

新しい非局在電子系である σ 芳香族性の探究

Investigation on σ -Aromaticity as a Novel Electron Delocalization System

(日本化学会推薦)

代表研究者	埼玉大学	齋藤 雅一	Saitama University	Masaichi SAITO
協同研究者	埼玉大学	古川 俊輔	Saitama University	Shunsuke FURUKAWA
	京都大学	諸熊 奎治	Kyoto University	Keiji MOROKUMA

We succeeded in the first experimental elucidation of double aromaticity arising from σ - and π -rings. Since benzene was discovered and characterized, aromaticity has been used to explain unique properties of compounds containing benzene rings and now become one of the most fundamental principles in chemistry. Aromaticity had long been considered to emerge exclusively out of interactions between π -symmetric orbitals; however, recent investigation revealed aromaticity derived from σ -, δ -, and ϕ -symmetric orbitals. We became interested in the creation of a compound possessing σ - and π -double aromatic character, and designed a hexakis(phenylselanyl)benzene dication as a promising candidate. We succeeded in the isolation of a hexakis(phenylselanyl)benzene dication salt by the two-electron oxidation of hexakis(phenylselanyl)benzene with NOSbF_6 . The X-ray diffraction analysis revealed an equalized structure of the dication moiety, suggesting that cationic charges should be delocalized on the six selenium atoms situated over the periphery of the central benzene ring. Its double aromatic character in terms of the magnetic and energetic criteria of aromaticity was also evaluated by MMR analysis and quantum-chemical calculations. Based on the results, we concluded that the hexakis(phenylselanyl)benzene dication possesses σ - and π -double aromatic character.

研究目的

ベンゼンは 1825 年に Faraday によって発見され、その構造は 1865 年に Kekulé によって提案された。しかし、その当時の原子価結合の考え方と予測構造から、ベンゼンの特異な性質を説明することは困難だった。その後の理論化学の発展も相まって、今日、ベンゼンの特異な性質を説明する概念として「芳香族性」という考え方が定着している。さらに、このような芳香族性はベンゼンに限らず、ある一定の構造をもつ化合物に共通した性質であることもわかっている。一般に芳香族性をもつ化合物—芳香族化合物—の特徴とは、1) 平面環状 π 共役電子系であり、その π 電子は $(4n + 2)$ 個、2) 平均化された環状構造をもち、結合交替はない、3) 非環状共役系に比べて熱力学的に安定である、4) 外部磁場中で反磁性環電流が誘起させる、というものである。このよ

うに、芳香族性とは π 電子によって発現するもの、と一般に考えられている (Fig. 1)。

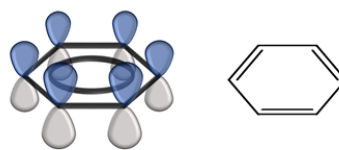


Fig. 1 π -Aromaticity and benzene as its representative molecule.

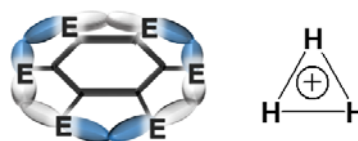


Fig. 2 σ -Aromaticity and H_3^+ as its representative species.

それでは、ほかの電子、例えば σ 軌道に収容され

た電子では芳香族性が発現しないのであろうか (Fig. 2)。 σ 軌道により誘起される芳香族性、即ち σ 芳香族性に関しては、古くは Dewar らがシクロプロパンの比較的小さな歪みエネルギーを 6σ 電子による σ 芳香族性によるものと提案したが^[1]、最近の理論計算により、この考え方は否定されている^[2]。しかし、 σ 芳香族性の存在が否定されているわけではない。例えば、 H_3^+ は 2σ 芳香族化合物と予測されているし (Fig. 2)^[3]、凝縮相で安定な σ 芳香族化合物も報告されている^[4]。我々も一つの Ti 原子と二つの Sn 原子からなる三員環化合物に σ 芳香族性が存在していることを報告している^[5]。次なる課題は、 σ および π 芳香族性を同時にもつ、つまり二重芳香族性を有する化合物が存在するか、という問いに答えることである。このような分子に関する理論的な予測は報告されていたが^[6]、凝縮相で安定な分子の合成研究は極めて限られている。合成研究の中で、この問題の答えに最も近づいたのが $C_6I_6^{2+}$ の研究である。1988年に Martin らによって合成に成功したと報告された $C_6I_6^{2+}$ は^[7]、その後の理論計算の研究により、 σ および π 二重芳香族性を有すると解釈された^[8]。しかし最近、Martin らが合成したのは $C_6I_6^{2+}$ ではなく、 $C_6I_6^+$ ラジカルではないか、という疑念が報告された (Fig. 3)^[9]。従って、 σ および π 二重芳香族性を有する化合物の合成は達成されておらず、その性質は未知である。そこで、本研究では未知なる σ および π 二重芳香族化合物を合成し、その性質を明らかにすることを目的とした。

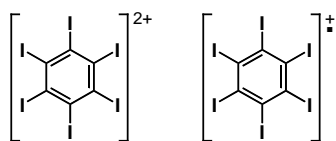


Fig. 3 Controversial $C_6I_6^{2+}$ (left) and firmly characterized $C_6I_6^+$ cation radical (right).

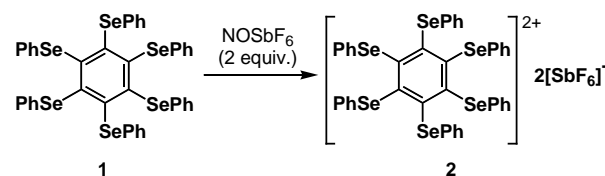
研究経過と考察

(1) 凝縮相で安定な初めての σ および π 二重芳香族化合物の合成・単離

代表研究者は $C_6I_6^{2+}$ に着想を得て、合成可能な σ および π 二重芳香族化合物としてヘキサセラニルベンゼンジカチオン $C_6(SeR)_6^{2+}$ を独自に設計した。ベンゼンをプラットフォームにすることで π 芳香族性が担保され、ベンゼン環周縁部に大きなセレン原子官能基が配置することで、セレン原子上の孤立電子対ど

うしの相互作用が生まれる。6 個のセレン原子から供出される 6 組の孤立電子対から酸化によって 2 電子が抜けると、10 個の σ 電子からなる σ 芳香族性が構築される。この仮説は既に代表研究者と協同研究者による理論計算で証明されている^[10]。モデル化合物として $C_6(SeH)_6^{2+}$ を選定し、芳香族性の指標として広く用いられている NICS^[11] を計算すると、ベンゼン環周縁部に非局在化する σ 軌道が芳香族性の発現に寄与していた。このような理論的な裏付けが得られたので、次なる目標は、この化合物を合成・単離して X 線構造解析などの手法により分子構造を明らかにし、その σ および π 二重芳香族性を議論することになった。

代表研究者が改良した方法により $C_6(SePh)_6$ を合成し^[12]、その二電子酸化反応を検討した。 $C_6(SePh)_6$ **1** に対して 2 当量のニトロソニウムヘキサフルオロアンチモナートを作用させたところ、対応するジカチオン塩 **2** を青緑色の結晶として合成・単離することに成功した (Scheme 1)。この X 線構造解析を行ったところ、生成物は 1 個の $C_6(SePh)_6$ ユニットに対して 2 個の対アニオンが存在する構造であり、確かにジカチオン塩 **2** であることがわかった。



Scheme 1 Two-electron oxidation of **1** to afford hexakis(phenylselanyl)benzene dication salt **2**.

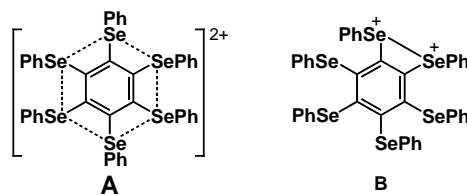


Fig. 4 Possible resonance structures of the dication moiety of **2**. Resonance form **B** is unlikely.

次なる課題は、このジカチオン塩 **2** が二重芳香族性を有しているかどうかを検証することである。まず、 π 芳香族性に関しては、中心の六員環の π 芳香族性を調べる必要がある。X 線構造解析の結果から、この六員環は平面構造をとり、炭素-炭素結合交替がなかったことから、原料 **1** と同様にベンゼン環構造が保持されていることがわかった。つまり、**2** の

ジカチオン部分は π 芳香族性を有していることがわかった。次に、 σ 芳香族性に関して考えてみる。化合物 **2** のジカチオン部分のセレンーセレン原子間距離はほぼ等しかったことから、ジカチオン部分の構造は、正電荷がベンゼン環周縁部の 6 個のセレン原子上に非局在化した構造 **A** であり、局在化したジカチオン構造 **B** ではないことがわかった (Fig. 4)。つまり、構造化学の面から、ジカチオン塩 **2** は二重芳香族性を有していることがわかった。

構造化学の面からジカチオン塩 **2** の二重芳香族性が明らかになったので、次は、磁気的な観点から二重芳香族性を議論することにする。溶液中の NMR は大変複雑だったので、結晶を用いて固体の ^{13}C NMR を測定したところ、ジカチオン塩 **2** の中心ベンゼン環炭素の共鳴シグナルは、原料 **1** のそれと比べて高磁場に観測された。これは、ベンゼン環周縁部の 6 個のセレン原子上に σ 芳香族性に由来する反磁性環電流が生じ、その内側に位置する中心ベンゼン環の炭素が遮蔽されたため、と解釈することができる。理論計算による磁気的性質の見積もりも行った。芳香族性の指標として広く用いられている NICS^[11] を計算すると、ベンゼン環周縁部の 6 個のセレン原子からなる σ 軌道の寄与は、**2** のジカチオン部分の NICS 値を負に大きな値にするものであることがわかった。このように理論計算からも、 σ 芳香族性による反磁性環電流の存在が明らかになった。

エネルギーの観点からの考察も行った。 σ 芳香族性をもたらす安定化エネルギーを見積もるにあたり、セレンーフェニル炭素結合が回転して 1 個のセレン原子が σ 芳香族に関与しなくなった配座のエネルギーを計算したところ、 σ 芳香族性が発現している配座よりも 7.8 kcal/mol 不安定であることがわかった (Fig. 5)。この値が、この系における σ 芳香族性による安定化エネルギーとみなすことができる。

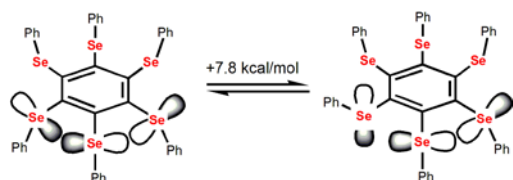


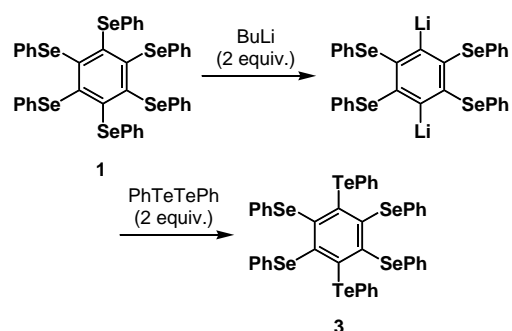
Fig. 5 Estimation of a stabilization energy due to σ -aromaticity.

以上の実験および考察により、ジカチオン塩 **2** が凝縮相で安定な初めての σ および π 二重芳香族性を

有する化合物であることを明らかにした。

(2) σ および π 二重芳香族性の概念の拡張を目指した研究

σ および π 二重芳香族性の発現はジカチオン塩 **2** に限った現象なのだろうか。これを確かめるために、セレン原子と同様に孤立電子対をもつテルル原子の導入を検討した。しかし、ベンゼン環上に 6 個のテルル原子官能基を有する化合物は知られておらず、我々の予備的な知見でも 5 つのテルル原子官能基を導入するまでにしか至らなかった。そこで、原料 **1** の選択的ジリチオ化を新たに開発し、この反応を活かしてジテルル体 **3** の合成に成功した (Scheme 2)。



Scheme 2 Preparation of 1,4-ditellanyl-substituted benzene **3**.

電気化学的な測定を行ったところ、ジテルル体 **3** はヘキサセレン体 **1** よりも酸化されやすいことがわかった。これは、原子半径の大きなテルル原子を導入したことにより、ベンゼン環周縁部に位置するカルコゲン原子の孤立電子対どうしの相互作用が増大し、分子の HOMO が上昇したことを意味する。このような孤立電子対どうしの相互作用の増大は、ジテルル体 **3** のジカチオン塩がジカチオン塩 **2** よりも大きな σ 芳香族性を有することを示唆している。

今後の展望

現在、ジテルル体 **3** の二電子酸化によるジカチオン塩の合成・単離を検討中であるが、その発現自体には成功していると考えている。予備的な理論計算を行い、原子半径の大きなテルル原子の導入により、得られるジカチオンの NICS 値が **2** のジカチオン部位のそれよりも負に大きく、即ち、 σ 芳香族性が高まる、と予測している。今回我々が開発した選択的ジリチオ化を用いると、テルル原子上の置換基に関係なくジテルル体を合成することが可能なので、様々な置換基をテルル原子上に導入して結晶性のよ

いジカチオン塩の合成を目指した探索を続けていく予定である。また、原子半径の小さな硫黄原子の導入も可能であることがわかっている。このような1,4-二置換体のジカチオンでは、 σ 芳香族性が小さくなる可能性があり、対照化合物として興味深い。同様な手法を用いて、高周期14族元素官能基を導入することにも成功している。14族元素上にカチオンを発生させると、その非占有p軌道を用いた新しい σ 芳香族性の発現が期待される。さらに、 π 芳香族性を担保するプラットフォームをベンゼンからナフタレンの系に拡張した系へとも展開している。既に8個のセレン原子官能基を有するナフタレンの合成に成功し、そのジカチオンの合成を検討中である。このジカチオンでは、14 σ 電子による σ 芳香族性が発現すると期待される。今後、本研究で初めて見いだした σ および π 二重芳香族性の分子化学を進展させ、その反応性や物性までも包括した大きな化学へと展開していきたい。

参考文献

- [1] M. J. S. Dewar, M. L. McKee, *Pure. Appl. Chem.* **1980**, 52, 1431-1441.
- [2] W. Wu, B. Ma, J. I. C. Wu, P. v. R. Schleyer, Y. Mo, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 9730-9736.
- [3] R. W. A. Havenith, F. De Proft, P. Fowler, P. Geerlings, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 407, 391-396.
- [4] I. A. Popov, A. A. Starikova, D. V. Steglenko, A. I. Boldyrev, *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 292-305.
- [5] T. Kuwabara, J. D. Guo, S. Nagase, M. Saito, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, 53, 434-438.
- [6] J. Chandrasekhar, E. D. Jemmis, P. v. R. Schleyer, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 20, 3707-3710.
- [7] D. J. Sagl, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 5827-5833.
- [8] a) I. Ciofini, P. P. Lainé, C. Adamo, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, 435, 171-175; b) R. W. A. Havenith, P. W. Fowler, S. Fias, P. Bultinck, *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 1421-1424.
- [9] M. J. Molski, D. Mollenhauer, S. Gohr, B. Paulus, M. A. Khanfar, H. Shorafa, S. H. Strauss, K. Seppelt, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 6644-6654.
- [10] M. Hatanaka, M. Saito, M. Fujita, K. Morokuma, *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 2640-2646.
- [11] P. v. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6317-6318.
- [12] M. Saito, Y. Kanatomi, *J. Sulfur Chem.* **2009**, 30, 469-476.

研究の発表

口頭発表

1. 鈴木拓実、藤田雅大、古川俊輔、斎藤雅一「多置換セラニルベンゼンの σ 対称性占有軌道間相互作用の解明と酸化・還元制御」日本化学会第97春季年会、横浜、2017年3月16日
2. 壬生颯史、古川俊輔、斎藤雅一「拡張 σ 非局在系の創製を志向したオクタキス(アリールセラニル)ナフタレンの合成とその酸化還元挙動」日本化学会第97春季年会、横浜、2017年3月16日
3. 藤田雅大、古川俊輔、斎藤雅一「ジボリル置換テトラセラニルベンゼンの合成とその電子状態の理論的考察」日本化学会第97春季年会、横浜、2017年3月18日
4. 斎藤雅一、古川俊輔、鈴木拓実、藤田雅大「Redox Behavior of Polyselanylbenzenes Controlled by σ -Orbital Interactions」12th International Conference on Heteroatom Chemistry, Vancouver (Canada)、2017年6月13日
5. 斎藤雅一、古川俊輔、藤田雅大、鈴木拓実、金富芳彦、箕浦真生、畑中美穂、諸熊奎治、石村和也「Double Aromaticity in a Hexaselanylbenzene Dication」12th International Conference on Heteroatom Chemistry, Vancouver (Canada)、2017年6月15日
6. 鈴木拓実、古川俊輔、斎藤雅一「ポリ(アリールセラニル)-*p*-フェニレンを利用した $\sigma+\pi$ 混合共役系の構築とその軌道相互作用の解明」日本化学会第98春季年会、船橋、2018年3月21日

ポスター発表

1. 壬生颯史、古川俊輔、斎藤雅一「拡張 σ 非局在系の創製：オクタキス(アリールセラニル)ナフタレンの合成とその酸化還元挙動」第28回基礎有機化学討論会、福岡、2017年9月8日
2. 鈴木拓実、藤田雅大、古川俊輔、斎藤雅一「ベンゼンをプラットフォームとした σ 対称性占有軌道間相互作用の変化に基づく酸化・還元制御機構」第7回CSJ化学フェスタ、東京、2017年10月17日(優秀ポスター発表賞受賞)

3. 壬生颯史、古川俊輔、齋藤雅一「14 電子 σ 非局在系の創製を指向したオクタキス(アリールセラニル)ナフタレンの合成とその酸化反応」第 44 回有機典型元素化学討論会、東京、2017 年 12 月 8 日 (**優秀ポスター賞、Chemistry Letters Young Award 受賞**)
4. 壬生颯史、古川俊輔、齋藤雅一「新しい σ 芳香族化合物の創製を指向したオクタキス(アリールセラニル)ナフタレンジカチオンの合成と反応」日本化学会第 98 春季年会、船橋、2018 年 3 月 21 日

誌上発表

1. "Efficient Synthesis of 1,4-Bis-heteroatom-substituted Tetraselanylbenzenes via 1,4-Dilithiation

of Hexaselanylbenzene and Investigation on Their Electronic Properties", M. Fujita, S. Furukawa and M. Saito,* *Chem. Asian J.*, **12**, 954-957 (2017).
(Selected as a Front Cover)

2. "Double Aromaticity Arising from σ - and π -Rings", S. Furukawa, M. Fujita, Y. Kanatomi, M. Minoura, M. Hatanaka, K. Morokuma, K. Ishimura and M. Saito,* in revision.

追記

本研究の協同研究者である諸熊奎治氏は大変残念なことに 2017 年 11 月 27 日に急逝されました。しかし、ご逝去の直前まで本研究にご貢献されました。謹んでここに記します。