

単環状 BN クラスターの量子化学的研究

(明治薬大) ○溝口 則幸

1 序論

我々は先に、単環状ボロンクラスター¹⁾および単環状カーボンクラスター²⁾の二重芳香族性を調べ、面外 π 電子の数のみではなく面内 π 電子の数も重要な要素であることを明らかにした。J. M. Maxtain ら³⁾は B_nN_n クラスターは $n=2 \sim 9$ では、単環状構造が最安定な構造であること、そして、これらの芳香族性を報告している。しかし、彼らは芳香族性の議論において重要な役割を果たす面外 π 電子の数を考慮していない。さらに、単環状 B_nN_n クラスターに対しても、面内 π 電子の影響を考慮する必要があるであろう。今回は密度汎関数法の B3LYP 法(6-31G(d))を用いて、単環状 B_nN_n クラスターの安定な構造を求め、面外 π 分子軌道と面内 π 分子軌道を調べる。単環状 B_nN_n クラスターの HOMO の特徴についても述べる。さらに、単環状 B_nN_n クラスターの芳香族性と二種類の π 電子数との関係を調べる。

2 最適構造

スピン多重度が 1 で、単環状構造を初期構造として、単環状 B_nN_n クラスター($n=2\sim 10$)を構造最適化した。得られた最適構造は単一の結合距離と 2 種類の結合角を持つ、対称性が D_{nh} の構造であった。図 1 に単環状のクラスター B_3N_3 と B_4N_4 の最適化された構造を示す。

3 π 分子軌道と HOMO-LUMO ギャップ

単環状 B_nN_n クラスターの分子軌道を調べると、二種類の π 分子軌道、つまり、面外 π 分子軌道と面内 π 分子軌道を持つことがわかる。B3LYP の計算結果によれば、これらの 2 種類の π 分子軌道のエネルギー準位の順番は、最もエネルギーが低い分子軌道は面内 π 分子軌道、次に低い分子軌道は面外 π 分子軌道である。これ以降は 2 重に縮退した面内 π 分子軌道と 2 重に縮退した面外 π 分子軌道が交互に並ぶ。面内 π 分子軌道と面外 π 分子軌道において、最もエネルギーが高い被占分子軌道は n =偶数のとき、縮退していないが、 n = 奇数のときは 2 重に縮退している。単環状 B_nN_n クラスターの面外 π 電子の数と面内 π 電子の数は、次のようになる。

n = 奇数のとき、面外 π 電子の数= $4m+2$, 面内 π 電子の数= $4m+2$,

n = 偶数のとき、面外 π 電子の数= $4m$, 面内 π 電子の数= $4m$,

単環状 B_nN_n クラスターの HOMO と LUMO は共に面外 π 分子軌道である。単環状 B_nN_n クラスターの HOMO のエネルギー準位は n = 奇数のときは、分子の大きさの増大と共に、増加し、漸近的に一定値に近づく。一方、 n = 偶数(4, 6, 8, 10)のとき、HOMO のエネルギー準位はクラスターの大きさに依らず、ほぼ一定の値(-0.266 ~ -0.262 a.u.)である。LUMO も同じ傾向を示す。したがって、HOMO-LUMO ギャップもクラスターのサイズに依らず、一定である。これから、単環状 B_nN_n クラスターはヤン-テラー効果が起きず、結合交替を生じないことが予想される。実際、B3LYP 計算の結果はこの予想が正しいことを示している。

β を原子 B と原子 N の間の共鳴積分、 δ を原子 B のクーロン積分 α_B と原子 N のクーロン積分 α_N の差の半分を、つまり、 $\delta = (\alpha_B - \alpha_N)/2$ とすると、単環状 B_nN_n クラスターの面外 π 分子軌道の HMO エネルギー準位 $\varepsilon(j) = \frac{\alpha_B + \alpha_N}{2} + \beta x(j)$ における $x(j)$ は

$$x(j) = \pm \sqrt{\delta^2 + 2 + 2 \cos \frac{2\pi}{n} j} \quad (j = 0, 1, 2, \dots, n-1)$$

となる。これを図形で表示すると、図 2 のようになる。この図の HMO エネルギー準位のパターンは B3LYP 計算によるエネルギー準位のパターンをよく再現している。

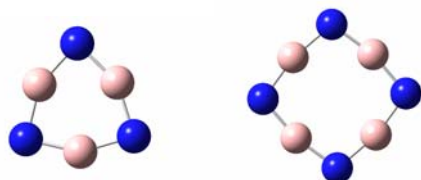


図 1 単環状クラスター B_3N_3 と B_4N_4 の最適化された構造

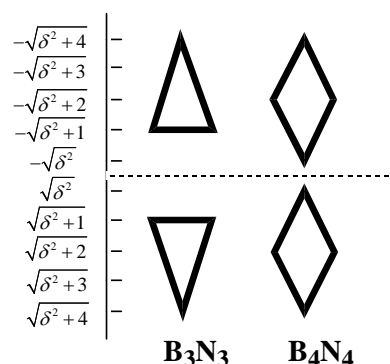


図 2 単環状クラスター B_3N_3 と B_3N_4 の HMO エネルギー

面内と面外 π 分子軌道に配置すべき電子数は単環状 B_nN_n クラスターの場合は $4n$ 個であるので、電子はこれらの π 分子軌道の結合性軌道を完全に占める。これから、B3LYP 計算で示された HOMO の特徴が説明できる。

4 芳香族性

単環状 B_nN_n クラスターにおいては、面外 π 電子と面内 π 電子の数が同数であるため、これら二種類の π 電子の芳香族性への寄与の仕方は同じである。単環状 B_nN_n クラスターの最適構造は π 電子数に拘わらず、単一の結合距離を持つ。したがって、幾何学的指標を用いると、単環状 B_nN_n クラスターはヒュッケル則に従わないと言える。芳香族性の磁性に基づく指標として知られている NICS の計算値から、 $B_{2n}N_{2n}$ クラスターは反芳香族的であり、 $B_{2n+1}N_{2n+1}$ クラスターは芳香族的であることがわかる。これはヒュッケル則に一致している。

5 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、第 28 回情報化学討論会 2005 年、講演要旨集 p. 77.
- 3) J. M. Matxain, J. M. Ugalde, M. D. Towler and R. J. Needs, J. Phys. Chem. A 2003, 107, 10010.