

4E05

C₆₀ の Diels-Alder 反応の振電相互作用密度解析

(京大院工)

○佐藤 徹, 岩原直也, 田中一義

【序】 C₆₀ の LUMO は三重に縮退しており、また、その軌道相は図 1 に示すように分子全体に非局在化している。C₆₀ に対する Diels-Alder 反応は隣接 6 員環の間の C=C 結合において起こることが、実験的に知られている [1]。しかし、フロンティア軌道が非局在化しているため、従来のフロンティア軌道理論では、このような C₆₀ の反応性を説明できない [2]。本研究では、C₆₀ のこのような反応性を明らかにする指標として、振電相互作用密度が有効であることを示す。

【理論】 Parr と Yang は、密度汎関数理論に基づき、フロンティア軌道理論を議論している [3]。基質 S の電子数を N 、すべての核から 1 つの電子に作用するポテンシャルを $u(\mathbf{x})$ とするとき、化学ポテンシャル $\mu[N, u]$ の全微分は

$$d\mu = 2\eta dN + \int f(\mathbf{x}) du(\mathbf{x}) d^3\mathbf{x}$$

となる。ここで $f(\mathbf{x})$ は福井関数、 η は hardness である。反応が起こる位置は $|d\mu|$ を最大にする場所であり、福井関数 $f(\mathbf{x})$ は反応性指標となる。福井関数は

$$f(\mathbf{x}) = \left(\frac{\partial \rho}{\partial N} \right)_u$$

と書くことができるので、求核攻撃の場合、凍結軌道近似の下でこれはフロンティア電子密度に近似的に等しい: $f(\mathbf{x}) \approx \rho_{\text{LUMO}}(\mathbf{x})$ 。このようにしてフロンティア軌道理論が得られる。

一方、振電相互作用は分子 Hamiltonian の平衡核配置近傍での Hertzberg-Teller 展開

$$H(\mathbf{r}, Q_i) = H(\mathbf{r}, 0) + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial Q_i} \right)_0 Q_i + \dots$$

の第二項で定義される。ここで \mathbf{r} は電子の座標、 Q_i は、モード i の規準座標である。非縮退系の場合、振電相互作用定数は電子波動関数 $\Psi(\mathbf{r}, 0)$ に対する $(\partial U / \partial Q_i)_0$ の期待値 V_i であり、さらにこれは

$$V_i = \langle \Psi(\mathbf{r}, 0) | \left(\frac{\partial U}{\partial Q_i} \right)_0 | \Psi(\mathbf{r}, 0) \rangle = \int d^3\mathbf{x} \Delta\rho(\mathbf{x}) \times \left(\frac{\partial u(\mathbf{x})}{\partial Q_i} \right)_0 = \int d^3\mathbf{x} \eta_i(\mathbf{x})$$

と書くことができる。ここで $\Delta\rho$ は電荷移動による差電子密度であり、

$$\eta_i(\mathbf{x}) = \Delta\rho(\mathbf{x}) \left(\frac{\partial u(\mathbf{x})}{\partial Q_i} \right)_0$$

を振電相互作用密度 η_i と定義する [4, 5]。 η_i の分布を解析することにより、振電相互作用を電子構造と振動構造と関連づけることが可能となる。

ここで福井関数を

$$f(\mathbf{x}) \approx \Delta\rho(\mathbf{x})$$

と近似し、核の変位として有効モードに関するもの Q_s のみを考慮することになると

$$du = \left(\frac{\partial u(\mathbf{x})}{\partial Q_s} \right)_0 dQ_s$$

となるので

$$d\mu = 2\eta dN + \int \Delta\rho(\mathbf{x}) \left(\frac{\partial u(\mathbf{x})}{\partial Q_s} \right)_0 dQ_s d^3\mathbf{x} = 2\eta dN + \int \eta_s(\mathbf{x}) dQ_s d^3\mathbf{x}$$

となり、振電相互作用密度 η_s を反応性指標として用いることが可能であると考えられる。

【計算】我々は、これまでに C_{60} モノアニオンの動的 $T_{1u} \otimes (2a_g \oplus 8h_g)$ Jahn-Teller Hamiltonian の厳密対角化を行い、振電相互作用定数を光電子スペクトルから求めること、ならびに理論計算によりそれを再現することに成功している [6]。さらに、振電相互作用密度解析により、モードの違いによる相互作用の大きさを説明している [7]。本研究では、これらの結果を用いて有効モードに対する振電相互作用密度解析を行うことで反応性指標としての可能性について検討した。

【計算結果】振電相互作用密度は、図 2(a) のようになった。隣接する 6 員環の間の 2 箇所の C=C 結合に大きな分布を持つことがわかる。また、エチレンの振電相互作用密度は、図 2(b) のようになり、同様の分布をしている。 C_{60} の骨格の中に 2 つのエチレンが埋め込まれた形状となっている。

【結論】振電相互作用密度を有効モードについて求めることにより、 C_{60} の Diels-Alder 反応における反応性を説明できることが分かった。

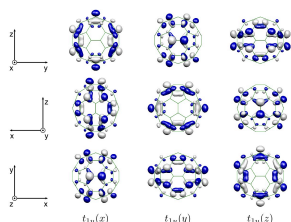


図 1: C_{60} の三重縮退した最低空軌道 (LUMO)。分子全体に非局在化している。

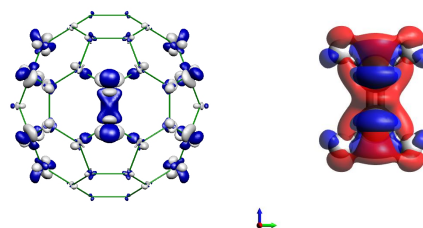


図 2: (a) C_{60} と (b) エチレンの有効モード (反応モード) における振電相互作用密度。 C_{60} の骨格の中に 2 つのエチレンが埋め込まれた形状となっている。

参考文献

- [1] Y. Rubin, S. Khan, D. I. Freedberg, C. Yeretzyan, Synthesis and X-ray structure of a diels-alder adduct of C_{60} , J. Am. Chem. Soc. 115 (1993) 344–345.
- [2] H. Fujimoto, Y. Nakao, K. Fukui, Orbital interactions in sizable systems. chemical bondings and regioselectivities in C_{60} -transition metal complexes, J. Mol. Struct. 300 (1993) 425–434.
- [3] R. G. Parr, W. Yang, Density functional approach to the frontier-electron theory of chemical reactivity, J. Am. Chem. Soc. 106 (1984) 4049–4050.
- [4] T. Sato, K. Tokunaga, K. Tanaka, Vibronic coupling in naphthalene anion: Vibronic coupling density analysis for totally symmetric modes, J. Phys. Chem. A 112 (2008) 758–767.
- [5] T. Sato, K. Tokunaga, N. Iwahara, K. Shizu, K. Tanaka, Vibronic coupling constant and vibronic coupling density, in: H. Koeppe, H. Barentzen, D. R. Yarkony (Eds.), The Jahn-Teller Effect: Fundamentals and Implications for Physics and Chemistry, Springer Series in Chemical Physics 97, Springer-Verlag, Heidelberg and Berlin, 2009, pp. 99–129.
- [6] N. Iwahara, T. Sato, K. Tanaka, L. F. Chibotaru, Vibronic coupling in C_{60}^- anion revisited: Precise derivations from photoelectron spectra and dft calculations, Phys. Rev. B 82 (2010) 245409 1–10.
- [7] N. Iwahara, T. Sato, K. Tanaka, C_{60}^- と picene $^-$ における Coulomb 相互作用と振電相互作用, in: 日本物理学会 2011 年秋季大会, 2011, pp. 24pTG-2.