

## 反応性指標としての振電相互作用密度: C<sub>60</sub> の環化付加反応への応用

○佐藤 徹, 岩原直也, 春田直毅, 田中 一義  
京大院工

【序】 C<sub>60</sub> に対する求核的環化付加反応は、隣接 6 員環間の 2 重結合で生じることが実験的に知られている [1]。しかし、C<sub>60</sub> の LUMO は 3 重縮退し、分子全体に非局在化していることから、フロンティア軌道理論ではこの反応性を説明できない。本研究では、振電相互作用（電子と核振動の相互作用）に注目し、電子状態だけでなく、核振動を合わせて考えることで、C<sub>60</sub> の反応性を説明する [2]。

【振電相互作用密度】 反応モードに対する振電相互作用の大きさ（振電相互作用定数） $V_s$  は、次式で表される [3]。

$$V_s = \int \eta_s(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}, \text{ where } \eta_s(\mathbf{r}) = \Delta\rho(\mathbf{r}) \times v_s(\mathbf{r}). \quad (1)$$

ここで、 $\Delta\rho(\mathbf{r})$  は、電荷移動状態と中性状態との間の電子密度の差を表す。 $v_s(\mathbf{r})$  は、電子に働く核ポテンシャルを反応モード座標で微分したもので、反応の進行に伴う核の運動を反映する。これらの積  $\eta_s(\mathbf{r})$  は、振電相互作用密度と呼ばれる [3]。本研究では、C<sub>60</sub> anion に対して、振電相互作用密度解析を行った。

【結果と考察】 C<sub>60</sub> anion の  $T_{1u}(z)$  電子状態に対する  $\eta_s(\mathbf{r})$  を図 1(a) に示す。 $\eta_s(\mathbf{r})$  は、反応サイトである隣接 6 員環間の 2 重結合で、大きな分布を持ち、それは紙面の表と裏の 2 箇所ある。また、図 1(b) は、ethylene anion に対する  $\eta_s(\mathbf{r})$  であり、C<sub>60</sub> anion と同じ形状の分布を持つことが分かる。このことは、C<sub>60</sub> 骨格の中には、ethylene と類似のサイトが埋め込まれていることを表している。C<sub>60</sub> anion の残りの縮退電子状態  $T_{1u}(x)$  及び  $T_{1u}(y)$  に対しても、同様の分布が得られるため、C<sub>60</sub> には全部で 6 個の ethylene が埋め込まれていることになる。この結果は、 $T_h$  対称の 6 付加体が実験的に得られていることと一致する [4]。

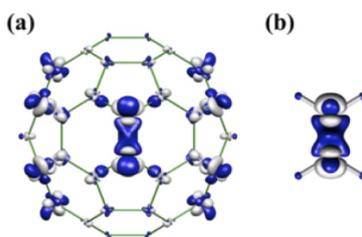


図 1: 反応モードに対する振電相互作用密度。(a) C<sub>60</sub> anion, (b) ethylene anion.

【結論】 フロンティア軌道理論では、説明することが困難であった C<sub>60</sub> の求核的環化付加反応の位置選択性を、反応モードに対する振電相互作用密度により説明する事ができた。本方法の利点は以下の通りである。

1. 軌道近似が不要。
2. 電子状態計算の近似の詳細によらない。post Hartree-Fock 計算の結果を用いる事ができる。
3. 軌道の局在化の操作が不要。

振電相互作用密度解析により、非局在化したフロンティア軌道からは見出す事が困難であった、官能基の描像が得られるものと考えられる。

[1] Y. Rubin et al, *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 344.

[2] T. Sato et al. *Chem. Phys. Lett.* **531** (2012) 257.

[3] T. Sato et al, *J. Phys. Chem. A* **112** (2008) 758.

[4] B. Kräutler et al, *Angew. Chem. Int. Ed.* **34** (1995) 87.