

ボロン二環チューブの二重芳香族性

(明治薬大) 溝口 則幸

1. はじめに

ボロンクラスター B_n の最安定な構造は、サイズ n が $n=3$ から18までは、平面あるいは準平面状の2次元的な構造であり、サイズが $n=20$ 以上では、二つの環からなるチューブの3次元的な構造が最安定な構造であることが知られている。¹⁾ このボロン二環チューブはボロンナノチューブの初期的な構造であることから、非常に注目され、多くの理論的な研究がなされている。最近、ボロン二環チューブのNICSと環電流の計算結果から、 B_{4n} ($n=4,5,6$) は芳香族的であり、 B_{4n+2} ($n=4,5$) は反芳香族的であることが示され、この結果は $4n+2$ 則に従っていないという報告がなされた。²⁾ 先に、我々は、面外 π 電子のみならず面内 π 電子を考慮することにより、単環状ボロンクラスターの芳香族性は $4n+2$ 則に従うことを報告した。³⁾ ここでは、ボロン二環チューブ B_{2n} の芳香族性は面外 π 電子と面内 π 電子のそれぞれに対する $4n+2$ 則に従うことを報告する。

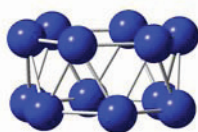


図1 ボロン二環チューブ B_{12}

2. 最適化構造

ボロン二環チューブ B_{2n} ($n=6-15$)をスピン多重度は1で、 D_{nd} 対称性を持つ構造を初期構造として、構造最適化を行った。計算は、DFT B3LYP法により行い、6-31G(d)を基底関数系として用いた。求めた最適構造の基準振動数を計算した。

ボロン二環チューブ B_{4n} の最適化構造の対称性は結合距離交替がない D_{2nd} であり、 B_{4n+2} の対称性は結合距離交替があり、 $D_{(2n+1)d}$ より低いものである。ボロン二環チューブ B_{4n+2} の対称性の低下は二重に縮退しているHOMOに二つの電子を配置することによるJahn-Teller効果によるものである。

3. 面外 π MOと面内 π MO

ボロン二環チューブは二種類の非局在化した分子軌道を持つ。そのうちの一つはボロン二環チューブの面に垂直に伸びた分子軌道(面外 π MO)であり、もう一つは面内に広がっている σ 型の分子軌道(面内 π MO)である。図2に B_{2n} の面外 π MOと面内 π MOの基底関数を示した。B3LYP計算から、ボロン二環チューブ B_{2n} の面外 π 電子数と面内 π 電子数は次のようにまとめられる。

B_{4n} の場合

- a) n =奇数のとき、 面外 π 電子数= $4k+2$, 面内 π 電子数= $4k+2$
- b) n =偶数のとき、 面外 π 電子数= $4k+2$, 面内 π 電子数= $4k-2$

B_{4n+2} の場合

- c) n =奇数のとき、 面外 π 電子数= $4k$, 面内 π 電子数= $4k-2$
- d) n =偶数のとき、 面外 π 電子数= $4k+2$, 面内 π 電子数= $4k$

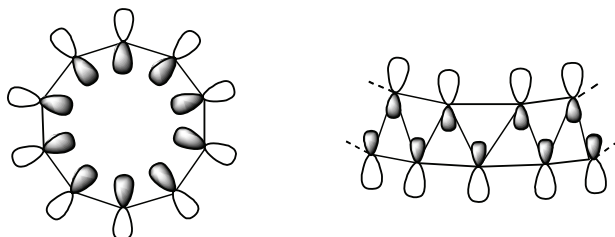


図2 ボロン二環チューブ B_{2n} の面外 π MO と面内 π MO の基底関数

4. 二重芳香族性

結合距離交替は芳香族性の代表的な指標であり、NICS は磁性に基づく芳香族性の代表的な指標である。GIAO 法を用いて、二環チューブの中心における NICS 値を求めた。

ボロン二環チューブ B_{4n} の周辺環の結合は結合距離交替がなく、 B_{4n+2} の周辺環の結合は大きな結合距離交替がある。ボロン二環チューブ B_{4n} の NICS 値は負であり、 B_{4n+2} の NICS 値は正である。したがって、ボロン二環チューブ B_{4n} は芳香族性を持ち、 B_{4n+2} は反芳香族性を持つことがわかる。

つぎに、面外 π 電子と面内 π 電子による二重芳香族性を考える。ボロン二環チューブ B_{4n} はその面外 π 電子数と面内 π 電子数は共に $4k+2$ である。したがって、 B_{4n} は面外芳香族かつ面内芳香族であり、二重芳香族である。この判定は結合距離交替の有無と NICS 値による判定に一致している。一方、 B_{4n+2} は n が奇数のときは、面外 π 電子数は $4k$ 、面内 π 電子数は $4k-2$ であり、 n が偶数のときは、面外 π 電子数は $4k+2$ 、面内 π 電子数は $4k$ である。したがって、 B_{4n+2} は n が奇数のときは、面外反芳香族かつ面内芳香族であり、 n が偶数のときは面外芳香族かつ面内反芳香族である。 B_{4n+2} の場合のように、面外 π 電子と面内 π 電子による芳香族性と反芳香族性の相反する寄与があるときは、芳香族性（結合距離交替なし、負の NICS 値）の寄与よりも反芳香族性（結合距離交替あり、正の NICS 値）の寄与の方が勝ると考えられるので、 B_{4n+2} は結果として、反芳香族性を示す。この判定は結合距離交替の有無と NICS 値による判定に一致している。

参考文献

- 1) D. Y. Zubarev, A. I. Boldyrev, *J. Comput. Chem.*, **2007**, 28, 251.
- 2) M. P. Johansson, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 524.
- 3) 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.