

芳香族炭化水素およびフラーレンの求電子性指数と反応性

○福富 亮平、相原 惇一

静岡大学理学部 (〒422-8529 静岡市大谷 836)

【緒言】フラーレンは求核反応性が非常に大きい。そこで、Parr らが定義した求電子性指数¹⁾と本研究室で確立した陰イオン局在化エネルギー²⁾を用いて、一連の芳香族炭化水素およびフラーレンの求核反応性を調べ、両者による相関があることを見つけた。

【方法】分子が ΔN_{\max} 個の電子を取り込んだときそのエネルギーが最低になったとすると、 ΔN_{\max} を最安定電荷数という。 I_p をその分子のイオン化エネルギー、 E_a を電子親和力とすると、 ΔN_{\max} は $(I_p + E_a) / 2(I_p - E_a)$ で与えられ、そのときの分子のエネルギーの低下度 $\omega = (I_p + E_a)^2 / 8(I_p - E_a)$ を求電子性指数と定義する。また、分子 M の陰イオン局在化エネルギー (anion LE) は $\text{anion LE} = (\text{MH}^- \text{の生成熱}) - (\text{M と H の生成熱の和})$ で定義される。分子内で最も求核反応性の大きい部位での anion LE を最小陰イオン局在化エネルギー (min anion LE) という。そこで、一連の芳香族炭化水素 (交互炭化水素 + 非交互炭化水素) およびフラーレンに対して、これらの指数を PM3 分子軌道法を用いて計算し解析した。

【結果と考察】 min anion LE は分子の局所的性質、 ω は分子の全体的性質であるが、2つの間には検討

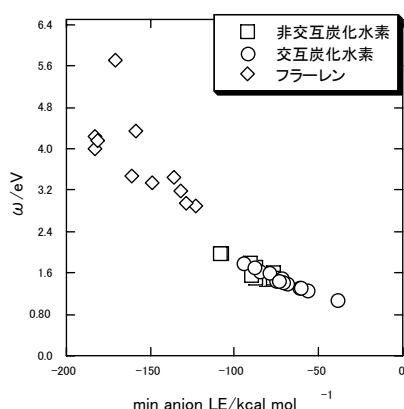
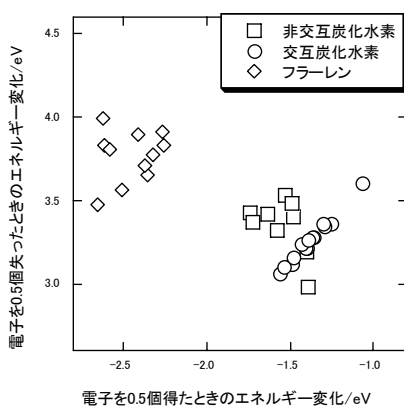
図1. min anion LEと ω の相関

図2. 0.5個の電子の授受に伴うエネルギー変化

したすべての分子に対してよい相関があることがわかった (図1)。このことは、電子を引きつけやすい分子では、かならず求核反応性が大きい部位があることを意味する。また min anion LE と ΔN_{\max} にもよい相関があり、フラーレン類の求核反応性が格段に大きいことがわかる。

次に、すべての分子について、0.5 個の電子を得たときと 0.5 個の電子を失ったときのエネルギーの変化を調べた (図2)。この場合は全体を通じての相関は認められないが、交互炭化水素である多環式芳香族炭化水素ではきれいな直線関係が見られた。

これらの分子では、ヒュッケル分子軌道法での anion LE と cation LE が等しいことからわかるように、求電子反応性と求核反応性が比例することを反映している。非交互炭化水素の一種であるフラーレンはこの直線関係から左の方に大きくずれており、ベンゼン系炭化水素より求核反応性ははるかに大きいことを表している。

【参考文献】 1) R. G. Parr et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1922.

2) N. Mizorogi and J. Aihara, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 3368.