

パイ共役系の電子物性に関する理論的研究
Theoretical Study on Electronic Properties of pi-Conjugated Systems

京都大学工学研究科分子工学専攻分子理論化学講座 佐藤 徹

1 背景と目的

C₆₀ に対する求核的環化付加反応は、隣接 6 員環間の 2 重結合で生じるが、C₆₀ 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することが困難である。われわれは、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、C₆₀ の反応性を説明した [1]。

C₇₀ の環化付加反応においても、従来のフロンティア軌道理論による予測と実験とは一致しない。本研究では、有効モードに対する振電相互作用密度が、ジエノフィルの存在を明らかにし、局在伸縮モードに対する振電相互作用定数が領域選択性を定量的に表すことを、C₇₀ を対象として示す。

2 検討内容

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 [2]。

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

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 [2]。本研究では、C₇₀ anion の有効モードに対して、振電相互作用密度解析を行った。また、局在伸縮モードを仮想的な反応モードと考え、振電相互作用定数を計算した。

3 結果と考察

有効モードに対する振電相互作用密度解析の結果は、エチレンと同様の密度分布を C₇₀ の骨格内に持つことを示していた。C₇₀ anion の E_1'' 電子状態における局在伸縮モードに対する振電相互作用定数を表 1 に示す。

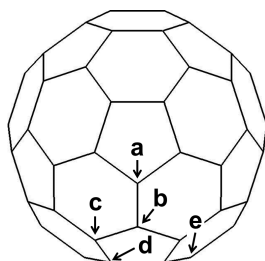


図 1: C_{70} における結合。

表 1: 局在伸縮モードに対する
振電相互作用定数。

結合	振電相互作用定数 / 10^{-4} a.u.
a-a	0.316
a-b	-0.782
b-c	0.339
c-c	-0.442
c-d	0.123
d-d	-0.209
d-e	0.031
e-e	-0.024

最も反応性の高い結合 **a-b** において [3,4]、振電相互作用定数が負で絶対値の大きな値をとることがわかる。

【結論】有効モードに対する振電相互作用密度により、 C_{70} がジエノフィルとしてはたらくことが理解できる。また、局在伸縮モードに対する振電相互作用定数を求めることにより、領域選択性の定量的な比較が可能になる。

- [1] T. Sato et al. *Chem. Phys. Lett.* **531** (2012) 257.
- [2] T. Sato et al, *J. Phys. Chem. A* **112** (2008) 758.
- [3] A. Hermann et al, *Helv. Chim. Acta* **77** (1994) 1689.
- [4] M.S. Meier et al, *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994) 7044.

発表論文

- (1)Tohru Sato, Naoya Iwahara, Kazuyoshi Tanaka, *Phys. Rev. B Rapid Communication*, 85, 161102(R) 1-5 (2012).
- (2)Naoya Iwahara, Tohru Sato, Kazuyoshi Tanaka, *J. Chem. Phys.*, 136, 174315 1-6 (2012).
- (3)Naoki Haruta, Tohru Sato, Kazuyoshi Tanaka, *J. Org. Chem.*, 77, 9702-9706 (2012).
- (4)Tohru Sato, Motoyuki Uejima, Naoya Iwahara, Naoki Haruta, Katsuyuki Shizu, Kazuyoshi Tanaka, *J. Phys. Conf.*, in press.
- (5)Naoki Haruta, Tohru Sato, Naoya Iwahara, and Kazuyoshi Tanaka, *J. Phys. Conf.*, in press.