

単環状ボロンクラスターカチオンの構造と安定性

(明治薬大) 溝口 則幸

1. はじめに

単環状のボロンクラスター B_n は単環状炭素クラスター C_n と同様に、面外に広がる π 分子軌道と分子面上に広がる面内 π 分子軌道を持つ。これらの二種類の π 電子による芳香族性は二重芳香族性と呼ばれる。最近、我々は、単環状のボロンクラスターに対して、ヒュッケル則の有効性を検討し、面外 π 電子と同様に、面内 π 電子による安定性・不安定性に対してもヒュッケルの $4n+2$ 則が成立することを示し、中性およびジカチオン状態の単環状のボロンクラスター B_n は、面外 π 電子の数と面内 π 電子の数が共に $4m+2$ であるときにのみ、つまり、二重芳香族であるときにのみ、結合交替のない構造が安定であることを明らかにした。¹⁾ 単環状の炭素クラスターに対しても、同じ結果が成り立つ。²⁾ 本講演では、さらに、奇数個のボロン原子からなるクラスターのカチオンの構造と二重芳香族性を検討した。

2. 単環状のボロンクラスターカチオンの面外 π 電子数と面内 π 電子数

単環状のボロンクラスターの面外 π 分子軌道と面内 π 分子軌道の HMO エネルギーは Frost 図を用いて予測できる。これを用いて単環状のボロンクラスターカチオン B_7^+ と B_9^+ の電子配置を予測すると、図 1 のようになる。ただし、図 1 において、大きな多角形は面外 π 分子軌道に対するものであり、小さな多角形は面内 π 分子軌道に対するものである。

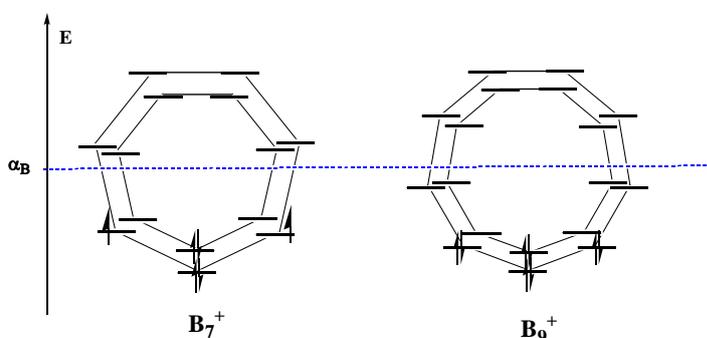


図 1 ボロンクラスターカチオン B_n^+ ($n = 7, 9$) の電子配置

こうして求めたボロンクラスターカチオン B_n^+ ($n = 3-19$) の二種類の π 電子の数を表 1 に示した。

	B_3^+	B_5^+	B_7^+	B_9^+	B_{11}^+	B_{13}^+	B_{15}^+	B_{17}^+	B_{19}^+
面外 π 電子数	2	2	4	6	6	6	8	10	10
面内 π 電子数	0	2	2	2	4	6	6	6	8

表 1 単環状ボロンクラスターカチオン B_n^+ ($n = 3-19$) の二種類の π 電子の数

まとめると、単環状ボロンクラスターカチオン B_n^+ の二種類の π 電子の数は次のようになる。

1) $n = 4m+1$ ときは、面外 π 電子数 $= 4p+2$ 、面内 π 電子数 $= 4q+2$

2) $n = 4m+3$ ときは、面外 π 電子数 $= 4p$ 、面内 π 電子数 $= 4q+2$

あるいは

面外 π 電子数 $= 4p+2$ 、面内 π 電子数 $= 4q$

したがって、面外 π 電子の数と面内 π 電子の数が共に $4m+2$ である単環状ボロンクラスターカチオン B_n^+ ($n=4m+1$) は安定であり、面外 π 電子の数あるいは面内 π 電子の数のいずれか一方が $4m$ であるカチオン B_n^+ ($n = 4m+3$) は不安定であると予想できる。

3. 単環状のボロンクラスターカチオンの最適構造

密度汎関数法 B3LYP を用い、基底関数系は 6-31G(d) で、単環状ボロンクラスターカチオンの最適構造を求め、次にその構造における面外 π 電子数と面内 π 電子数を求めた。その結果は次のようになった。 B_n ($n=4m+1$) のカチオンの最適構造の対称性は D_{nh} であり、 B_n ($n = 4m+3$) のカチオンは D_{nh} 対称性の構造は極値をとらず、得られた最適構造は大きな結合交替を持つ。これは、上で予想したものと一致している。いくつかの MO の順番は前後しているが、得られた最適構造のボロンクラスターカチオンの B3LYP 法で求めた面外 π 電子数と面内 π 電子数は HMO 法により求めた表 1 の結果と一致している。

ただし、 B_5^+ および B_7^+ 、 B_{11}^+ は例外である。単環状ボロンクラスターカチオン B_5^+ の面外 π 電子の数と面内 π 電子の数が共に 2 であるが、 B_5^+ の最適構造は二つの虚数の振動数を持ち、極小値ではない。そして、 B_7^+ と B_{11}^+ は単環状の構造を持つ最適構造は見出せなかった。このように、ボロンクラスターの単環状の構造は小さなものほど、大きな不安定性を持つ。その理由はサイズが小さいほど、 σ 結合を形成している B 原子の sp 混成軌道による理想的な結合角 180 度から大きくずれることによる。

単環状 B_3^+ は、最小のものであり、 B_n ($n = 4m+3$) に属するが、その最適構造の対称性は D_{3h} である。その理由は面外 π 電子のみを持ち、その数は 2 であることによる安定性と、3 角形はボロン原子の電子不足性を補う形であることである。

4. まとめ

単環状ボロンクラスターカチオン B_n^+ の最適構造の対称性は面外 π 電子の数と面内 π 電子の数により決まり、面外 π 電子数と面内 π 電子数が共に、 $4p+2$ である B_n ($n = 4m+3$) のカチオンの最適構造の対称性は D_{nh} 対称性を持ち、面外 π 電子数と面内 π 電子数のいずれかが $4p$ である B_n ($n = 4m+1$) のカチオンの最適構造は大きな結合交替を持つ。したがって、二種類の π 電子に対するヒュッケル則が、カチオンにも適用できることが確認された。

参考文献

- 1) 溝口則幸、日本化学会第 84 春季年会 2004 年、講演予稿集 I, p. 655.
- 2) 溝口則幸、化学工業、58, 102, 2007.