

1P123

C₆₀ - アセンの Diels-Alder 反応生成物の電子構造および励起状態の理論解析
(北九大院¹, 工²) ○川上裕馬^{1,2}, 野上敦嗣¹

Theoretical study of the excited state and the electronic structure of the Diels-Alder reaction product of C₆₀ and acenes

(Kitakyu Univ.¹, Graduate School of Engineering²)○Yuma Kawamaki^{1,2}, Atsushi Nogami¹

【序】

有機半導体には電子供与体(Donor)と電子受容体(Acceptor)が用いられる。安定な Donor 材料になることを期待して、acene の検討も行われている。[C₆₀]フラーレンは優れた電子受容体(Acceptor)で [4+2]環化付加反応で多様な C₆₀ 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。C₆₀ と acene は[4+2]環化付加反応である Diels-Alder 反応により反応生成物を与える^{1,2}。この反応生成物(C₆₀-acene)はacene(ベンゼン=be、ナフタレン=na、アントラセン=an、テトラセン=te)のベンゼン環の縮合が多いほど、活性化エネルギーが下がることが知られている。また C₆₀-acene は Donor や Acceptor から成り立っており、励起状態についても大変興味深い理論的データを取得できる可能性がある。本研究では C₆₀ と acene との Diels-Alder 反応による反応生成物の安定構造および励起状態計算により電子構造の理論解析を行った。ベンゼン環縮合数による励起エネルギーの変化を TDDFT 法によって傾向を調べた。

【方法】

単体分子(C₆₀,be,na,an,te,)、反応生成物(C₆₀-be,na,an,te)を B3LYP/6-31g(d)で構造最適化計算を行い、安定構造を求めた。別の密度汎関数法である CAM-B3LYP、 ω b97XD を用いて同様の計算をした。単体分子と反応生成物から生成熱を求めた。その後単体分子、反応生成物の安定構造を用いて TDB3LYP/6-31g(d)によって励起状態計算を行った。

【結果と考察】

an は通常平面(折曲がないため 180°)であるが、Fig1 より C₆₀-an の an は折曲していることがわかる。Table1 より①はベンゼン環の縮合が増加するほど角度は小さくなっていくが、 ω b97XD の C₆₀-na, C₆₀-an は角度が同じであった。全体的には汎関数による構造変化の影響は顕著に表れてはなかった。生成熱は B3LYP よりも CAM-B3LYP、 ω b97XD の方が生成熱は低くなり、C₆₀-an を例に実験値は、CAM-B3LYP の生成熱と ω b97XD の生成熱の間である。

続いて C₆₀-an,te の励起状態解析を行った。Fig2 に C₆₀-an の分子軌道と励起エネルギーを示す。Fig2 の(a)では S₀→S₁ が HOMO,LUMO の C₆₀ 側に占有軌道が局在化されている。(b)では HOMO-5 の an 側に局在化している占有軌道から LUMO,LUMO+1 に励起している。C₆₀-te では C₆₀-an と同様に S₀→S₁(1.90eV)が HOMO,LUMO の C₆₀ 側に占有軌道が局在化され、HOMO-6 の te 側に局在化している占有軌道から LUMO(2.53eV),LUMO+1(2.90eV)に励起していることがわかった。また C₆₀ における S₀→S₁ の励起エネルギーは 0.0287eV であった。今後はさらに励起エネルギーの高い励起状態及びベンゼン環の縮合が 5 つのペントセン=pe と C₆₀ の反応生成物

である C₆₀-pe について安定構造、励起状態の理論解析も行う予定である。

Table1. C₆₀-acene(be,na,an)の安定構造と生成熱

	B3LYP/6-31g(d)			CAM-B3LYP/6-31g(d)			ω b97XD/6-31g(d)		
	C ₆₀ -be	C ₆₀ -na	C ₆₀ -an	C ₆₀ -be	C ₆₀ -na	C ₆₀ -an	C ₆₀ -be	C ₆₀ -na	C ₆₀ -an
Distance of C-C between C60 and acene (Å) L	1.61	1.61	1.60	1.59	1.59	1.59	1.60	1.59	1.58
Bend angle of acene ① (°)	127	125	123	126	125	123	127	125	125
Bend angle of C60 ② (°)	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	99.7	99.8	99.9	99.9
Bend angle of C60 ③ (°)	168	168	168	168	168	168	168	168	168
Heat of formation(kcal/mol)	28.5	16.0	-0.14	17.4	4.01	-13.6	4.80	-11.2	-31.0

※①、②、③は図2 に示す角度、C60 単体の角度②は 108°

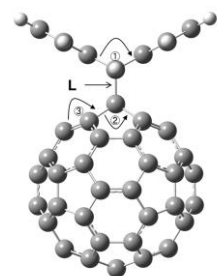


Fig1. アセン分子の折れ曲がりと C₆₀の折れ曲がり

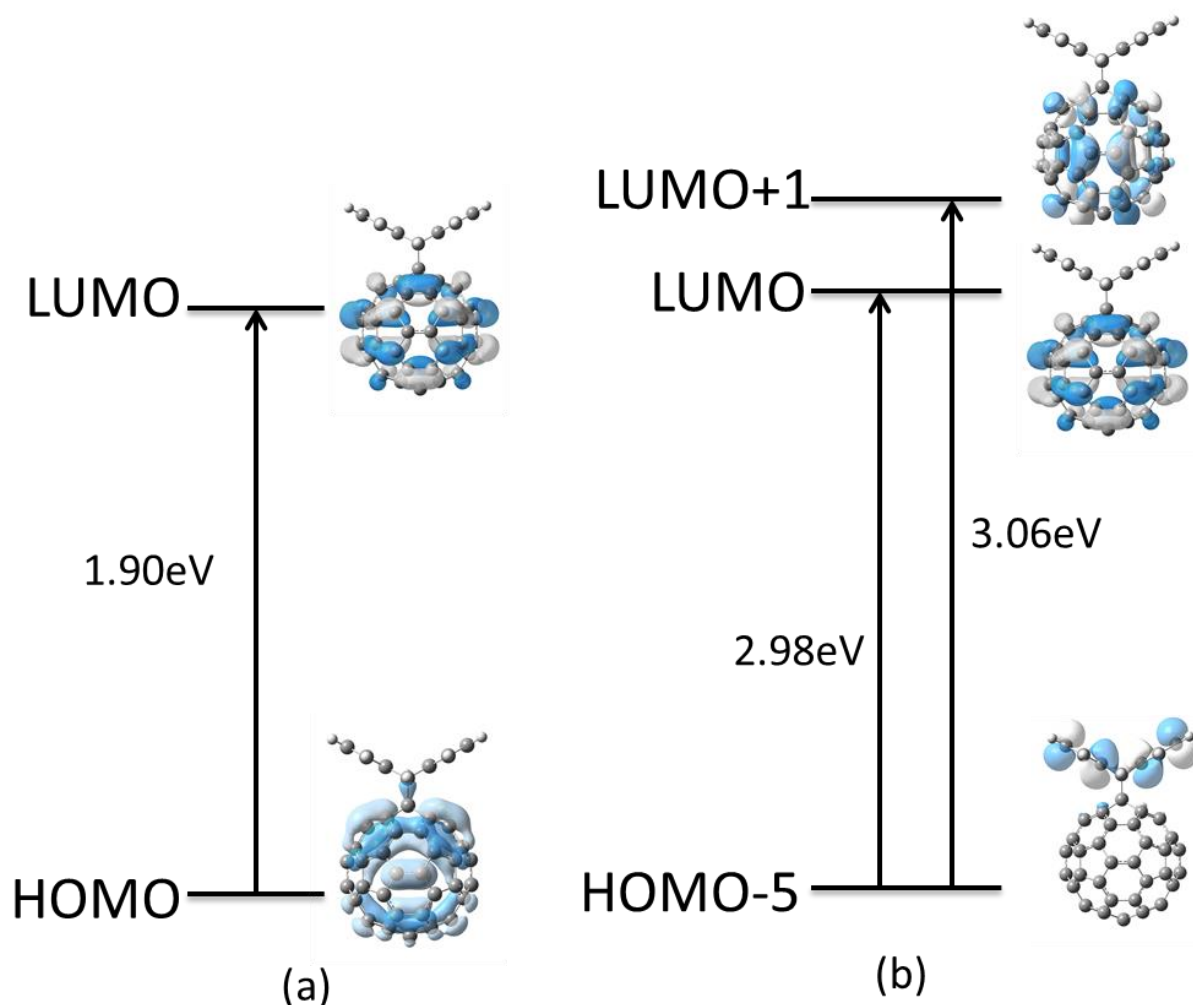


Fig2. C₆₀-an の励起に関わる分子軌道と励起エネルギー

[参考文献]

- 1) Akirou Chikama, Hiroyuki Fueno, and Hiroshi Fujimoto., J.Phys.Chem.1995,99,8541-8549.
- 2) Silvia Osuna, Marcel Swart and Miquel Sola. Phys. Chem. A 2011, 115, 3491-3496.