal/mol)			
	Adsorption	Activation	Reverse activation	reaction
① B3LYP/6-31g(d)	-0.339	26.2	26.0	-0.14
② B3LYP/6-311g(d,p)	-0.173	27.0	24.9	1.85
③ CAM-B3LYP/6-31g(d)	-1.401	24.0	36.1	-13.58
④ B3LYP/6-31g(d)_scrf=(solvent=toluene)	-0.191	26.0	25.9	-0.08

[参考文献] 1) Akirou Chikama, Hiroyuki Fueno, and Hiroshi Fujimoto., J. Phys. Chem. 1995,99, 8541-8549. 2) Sílvia Osuna, Marcel Swart and Miquel Sola. Phys. Chem. A 2011, 115, 3491-3496. 3). Ginka H. Sarova, Ma´rio N. Berberan-Santos, Chemical Physics Letters 397 (2004) 402-407.

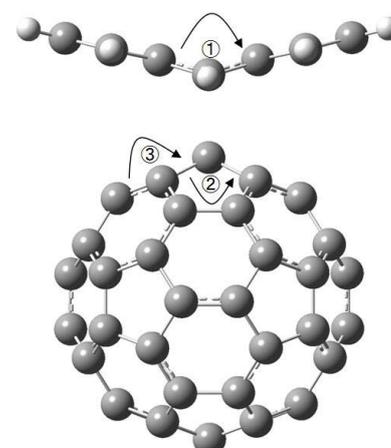


図2. アセン分子の折れ曲がりと C<sub>60</sub>の折れ曲がり