

ジアリールボランカチオンの共鳴と構造

○ 藤山亮治、清岡俊一

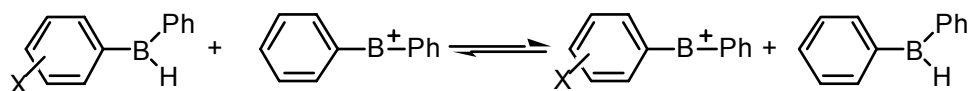
高知大学理学部物質科学科(〒780-8520 高知市曙町2丁目5-1)

【緒言】

中性ホウ素化合物はルイス酸などによく利用され多くの報告がなされているが、カチオン性ボランについてはその存在など確実な報告さえほとんどない状態である。電子欠乏状態のカチオン性ボランの利用が新たな研究を展開するという観点から、溶液中でのボランカチオンの発生とその¹¹B-NMRの観測、さらにルイス酸性の可能性を分子軌道計算によって検討し、報告してきた。今回は、カチオン性ボラン原子とアリール基との共鳴および構造について、ab initio 計算によって検討したので報告する。

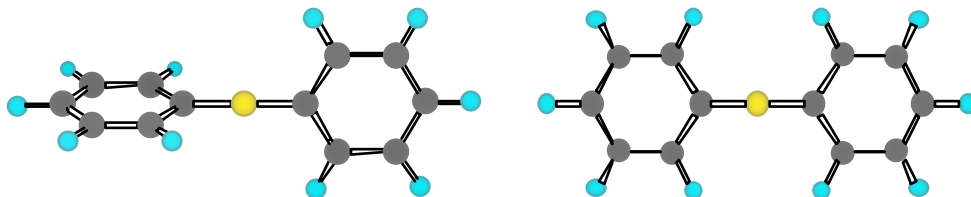
【方法】

スキームに示したジアリールボラン、ジアリールボランカチオンの構造最適化を gaussian98 プログラムを用い、HF/6-31G*、B3LYP/6-31G*レベルで行なった。得られた各化合物のエネルギーを用いて、スキームの平衡反応のエネルギーを計算し、アリール置換基効果解析を実行した。



【結果】

ジアリールボランカチオンの最適化構造は、ホウ素原子をはさんだフェニル基がお互いに垂直になり、ホウ素原子は sp 混成でそれぞれのフェニル基はホウ素原子の直行した p 軌道と重なることができる (構造 I)。一方、2つのフェニル基が同一平面となる構造は振動計算によって B-Ph 結合の回転の遷移状態構造であった (構造 II)。エネルギー差は B3LYP/6-31G*レベルで 3.9 kcal/mol 構造 II が高い。ホウ素をはさんだフェニル基の構造は対称であり、B-Ph 結合長は 1.462



Å (構造 I)、1.465 Å (構造 II) とほとんど変化がない。上記の平衡反応の置換基解析は、置換基定数 σ^+ では相関されず、湯川-都野式で相関された。B3LYP/6-31G*レベルの計算で、構造 I は、 $\rho = -14.0$ 、共鳴要求度 $r = 0.43$ (相関係数 $R = 0.998$)、構造 II は、 $\rho = -13.7$ 、共鳴要求度 $r = 0.39$ (相関係数 $R = 0.998$) を示し、電子供与基領域と電子吸引基領域との境界での曲がりはない。この結果は、アリール基の π 電子の非局在化が両構造で同程度で、フェニル基の効果が中心原子の p 軌道の方向とは関係ないことから、B-Ph グループが電子的効果として働いていると考えられる。