

## 単環状ボロンクラスタの三重項芳香族性

(明治薬大) 溝口則幸

**序** スピン三重項状態のアヌレンの芳香族性/反芳香族性は一重項状態におけるそれとは逆転したものになっている。つまり、スピン三重項状態のアヌレンでは  $(4n)$   $\pi$  電子系が芳香族となり、 $(4n+2)$   $\pi$  電子系が反芳香族になる。<sup>1,2)</sup> このスピン三重項状態の芳香族性/反芳香族性の関係の逆転は面外  $\pi$  電子だけでなく、面内  $\pi$  電子 (対称性からは  $\sigma$  電子である) も持つボロンクラスタの場合にも起こるのであろうか。ここでは、単環状ボロンクラスタ  $B_{4n+2}$  について、この問題を調べた。

**面外  $\pi$  電子数と面内  $\pi$  電子数** 単環状ボロンクラスタの面外  $\pi$  分子軌道と面内  $\pi$  分子軌道の HMO エネルギーは Frost ダイアグラムにより求めることができる。<sup>3)</sup> 図 1 に  $B_6$  と  $B_{10}$  の例を示す。 $B_6$  の 6 個の電子をこの分子軌道に配置すると、面外  $\pi$  電子数と面内  $\pi$  電子数はそれぞれ 4 個と 2 個となる。このうち 2 個の面外  $\pi$  電子は同じスピンをもち、二重に縮退している HOMO を占める。それゆえ、電子数から、スピン三重項状態  $B_6$  は面外  $\pi$  電子については、三重項  $\pi$  芳香族であり、面内  $\pi$  電子については  $\sigma$  芳香族であることがわかる。三重項状態  $B_{10}$  の面外  $\pi$  電子数と面内  $\pi$  電子数はそれぞれ 6 個と 4 個である。4 個の面内  $\pi$  電子のうち二重に縮退している HOMO を占める 2 個の面内  $\pi$  電子が同じスピンをもち、三重項  $\sigma$  芳香族性を示し、面外  $\pi$  電子については  $\pi$  芳香族である。表 1 にそのほかの三重項単環状ボロンクラスタ  $B_{4n+2}$  の面外  $\pi$  電子数  $N$ 、面内  $\pi$  電子数、SOMO の種類を示した。したがって、電子数からは、三重項単環状ボロンクラスタ  $B_{4n+2}$  ( $n=1,3,5$ ) は、三重項  $\pi$  芳香族かつ  $\sigma$  芳香族 (二重芳香族) であり、 $B_{4n+2}$  ( $n=2,4,6$ ) は、 $\pi$  芳香族かつ三重項  $\sigma$  芳香族 (二重芳香族) である。

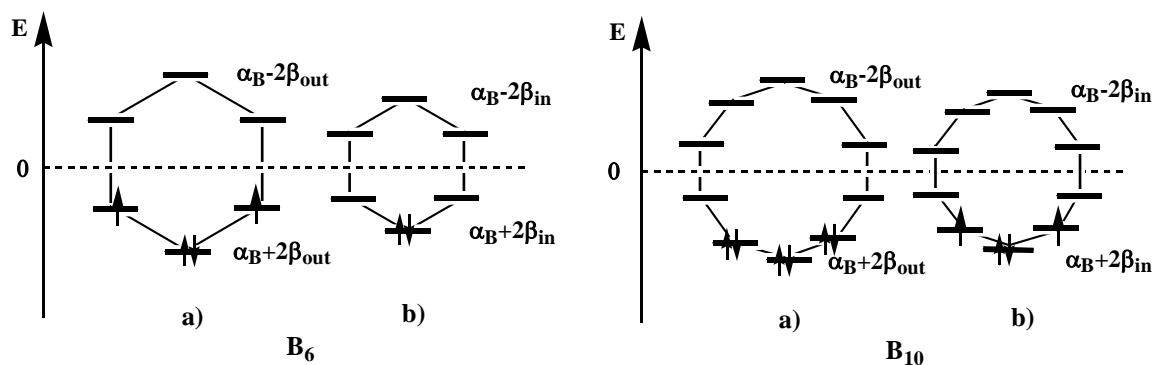


図 1 三重項単環状ボロンクラスタ  $B_6$  と  $B_{10}$  の電子配置

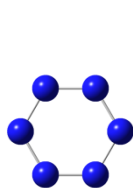
a) 面外  $\pi$  分子軌道、b) 面内  $\pi$  分子軌道

**三重項芳香族性** DFT B3LYP 法 (6-31G(d)) を用いて、三重項単環状ボロンクラスタ  $B_{4n+2}$  ( $n=1\sim 6$ ) の最適化構造を求めた。 $B_6$  と  $B_{10}$  の構造を図 2 に示す。三重項単環状ボロンクラスタ

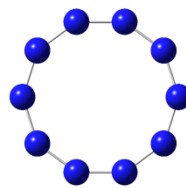
$B_{4n+2}$  ( $n=1\sim6$ )のそれぞれの最適化構造は単一の距離の結合を持つ。したがって、結合距離交替を芳香族性の指標とすれば、三重項単環状ボロンクラスター $B_{4n+2}$  ( $n=1\sim6$ )は芳香族性を持つと言える。以前に報告したように、単環状ボロンクラスター $B_{4n+2}$ ( $n=1\sim6$ )の一重項状態の幾何学的構造は顕著な結合距離交替を持つ。<sup>3)</sup>

|          | 面外 $\pi$ 電子数 | 面内 $\pi$ 電子数 | SOMO の種類    | 結合距離交替 | NICS(0) |
|----------|--------------|--------------|-------------|--------|---------|
| $B_6$    | 4            | 2            | $\pi_{out}$ | 無      | -44.2   |
| $B_{10}$ | 6            | 4            | $\pi_{in}$  | 無      | -27.2   |
| $B_{14}$ | 8            | 6            | $\pi_{out}$ | 無      | -22.9   |
| $B_{18}$ | 10           | 8            | $\pi_{in}$  | 無      | -20.8   |
| $B_{22}$ | 12           | 10           | $\pi_{out}$ | 無      | -20.1   |
| $B_{26}$ | 14           | 12           | $\pi_{in}$  | 無      | -19.6   |

表 1 三重項単環状ボロンクラスター $B_{4n+2}$ の面外  $\pi$  電子数、面内  $\pi$  電子数、SOMO の種類、結合距離交替の有無、NICS(0)



$B_6$  ( $D_{6h}$ )



$B_{10}$  ( $D_{10h}$ )

図 2 三重項単環状ボロンクラスター $B_6$ と  $B_{10}$ の最適化構造

次に磁性に基づく芳香族性の優れた指標の一つである NICS 値を求めた。これを表 1 に示した。この結果から、サイズによらず、いずれのクラスター $B_{4n+2}$  ( $n=1\sim6$ )の NICS 値の符号はマイナスである。つまり、NICS 値からも三重項  $B_{4n+2}$  は芳香族であることがわかる。

**結論** 面外  $\pi$  電子数と面内  $\pi$  電子数から、三重項単環状ボロンクラスター $B_{4n+2}$  ( $n=1,3,5$ ) は、三重項 $\pi$ 芳香族かつ $\sigma$  芳香族 (二重芳香族) であり、 $B_{4n+2}$  ( $n=2,4,6$ ) は、 $\pi$ 芳香族かつ三重項 $\sigma$  芳香族 (二重芳香族) である。このことは結合距離交替の有無と NICS 値の指標からも確かめられた。単環状ボロンクラスターの場合には、面外  $\pi$  電子と面内  $\pi$  電子はそれぞれ独立に、一重項状態のときは逆転した  $4n+2/4n$  則が成り立つことを明らかにした。

文献 1) Baird, N. C. J. Am. Chem. Soc. 1972, 94, 4941.

2) V. Gogonea, P. v. R. Schleyer, P. R. Schreiner, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1998, 37, 1945.

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.