

カーボンナノチューブの閉じ込め効果を利用した 1,3-双極子付加環化反応の選択性制御: 密度汎関数法計算

(京工繊大院) ○福浦 秀太・湯村 尚史

Modulating regioselectivity of 1,3-dipolar cycloaddition by carbon nanotube confinements: A dispersion-corrected density functional theory study (*Kyoto Institute of Technology*) ○Shuta Fukuura, Takashi Yumura

Dispersion-corrected density functional theory (DFT) calculations and QM/MM ONIOM methods were employed to investigate whether the nanotube confinement has an impact on modulating regioselectivity of 1,3-dipolar cycloaddition. In particular, we traced 1,3-dipolar cycloaddition of phenylacetylene with phenyl azide (entry 1) and phenylacetylene with benzyl azide (entry 2) inside an armchair (m,m) carbon nanotube ($8 \leq m \leq 10$). In either entry 1 or 2, two N-C bonds are formed to yield 1,4- and 1,5-triazole products along 1,4- and 1,5-approach reactions. DFT calculations for entry 1 revealed that though activation energy (E_a) of 1,4-approach remains ~ 17 kcal/mol regardless of tube diameter, that of 1,5-approach strongly depends on the tube diameter and increases up to 22.3 kcal/mol as tube diameter decreases. On the other hand, entry 2 did not show such trends of E_a . This difference between entries 1 and 2 come from whether a methylene group exists between phenyl and acetylene moieties.

Keywords : Density functional theory (DFT) calculations; Carbon nanotubes; 1,3-dipolar cycloaddition; Regioselectivity

分散力補正密度汎関数法と QM/MM ONIOM 法を組み合わせた理論計算により、カーボンナノチューブの閉じ込め効果が 1,3-双極子付加環化反応の選択性に与える影響を調査した。具体的には、(m,m) チューブ ($8 \leq m \leq 10$) 内でのフェニルアセチレンとフェニルアジド (Entry 1)、およびフェニルアセチレンとベンジルアジド (Entry 2) による 1,3-双極子付加環化反応を追跡した。いずれの反応でも、二つの N-C 結合が形成され、1,4-および 1,5-triazole の二つの生成物が得られる。理論計算の結果、Entry 1 では、1,4-トリアゾール生成反応 (1,4-アプローチ) の活性化エネルギー (E_a) はチューブ直径によらず約 17 kcal/mol となった。一方、1,5-アプローチの E_a は直径の小さなチューブを用いることで最大 22.3 kcal/mol まで増大し、チューブの閉じ込め効果の影響を強く受けることがわかった (Fig. 1)。これに対し、Entry 2 ではこのような傾向は見られなかった。Entry 1 と 2 の間に生じるこのような差異は、Entry 2 のアジド部分に挿入されたメチレン基に起因する。

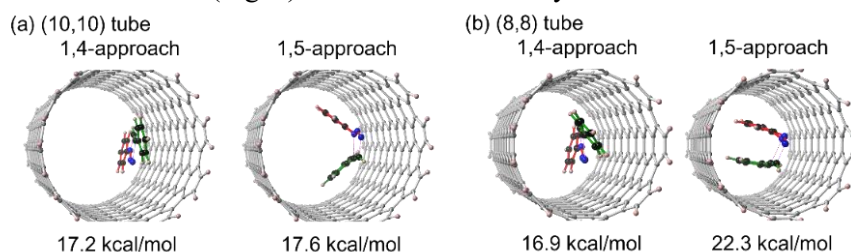


Figure 1. Optimized structures of transition states in entry 1 with tube surroundings. The values in kcal/mol indicate the energy of transition state relative to the first complex between the two reaction species.