

## diketone 光分解反応の理論的研究

(九大院理<sup>1</sup>、愛媛大理<sup>2</sup>) ○野口奈央<sup>1</sup>、山田容子<sup>2</sup>、小野昇<sup>2</sup>、中野晴之<sup>1</sup>

【序】最近、diketone の光分解反応により pentacene が得られるという報告が山田らによってなされた。[1] pentacene などの多環式炭化水素は有機半導体の材料として有用であり、その合成法について様々な研究がなされている。図 1 のような diketone は室温で様々な溶媒に解け、pentacene の有用な前駆体となる。山田らの実験により、6,13-dihydro-6,13-ethanopentacene-15,16-dione(図 1)に光照射することで pentacene が高収率で得られることは明らかにされたが、その反応機構は解明されていない。そこで本研究では、diketone 光分解の反応機構を明らかにするために図 2 のような diketone を用い、励起状態のポテンシャル曲面からその反応経路の解析を行った。

【計算方法】基底状態の計算には RHF 法及び DFT(B3LYP)法、励起状態の計算は CIS 法及び TDDFT(B3LYP)法を用いて行った。基底関数には 6-31G(d)を使った。他の詳細については以下の結果とともに示す。

【結果と考察】CIS法及びTDDFT法を用いて得られた励起エネルギーと振動子強度を表 1 に示す。表 1 には $S_1$ 状態及び振動子強度が大きな値を示した励起状態について記している。励起軌道に対応する RHF 分子軌道を図 3 に示す。

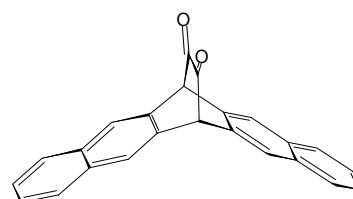


図 1 pentacene 前駆体

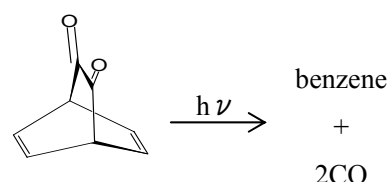


図 2

表 1 励起エネルギーと振動子強度

計算法	状態	主配置	励起エネルギー(eV)	振動子強度
CIS 法	$S_1(^1B_2)$	HOMO→LUMO	3.82	0.0013
	$S_4(^1A_1)$	second HOMO →LUMO	7.59	0.1468
	$S_5(^1B_1)$	HOMO →second LUMO	7.77	0.1400
TDDFT 法	$S_1(^1B_2)$	HOMO→LUMO	2.67	0.0013
	$S_3(^1B_1)$	HOMO →second LUMO	4.68	0.0099
	$S_4(^1A_1)$	second HOMO →LUMO	4.71	0.0559

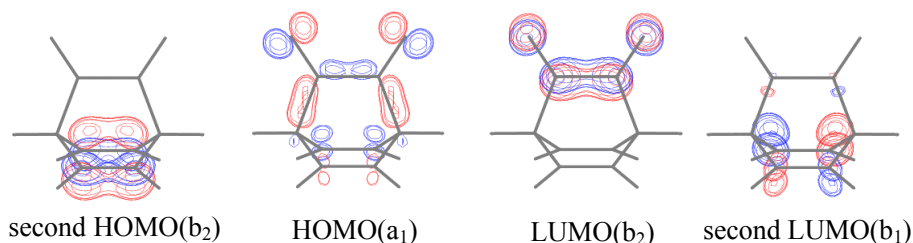


図 3 分子軌道(RHF 法)

まず、diketone が光励起されて ethylenedione もしくは CO 二分子が分離することにより安定化する反応経路を探索するために、ポテンシャル曲面を作成した。図 4 のように x 軸と z 軸をとって C1-O1 及び C2-O2 を平行移動したときの C 原子の座標を(x,z)としている。CIS 法を用いて得られた表 1 中の励起状態のポテンシャル曲面を図 5 に示す。

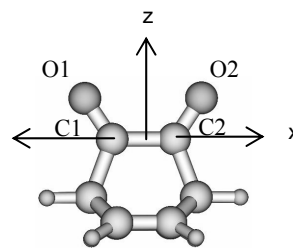


図 4

図 5(b)より分かるように $^1B_1$ 状態に光励起されたときのみ反応方向にポテンシャルの負の勾配が見られる。一方、図 5(a)、(c)では $^1A_2$ 、 $^1B_2$ 状態ともにポテンシャルの負の勾配は見られない。また、TDDFT法より得られたポテンシャル曲面に関して反応方向に負の勾配が見られたのは $^1B_1$ 状態のみであった。

次に、ベンゼン環のゆがみを考慮して構造緩和させたポテンシャル曲面を作成したが、やはり $^1A_2$ 、 $^1B_2$ 状態ともにポテンシャルの負の勾配は見られなかった。構造緩和させた場合の $^1B_1$ 状態のポテンシャル曲面(図 6)は図 5(b)と同様、z方向のみの負の勾配よりもx、zともに増加する方向への負の勾配が大きくなった。つまり、 $^1B_1$ 状態のポテンシャル曲面はethylenedioneとして $C_2O_2$ が解離することによる安定化よりも、CO二分子として解離する安定化のほうが大きいことを示している。図 3 の分子軌道からも $^1B_1$ 状態への電子遷移によって基底状態のCO二分子と励起状態のベンゼンが生成することが示唆されている。

ポテンシャル曲面から $^1B_1$ 状態の反応機構は明らかになったが、山田らの実験で用いた光は $\lambda_{EX} \geq 390\text{nm}$ であり、図 1、図 2 の分子がともに $\lambda = 460\text{nm}$ 付近に類似した吸収ピークを持つこと及び実験で得られた紫外可視吸収スペクトルから $S_1$ 状態、つまり $^1B_2$ 状態から光分解反応が進むことが示唆されている。[1]そこで、 $^1B_2$ 状態に光励起された場合の反応機構を明らかにするために遷移状態および中間体の探索を行った。詳細は当日報告する。

[1] H. Uno, Y. Yamashita, M. Kikuchi, H. Watanabe, H. Yamada, T. Okujima, T. Ogawa, N. Ono, *Tetrahedron Lett.*, **2005**, 46, 1981

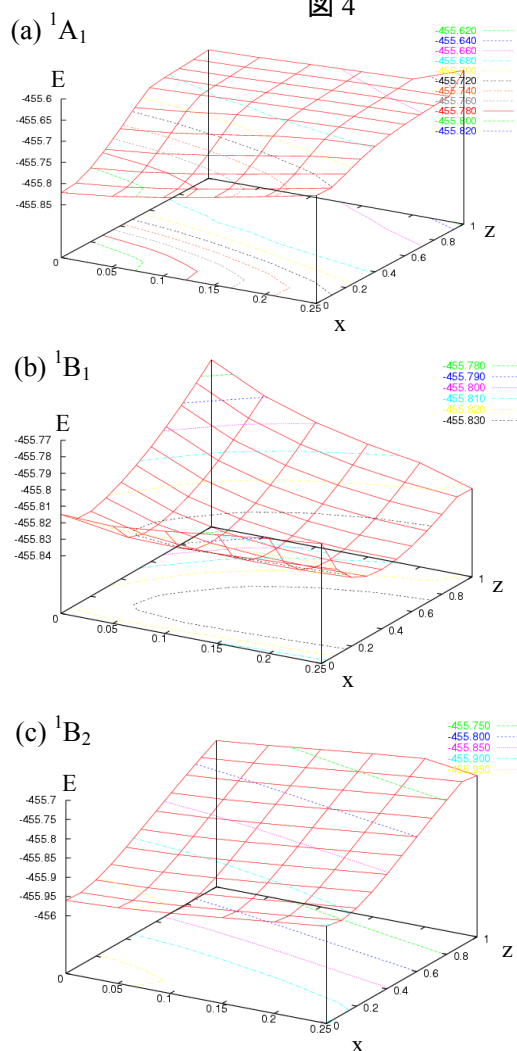


図 5 各励起状態のポテンシャル曲面

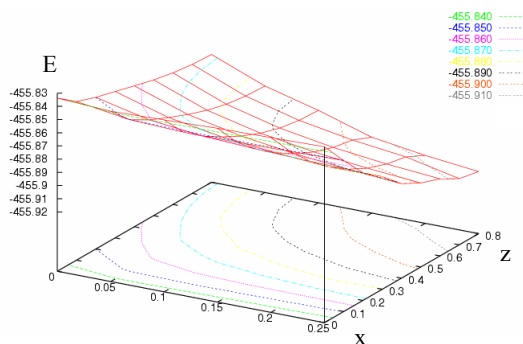


図 6 構造緩和させた場合の $^1B_1$ 状態のポテンシャル曲面