

C₆₀ 多段階環化付加反応に対する振電相互作用密度解析

○春田直毅¹、佐藤徹^{1,2}、田中一義¹

¹ 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】

近年、材料化学の分野で、PCBMをはじめとする様々なフラレン誘導体の合成がなされている。フラレン付加反応における領域選択性の正確な理論予測が可能になれば、新規フラレン材料を設計する上で非常に有用であると考えられる。

しかし、フラレンのフロンティア軌道は分子全体に非局在化するため、フロンティア軌道理論では領域選択性を説明できない。我々は新たな反応性指標として、振電相互作用密度 (VCD) を最近提案した [1,2]。反応性指標としての VCD は、Parr–Yang の概念的密度汎函数理論 [3] の枠組みの中で定式化される。VCD 理論では、電荷移動相互作用 (軌道相互作用) による安定化だけでなく、構造緩和による安定化を考慮して、領域選択性が議論される。

我々は今までに、VCD 理論に基づき、C₆₀[2]、C₇₀[4]、La₂@C₈₀[5] の領域選択性の説明を行った。その中で、これらの分子の反応サイトが、エチレンと同じ VCD 分布を持つことを明らかにした。これは、Diels–Alder 反応において、フラレンがジエノフィルとして働くという実験事実と一致するものである。このように、VCD を用いることで、フラレンに埋め込まれた官能基の描像を抽出することができる。

本研究ではまず、反応プロファイルを計算することで、C₆₀ 環化付加反応における振電相互作用の役割を明らかにする。さらに、VCD 理論を用いて、C₆₀ に対する多段階環化付加反応の領域選択性を説明する [6]。C₆₀ 多付加体としては、一付加体から六付加体までが実験的に合成されている [7-9]。

【理論】

反応分子が電荷移動状態 $|\Psi_{CT}\rangle$ にあるとき、引き起こされる構造緩和の大きさは、振電相互作用定数 (VCC) V_s で特徴づけられる。

$$V_s := \left\langle \Psi_{CT} \left| \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial Q_s} \right)_{\mathbf{R}_0} \right| \Psi_{CT} \right\rangle. \quad (1)$$

ここで、 \hat{H} は分子 Hamiltonian、 Q_s は反応座標、 \mathbf{R}_0 は構造緩和前の構造を表す。

V_s は VCD $\eta_s(\mathbf{r})$ の積分値として表すことができる [1]。

$$V_s = \int \eta_s(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}, \quad \eta_s(\mathbf{r}) := \Delta\rho(\mathbf{r}) \times v_s(\mathbf{r}). \quad (2)$$

ここで、 \mathbf{r} は三次元空間座標、 $\Delta\rho(\mathbf{r})$ は電荷移動に伴う差電子密度、 $v_s(\mathbf{r})$ は一電子に働く核-電子ポテンシャルを反応座標 Q_s に関して一階微分したものを表す。

【計算方法】

まず、C₆₀ とブタジエンの環化付加反応において、構造緩和あり/なしの場合の反応プロファイルを計算した。構造緩和ありの場合には、新たに結合が生成する炭素原子間の距離を様々な値で固定し、その他の自由度について最適化を行った。計算レベルは B3LYP/6-311G(d,p) とした。

次に、C₆₀ 多段階環化付加反応に対する VCD 解析を行った。反応分子として、 n 個のブタジエンが付加した C₆₀ n -多付加体 ($n = 1, \dots, 5$) を中性状態で構造最適化し、振動解析を行った。さらに、その構造において、アニオン状態を電荷移動状態として計算した。計算レベルは全て B3LYP/6-311G(d,p) とした。その後、各規準モードに対する VCC を計算し、有効モードを求めた。有効モードは、VCC を重みとして各規準モードを足し上げたもので、ポテンシャル面の最急降下方向に一致することから、有効モードを反応モードとみなした。最後に、反応性指標として、有効モードに対する振電相互作用密度を計算した。

【結果】

Fig. 1 に、 C_{60} とブタジエンの環化付加反応の反応プロファイルを示す。 C_{60} 環化付加反応は、五員環

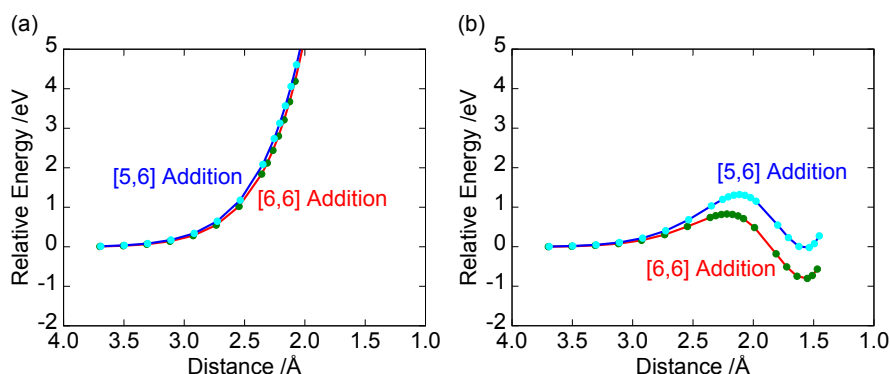


Fig. 1 Reaction profiles of C_{60} + butadiene (a) without structural relaxation, (b) with structural relaxation. The horizontal line shows the distance between carbon atoms which form new single bonds. The vertical one shows the relative energy to the sum of energies of the isolated reactants.

と六員環の間の [5,6] 結合ではなく、六員環どうしの中の [6,6] 結合で生じることが実験的に知られている。しかし、構造緩和を考慮しない反応プロファイルでは、[5,6] 反応と [6,6] 反応の間で違いは見られなかった [Fig. 1(a)]。このことは通常のフロンティア軌道理論で、 C_{60} の領域選択性が説明できないことに対応している。一方、構造緩和を考慮すると、[6,6] 反応の方が低い反応障壁を示した [Fig. 1(b)]。従って、 C_{60} の領域選択性は、構造緩和 (振電相互作用) の大きさによって決まることが分かった。

次に、 C_{60} 多段階環化付加反応に対する VCD 解析の結果の一部を Fig. 2 に示す。 C_{60} と同様、全ての

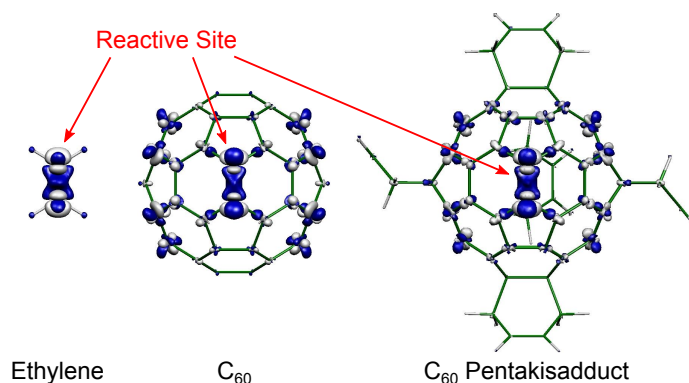


Fig. 2 VCDs of ethylene, C_{60} , and C_{60} pentakisadduct.

C_{60} 多付加体が、反応サイト上にエチレンと同じ VCD 分布を持つことが分かった。これは、多段階環化付加反応において、 C_{60} 多付加体がジエノフィルとして働くという実験事実と一致する。さらに各段階において、VCD 理論から予測される位置異性体はいずれも、実験的に報告されている主生成物と一致することを確認した。特に六付加体に関しては、六回回映軸を有する異性体の生成が予測され、これも過去の実験報告と一致した [8,9]。

参考文献

- [1] T. Sato *et al.*, J. Phys. Chem. A **112**, 758 (2008).
- [2] T. Sato *et al.*, Chem. Phys. Lett. **531**, 257 (2012).
- [3] R. G. Parr and W. J. Yang, J. Am. Chem. Soc. **106**, 4049 (1984).
- [4] N. Haruta *et al.*, J. Org. Chem. **77**, 9702 (2012).
- [5] N. Haruta *et al.*, J. Org. Chem. **80**, 141 (2015).
- [6] N. Haruta *et al.*, Tetrahedron **70**, 3510 (2014).
- [7] A. Hirsch *et al.*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **33**, 437 (1994).
- [8] A. Hirsch *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **116**, 9385 (1994).
- [9] B. Kräutler and J. Maynollo, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **34**, 87 (1995).