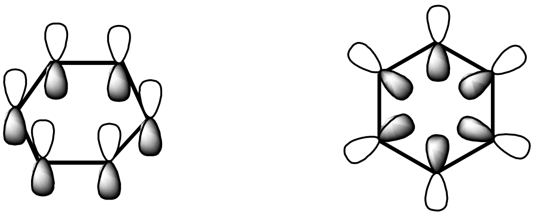
2P109　　単環状ボロンクラスタージカチオンの芳香族性

(明治薬大) ○溝口　則幸

1. 序論

共役炭化水素の熱力学的安定性とπ電子の数は密接に関連しており、この関係はヒュッケル則あるいは 4n+2 則として知られている。この規則は面外に広がるπ分子軌道に関するものであるが、分子面上に広がる面内π分子軌道に由来する面内芳香族性と呼ばれるものがある。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。図 1 に面外π分子軌道の基底関数と面内π分子軌道の基底関数の一つの例を示した。



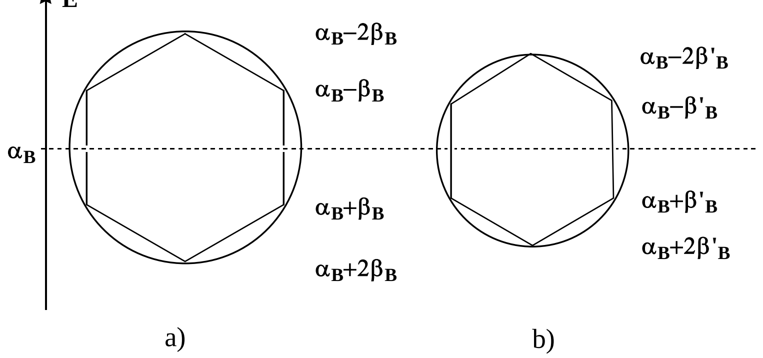
a)　　**b)**

図 1　　面外π分子軌道の基底関数 $2p_z$ と面内π分子軌道の基底関数 $2p_r$

我々は、先に[1]、単環状の中性ボロンクラスターB_n の熱力学安定性とクラスターサイズとの関係を検討し、D_{nh} 対称性を持つ単環状中性ボロンクラスターB_n はボロン原子の数 **n** が **4m** のときは、安定であり、ボロン原子の数 **n** が **4m+2** のときは、不安定であるという結果を報告した。つまり、D_{nh} 対称性を持つ単環状のボロンクラスターは面外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、安定であることを明らかにした。本講演では、ジカチオン化した単環状ボロンクラスターB_n (n=4, 6, 8, 10, 12, 14)に対して、ヒュッケル則が成立するかどうかを検討した。計算は B3LYP 法により行い、6-31G(d)を基底関数系として用いた。

2. 計算結果

単環状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 エネルギー準位は図 2 に示した図形表示から求めることができる。



a)　　b)

図 2　　面外π分子軌道 a)と面内π分子軌道 b)の HMO エネルギー準位の図形表示

面内π分子軌道の円の半径は面外π分子軌道の半径よりも小さいことに注意して、図２を用いると、単環状ボロンクラスタージカチオンの二種類のπ電子の数は表１のようになる。

	B_4	B_6	B_8	B_{10}	B_{12}	B_{14}
面外π電子数	2	2	4	6	6	6
面内π電子数	0	2	2	2	4	6
全π電子数	2	4	6	8	10	12

表１　単環状のボロンクラスタージカチオンの二種類のπ電子の数

この表から、面外π電子の数と面内π電子の数が共に 4m+2 である B_4、B_6、B_{10}、B_{14} のジカチオンは安定であり、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でも 4m であるB $_8$、B_{12} のジカチオンは不安定であると予想される。B3LYP 法による計算の結果は B_4、B_6、B_{10}、B_{14} のジカチオンの最適構造の対称性は D_{nh} であり、B_8、B_{12} のジカチオンは D_{nh} 対称性の構造は極値をとらず、この予想が正しいことを示している。振動解析の結果は、B_4、B_6、B_{10}、B_{14} のジカチオンは虚数の振動数を持たず、極小値であることを示している。したがって、二種類のπ電子に対するヒュッケル則が、ジカチオンにも適用できることが確認された。結合交替の有無は芳香族性の一つの指標である。D_{nh} 対称性のボロンクラスタージカチオンはＢ－Ｂ間の結合距離の長短がないので、結合交替による指標からも、B_4、B_6、B_{10}、B_{14} のジカチオンは芳香族であるといえる。

3. まとめ

D_{nh} 構造のボロンクラスターB_n は面外π電子と面内π電子による二種類の芳香族性･反芳香族性を示す。これらの二種類のπ電子によるヒュッケル則はボロンクラスタージカチオンに対しても有効であることを明らかにした。

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.