

# 新しい非局在電子系である $\sigma$ 芳香族性の探究

## Investigation on $\sigma$ -Aromaticity: Novel Electron-delocalizing System

埼玉大学 齋藤雅一

1825年にベンゼンが発見されて以来、化学者たちはその特異な性質を説明するための努力を重ねてきた。 $C_6H_6$  という分子式が明らかになり、分子構造も提案されたが、当時の英知では、その分子構造から特異な性質を説明することは困難であった。その後、理論化学の研究が進み、ベンゼンおよびその類縁体の特異な性質は、その6個の $\pi$ 電子が環状に非局在化して発現するものであり、その性質は芳香族性とよばれるようになった。この芳香族性の概念は、現代化学の根幹を支える重要な基礎概念の一つとなっており、今日では、 $4n + 2$ 個の $\pi$ 電子が環状に非局在化すると芳香族性が発現する、と考えられている。つまり、ここでいう芳香族性とは $\pi$ 電子により発現する性質のことであり、いわば $\pi$ 芳香族性というべきものである。

一方、 $4n + 2$ 個の $\sigma$ 電子が環状に非局在化すると、芳香族性は発現するのだろうか。このような $\sigma$ 芳香族性に関する研究は古くはシクロプロパンにおいて議論されていたが、最近、理論化学の分野で活発に研究されている。例えば、 $\sigma$ 軌道しかもたないという観点から、 $\sigma$ 芳香族性を議論する上で理想的な環状化合物として、 $H_3^+$ の理論計算が報告されている。この分子は2つの $\sigma$ 電子をもち、その軌道が分子全体に非局在化して芳香族性を発現している。 $\sigma$ 芳香族化合物に関する実験化学の研究としては、ごく最近、気相中で観測された分子や凝縮相で安定な分子が報告されるようになった。当研究室では、合成した  $TiSn_2$  からなる三員環化合物の理論計算を行い、この三員環上に非局在化する $\sigma$ 軌道が芳香族性を発現する鍵となっていることを突き止めている。

では、 $\pi$ 芳香族性と $\sigma$ 芳香族性の二つを併せもつ分子はあり得るのだろうか？1979年に Schleyer らは ( $\sigma + \pi$ ) 二重芳香族性を有する分子を理論的に予測した。実験化学の研究においては、1988年にヘキサヨードベンゼンの二電子酸化によってジカチオンを合成し、このジカチオンは ( $\sigma + \pi$ ) 二重芳香族性を有する化合物である、と Martin らが報告した。しかし、2012年に Seppelt らが、ジカチオンの発生そのものが疑われる、との論文を発表した。つまり、( $\sigma + \pi$ ) 二重芳香族性を有する化合物の合成・単離は未踏の領域であった。

今回我々は、ベンゼン炭素上に6つのセレン原子官能基を有する分子のジカチオンを合成・単離し、この分子が ( $\sigma + \pi$ ) 二重芳香族性を有する初めての分子であることを明らかにした。ベンゼン環炭素上に6つのセレン原子官能基を配置すると、原子半径の大きなセレン原子上の孤立電子対どうしが相互作用し、 $\sigma$ 対称性の軌道相互作用が生じる。6つのセレン原子がそれぞれ1つの孤立電子対を供出すると、合計12電子となるので、このジカチオンでは、10電子がベンゼン環の周縁部に広がる $\sigma$ 対称性の軌道に非局在化すると期待される。つまり、 $\sigma$ 芳香族が発現する。ベンゼンをプラットフォームにしているので、 $\pi$ 芳香族性も有する。従って、この分子は ( $\sigma + \pi$ ) 二重芳香族性を有するのである。具体的には、当研究室が開発した手法を用いて、ヘキサキス(フェニルセラニル)ベンゼンを合成し、これを2当量のニトロソニウムカチオンで酸化し、ジカチオンを得た。この分子のX線構造解析を行い、ベンゼン環に結合交替がなく、6つのセレン-セレン間がほぼ同一であることを明らかにした。さらに、この化合物の固体状態のNMRおよび理論計算を行い、ジカチオンが ( $\sigma + \pi$ ) 二重芳香族性を有していると結論づけた。この成果は、これまでに理論上の話しに留まっていた ( $\sigma + \pi$ ) 二重芳香族性の概念が分子化学の世界に拡張されたことを意味する、基礎学術的に意義深いものである。また、この分子設計が汎用性の高いものであるために、( $\sigma + \pi$ ) 二重芳香族性の世界の拡張および一般化、さらにはこのような性質をもつ分子を利用した物性化学への展開が可能である。