

C₆₂ 異性体からの C₂ 脱離の活性化エネルギー○長島大¹, 佐藤徹^{1,2}, 田中一義¹¹ 京都大学大学院工学研究科 (〒 615-8530 京都市西京区京都大学桂)² 京都大学 触媒・電池元素戦略ユニット (〒 615-8530 京都市西京区京都大学桂)

【緒言】

フラーレン C₆₀ は発見以後、様々な研究が盛んに行われてきたがその詳細な生成機構については未だに解明されていない^[1]。Irlle らは QM/MD 計算により出発物から巨大フラーレンを経て、ケージ構造を保ちながら自己収縮を繰り返し C₆₀ が生成する機構を提唱した^[2]。この収縮過程は C₂ 単位での脱離機構であることがわかっている。本研究ではこの脱離過程最終段階であると考えられる C₆₂ からの C₆₀ の生成機構を IRC 計算を用いて検討した。

【方法】

C₆₂ は IPR に従わないため、様々な異性体が考えられる。本計算で用いる C₆₂ 分子の構造は C₂ を C₆₀ へあらゆる配向から接近させ構造最適化計算を行うことで得た。得られた全ての構造について振動解析計算および IRC 計算を行った。ここでは全ての分子について Gaussian09 を用いて計算を行った。汎関数と基底関数には B3LYP/3-21G を用いた。

【結果】

計算の結果、3種類のケージ構造とその他2種類の C₆₂ が得られた。このケージ型分子 (Fig.1(a-c)) は、それぞれ全 C₆₂ 異性体中 5,2,1 番目に安定な構造である^[3]。また、Fig.1(d),(e) はそれぞれ C₆₀ 上 5-6 結合、6-6 結合上へ C₂ が垂直結合した構造である。各ケージ構造からの C₂ 脱離のエネルギープロファイルを Fig.2 に示した。この脱離反応は中間体 Im1 と Im2 を経由した二段階反応で、それぞれ 4.75eV から 5.23eV と非常に高い活性化障壁をもつことがわかった。

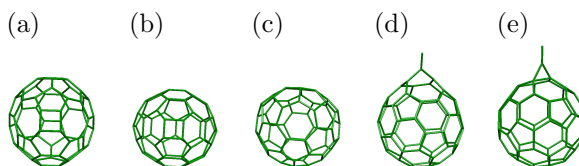
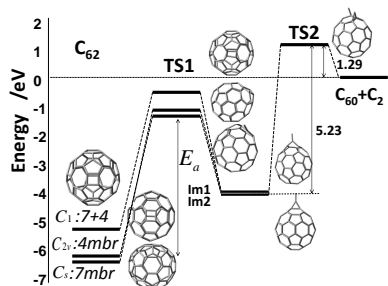
Fig. 1: 安定な C₆₂ 異性体:(a) C₁:7+4; (b) C_{2v}:4mbr; (c) C_s:7mbr; (d) Im1; and (e) Im2.Fig. 2: エネルギープロファイル: C₆₂ → C₆₀ + C₂.

Table 1: ケージ構造からの中間体生成反応の活性化エネルギー

| 初期構造 | 活性化エネルギー / eV |
|-----------------------|---------------|
| C ₁ :7+4 | 4.75 |
| C _{2v} :4mbr | 4.85 |
| C _s :7mbr | 5.28 |

参考文献

- [1] E. Osawa *J. Comput. Chem. Jpn.* **10**, A31 (2011).
 [2] S. Irlle, G. Zheng, Z. Wang, K. Morokuma *J. Phys. Chem. B.* **110**, 14531 (2006).
 [3] Y. Cui, D. Chen, W. Tian, J. Feng *J. Phys. Chem. A.* **111**, 7933 (2007).