

カルボキシフラーレンの集合体形成に関する理論的研究

(青学大・理工) ○大極光太、中山照朗、中田恭子

【序】フラーレン類は内部に空洞を持つ炭素の多面体であり、特異な分子構造そのものが大きな特徴の一つである。そのようなフラーレン類について、その集合体の形を自在に決定し合成することができれば、新しい機能性材料やその機能性の強化が期待できる。本研究では水素結合によるフラーレン集合体の構築（フラモデル）を目的として COOH 基が直接フラーレン (C_{60}) に結合したカルボキシフラーレンの安定性とその集合体について理論的研究を行った。

【方法】カルボキシフラーレンの構造異性体と、反応経路の計算には密度汎関数法 (B3LYP/6-31G(d,p)) により構造最適化を行い、振動解析によりゼロ点補正を考慮した反応エネルギーを計算した。

【結果と考察】 $C_{60}(COOH)_n$ の安定性 : $n=2$ では COOH 基が結合する位置によって様々な構造異性体があるが、その中でも 6 員環の ortho 位と para 位に結合する構造が安定であり (図 1 : O2 と P2)、特に二重結合性の強い CC 結合に COOH 基が結合する O2 が最安定になることがわかった。 $n \geq 2$ について、 C_{60} とシュウ酸との反応エネルギー $\{C_{60} + (n/2)(COOH)_2 \rightarrow C_{60}(COOH)_n\}$ を見てみると、para 位構造では反応エネルギーが $-0.3(n=2), 3.9(n=4), 10.0(n=8)$ kcal/mol と増加する。一方 ortho 位構造ではすべての n で発熱反応であり、 n の増加に伴い結合エネルギーは単調に減少する。すなわち、COOH 基の結合が増えても $C_{60}(COOH)_n$ の安定性は保たれたままであることがわかる。

$C_{60}(COOH)_n$ の形成 : $C_{28}H_{12}$ を C_{60} のモデル分子として、シュウ酸の COOH 基が $C_{28}H_{12}$ の π 共役炭素表面に結合し、O2 型 $C_{28}H_{12}(COOH)_2$ が生成するときの反応を調べた (図 2)。反応過程として (1)

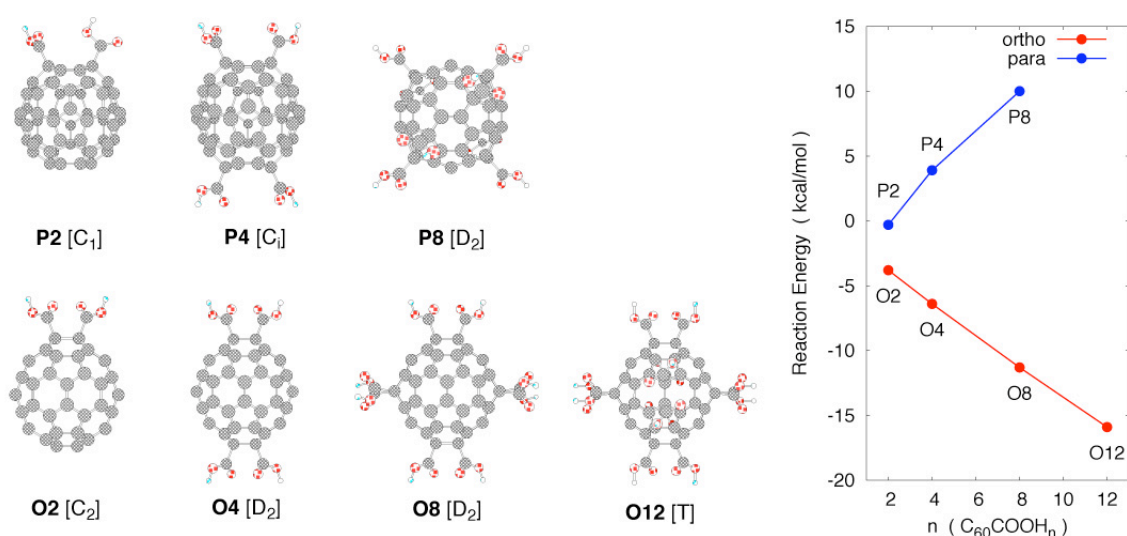


図 1 カルボキシフラーレンの構造と反応エネルギー (kcal/mol)

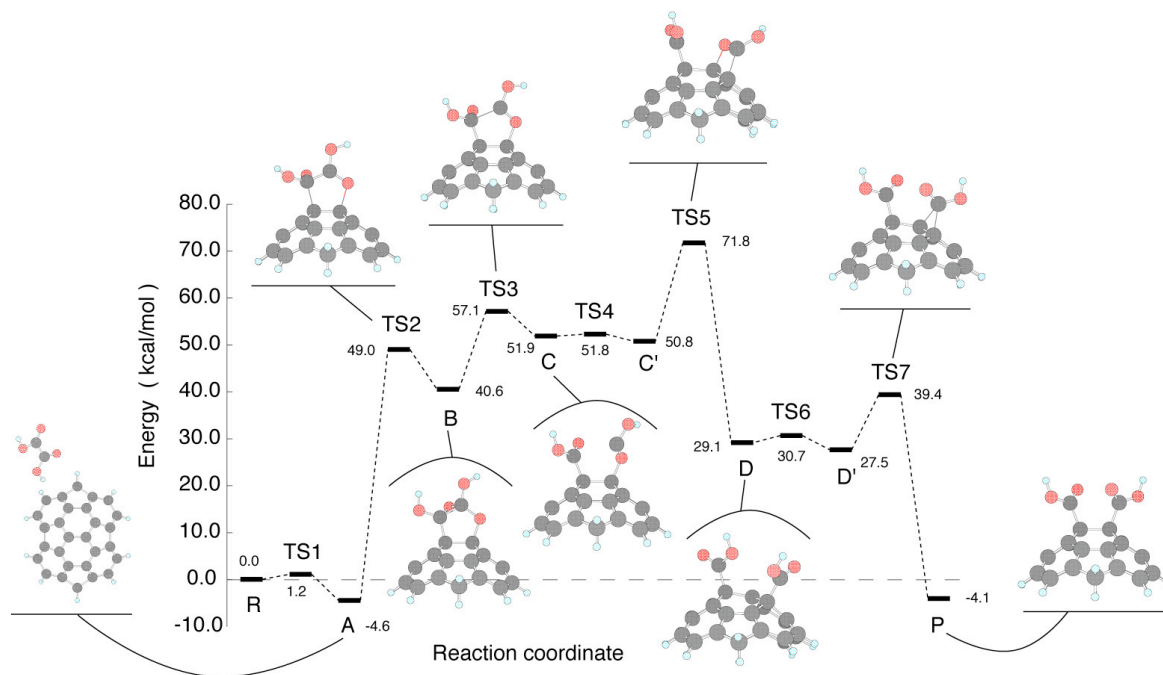


図2 反応経路 $\{C_{60}^+ + (n/2) (COOH)_2 \rightarrow C_{60}(COOH)_n\}$ とそのエネルギー (kcal/mol)

C=C 結合への環化付加反応[TS2]、(2) (COOH)₂ 部分の C-C 結合の解裂[TS3]、(3) C-O 結合の解裂と C-C 結合の生成[TS5]、(4) meta 位から para 位への構造変化[TS7]がある。エネルギー障壁はそれぞれ 49.0 (R→TS2)、16.5 (B→TS3)、21.0 (C'→TS5)、11.9 (D'→TS7) kcal/mol であり、初期段階である環化付加反応が特に大きく、この反応の律速段階になる。

集合体の安定性：フラモデル理論では COOH 基の結合方向と数により、その集合体の構造が決まる。P4 や O4 なら 1 次元配列 (フラーレンファイバー)、O8 なら 2 次元配列 (フラーレンシート)、P8 や O12 なら 3 次元配列 (フラーレンダイヤモンド、グリッド) である。2 組の COOH 基の水素結合エネルギーをモデル分子で見積もると、ortho 型構造 $\{C_{21}H_{12}(COOH)_2\}$ では -24.8 kcal/mol、para 型構造 $\{C_{28}H_{12}(COOH)_2\}$ では -20.9 kcal/mol である。ortho 型構造が para 型構造より約 4 kcal/mol 低いことから、水素結合の数が同じである場合は ortho 型構造による集合体の方が熱力学的に安定になると考えられる。

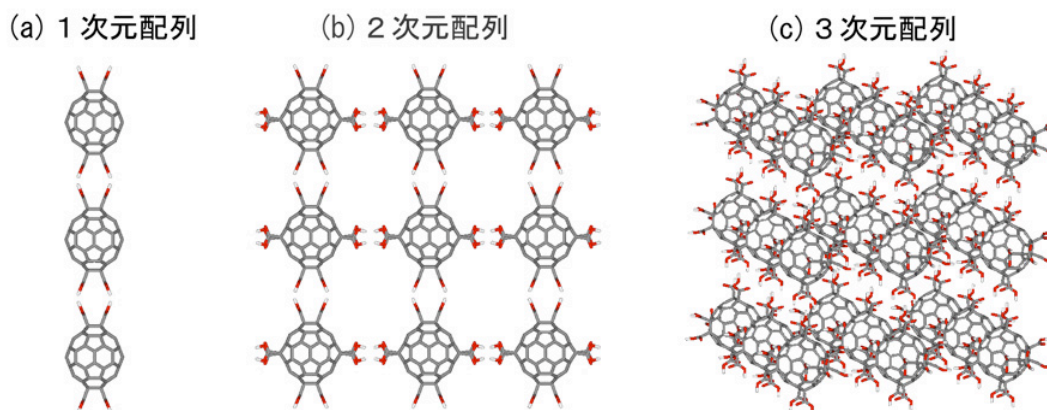


図3 カルボキシフラーレンの水素結合による集合体