

28. メビウス σ 芳香族化学の創成

埼玉大学大学院理工学研究科 教授 斎藤 雅一

概要

芳香族性は、溯ること約 200 年前のベンゼンの発見以降、長年にわたり基礎化学における重要な研究対象となっている。一般に平面構造をもつ環状 π 共役系に $(4n+2)$ 個の π 電子が存在すると、芳香族性が発現する。このような芳香族性はいわば π 芳香族性とよぶことができる。一方、今世紀になって、 π 軌道のねじれをともなうメビウスの輪のような構造をもつ芳香族分子が合成された。このような芳香族性は π 軌道に収容された π 電子によってのみもたらされるものではない。本課題では、これまで独自の設計指針に基づいて $(4n+2)$ 個の σ 電子をもった芳香族分子、すなわち σ 芳香族分子を探究してきた代表研究者が、メビウス σ 芳香族分子を理論的に設計し、それを合成することを目指した。

背景および目的

1825 年にファラデーによってベンゼンが単離されて以来、ベンゼンの特異な性質を説明する芳香族性は、今日に至るまで化学者を魅了する概念となっている。その歴史の中で、1931 年に環状共役系に $(4n+2)$ 個の π 電子が存在すると芳香族性が発現する、というヒュッケル則が誕生した。ベンゼンのような芳香族性は π 軌道に収容された電子が生み出す性質なので、 π 芳香族性とよばれるべきものであり、環状共役系を構成する p 軌道の位相は変化しない（ヒュッケルトポロジによる π 芳香族性：図 1）。一方、環上で p 軌道の位相が逆転するメビウス トポロジをもつ環状共役系の場合、芳香族性が発現する π 電子の数が $4n$ 個になることが 1964 年に理論的に予測された（図 2）¹⁾。そのような p 軌道の位相の逆転をもつメビウス π 芳香族分子の合成は極めて困難だったが、正真正銘のメビウス π 芳香族性を有する分子が 2007 年に報告された（図 3）²⁾。

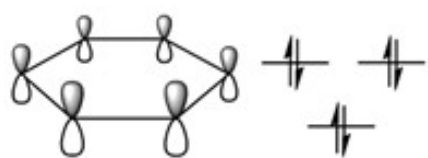


図 1 ヒュッケルトポロジをもつ π 芳香族化合物（左）とその軌道準位（右）。

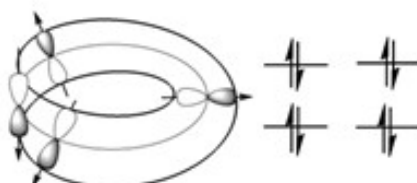


図 2 メビウスポロジをもつ π 芳香族化合物の模式図（左）とその軌道準位（右）。p 軌道の位相が逆転する。

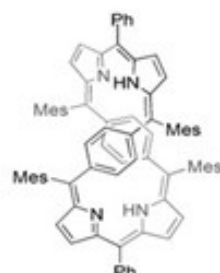


図 3 最初のメビウス π 芳香族化合物。

このような芳香族性は π 芳香族性に限ることではなく、 σ 対称性軌道に収容された電子による σ 芳香族性も知られている³⁾。このような σ 芳香族性は代表研究者らの研究例（図 4）も含め⁴⁾、ヒュッケルトポロジに基づくものに限られていた。ごく最近、メビウス トポロジによる σ 芳香族性を有する分子が報告された（図 5）⁵⁾。

このような基礎化学的に重要な概念が実験的に立証されつつあるものの、系統的な研究が可能になる分子設計は報告されていない。本研究では長い歴史をもつ芳香族化学に新しいページを加えるべく、メビウス σ 芳香族性を系統的に研究することが可能な分子構造を理論的に設計した後、実験化学的に合成してその性質を解明し、メビウス σ 芳香族化学を創成することを目的とした (図 6)。



図 4 代表研究者が合成した σ 芳香族化合物。

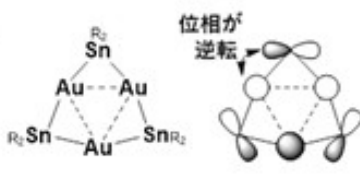


図 5 初めてのメビウス σ 芳香族化合物。



図 6 本研究で創製するメビウス σ 芳香族性の発現機構。

方法

1. メビウス σ 芳香族分子の理論的設計方法の確立

代表研究者らが報告した σ 芳香族化合物であるヘキサセレンルベンゼンジカチオン (図 4) を参考に、メビウス トポロジーによる σ 芳香族性を系統的に研究することが可能な分子の設計指針を確立する。例えば、予備的な知見ながらシクロヘキサンの 1,3,5 位にセレン原子官能基を有する分子の理論計算を行い、そのジカチオンは、軌道相互作用および芳香族性特有の磁気的特性を見積もる NICS 計算の両面から、メビウス σ 芳香族性を有していることを予測した (図 7)。そこで、このセレン原子の影響を調べるために、ほかの 16 族原子を導入した系ではどのような変化があるのか、また、セレンも含めた全ての原子に対して、その原子上の置換基が芳香族性にどのように影響をおよぼすのかを検討し、メビウス σ 芳香族性の一般性を理論的に検証する (図 8)。

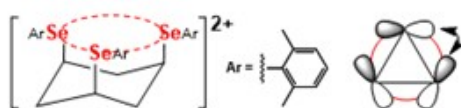


図 7 メビウス σ 芳香族性を有すると予測される化合物と芳香族性の起源となる軌道相互作用。

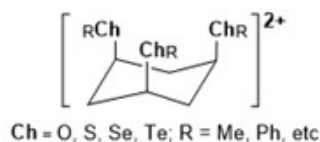


図 8 系統的な理論計算でメビウス σ 芳香族性を見積もる化合物群。
Ch = O, S, Se, Te; R = Me, Ph, etc

2. メビウス σ 芳香族分子の合成および構造と物性の解明

メビウス σ 芳香族性を有すると理論的に予測された 1,3,5-トリセレンルシクロヘキサンジカチオンを合成する (図 9)。市販の *cis*-1,3,5-トリオール **1** をトリフラート化したのちにセレン化し、1,3,5-トリセレンルシクロヘキサン **2** を合成する。次のその酸化を検討し、生じたジカチオン **3** の芳香族性を解明する。

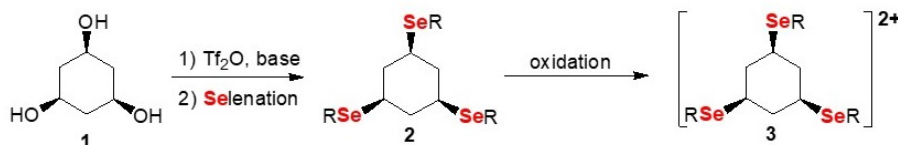


図 9 1,3,5-トリセレンルシクロヘキサンジカチオン **3** の合成経路。

結果および考察

1. メビウス σ 芳香族分子の理論的設計方法の確立

シクロヘキサンの 1,3,5 位にセレン原子官能基を有する分子 **2** の理論計算を行った。このとき、三つのセレン原子上の孤立電子対から六つの電子が供出されるが、化合物 **2** が二電子酸化されてジカチオン **3** になると、その電子数は四つとなる。セレン上の置換基が 2,6-キシリル基である **2a** の場合、その最適化構造においてセレン原子上の孤立電子対から成る σ 対称性軌道のトポロジーがメビウス型になっており、HOMO-1 が縮重していることがわかった (図 10)。つまりこの分子の HOMO から二電子が奪われてジカチオン **3a** になると、その分子軌道に四電子が収容されるので閉殻構造となり、芳香族性の発現が強く示唆された。

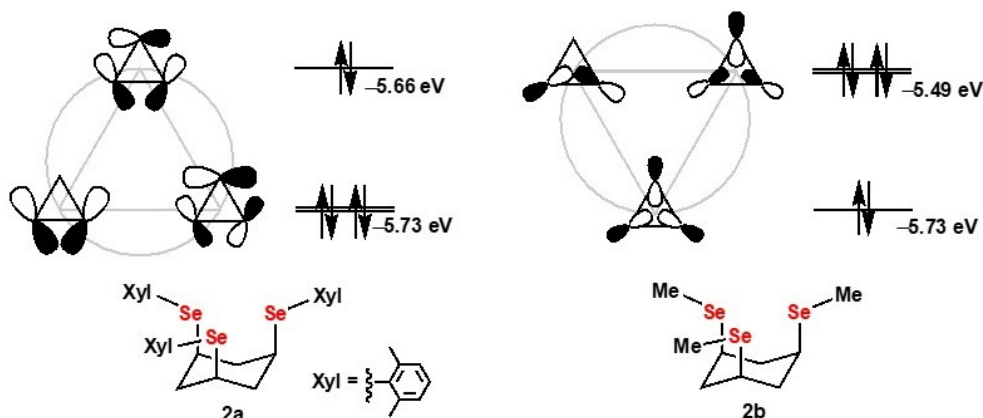


図 10 1,3,5-トリセニルシクロヘキサン**2**のセレン上の置換基によるフロンティア軌道の違い (B3LYP/cc-pVTZ-PP for Se; cc-pVTZ for C and H)。

一方、セレン上の置換基がメチル基の場合、事態は全く異なっていた (図 10)。化合物 **2b** の分子軌道では、HOMO が縮重していたことから、そのジカチオン **3b** は三重項状態をとることが示唆された。しかし、その軌道図をみると、メビウストポロジーではなく、ヒュッケルトポロジーが見られた。つまり、ジカチオン **3b** はヒュッケルトポロジーをもちつつもベンゼンのような $(4n+2)$ 個の非局在電子があるときに発現する芳香族性ではなく、 $4n$ 個の非局在電子が存在するときに発現するベアード芳香族性を有していることが示唆された。ベアード芳香族性とは三重項状態にある分子においては $4n$ 個の非局在電子が存在するときに発現する芳香族性のことで、1972 年に理論的に予測された⁶⁾。このような研究は今日に至るまで π 芳香族性の研究に留まっていた⁷⁾。今回設計したジカチオン **3b** は提案された初めてのベアード σ 芳香族分子である。

この知見を基に、ジカチオン **3** の芳香族性を中性分子 **2** のそれと比較しながら吟味した。まず、芳香族性が生み出す特殊な磁氣的効果を見積もる指標としてよく用いられる NICS(1)_{zz}⁸⁾ を計算したところ、いずれの置換基の場合でも、中性からジカチオンになると負に大きな値になることがわかった (図 11)。つまり、いずれの置換基においてもジカチオン **3** は芳香族性を有していることを明らかにした。また、多中心にわたって非局在化する電子数を割り出す方法として知られている EDDB (Electron Density of Delocalized Bonds) 法⁹⁾ も芳香族性の指標として用いられる。例えば、代表研究者らが研究してきたセレン六置換ベンゼン (図 4) のモデル分子を計算してみると、中性分子 **4** では六つのセレン原子上に非局在化する電子はほとんどないと算出されるのに対し、 σ 芳香族性を有するジカチオン **5** では約 2 個の電子が非局在化していると算出された (図 12)。そこで、ジカチオン **3** について、三つのセレン原子間上に非局在化する電子数を計算したところ、いずれの置換基においても中性分子 **2** のそれと比較して有意に大きな値が算出された (図 11)。このことから、ジカチオン **3a** はメビウス σ 芳香族性を、ジカチオン **3b** はベアード σ 芳香族性を有していることが強く示唆された (図 13)。

このような性質がセレンの系に特有なのかどうかを調べる目的で、化合物 **2** および **3** のセレンの部分硫黄またはテルル原子に置き換えた分子についても計算したところ、いずれの原子の場合においても、その置換基が

2,6-キシリル基の場合にはメビウス σ 芳香族性を、メチル基の場合にはベアード σ 芳香族性を有していることが強く示唆された (図 1 1)。このことは、本分子群がメビウス σ 芳香族性およびベアード σ 芳香族性を系統的に研究することを可能にする前例のない分子系であることを明確に示している。

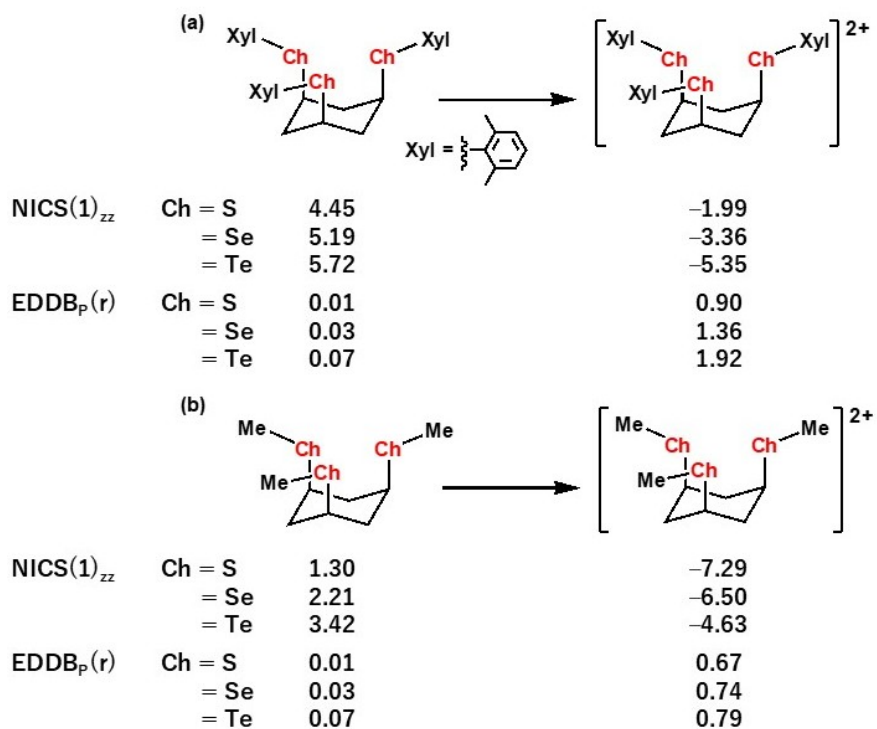


図 1 1 1,3,5-トリカルコゲナシクロヘキサンの中性とジカチオンの電子状態の違い (B3LYP/cc-pVTZ-PP for Se; cc-pVTZ for C and H)。

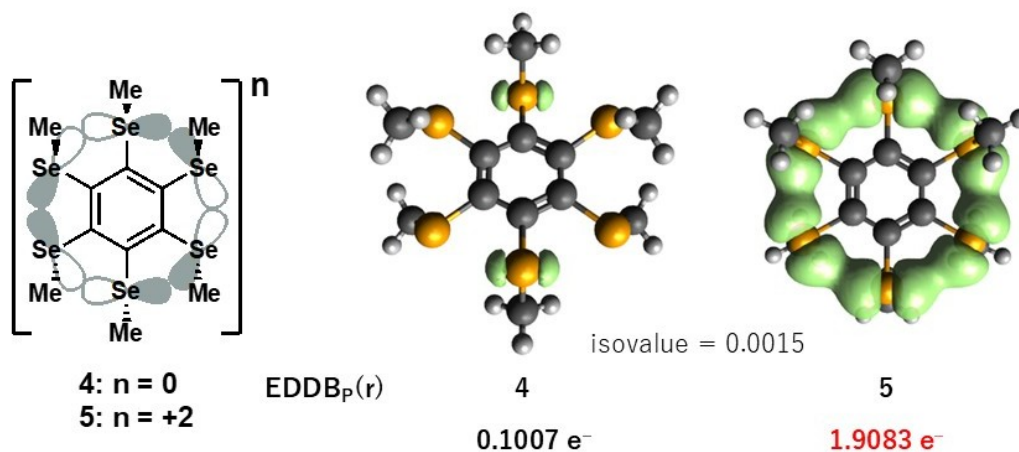


図 1 2 σ 芳香族性の発現に伴い、特定の環に非局在化する電子数EDDB_p(r)の増大が見いだされた (B3LYP/cc-pVTZ-PP for Se; cc-pVTZ for C and H)。

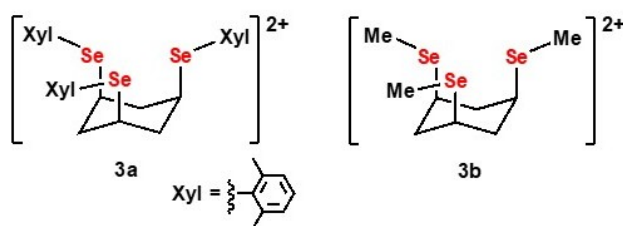


図 1 3 メビウス σ 芳香族性を有すると予測された分子 **3a** と
ベアード σ 芳香族性を有すると予測された分子 **3b**。

2. メビウス σ 芳香族分子の合成を目指した研究

メビウス σ 芳香族性を有すると理論的に予測された 1,3,5-トリセレンシクロヘキサンジカチオン **3a** を合成することを目指した。市販の cis-1,3,5-トリオール **1** をトリフラート化したのちに KSeCN を作用させたところ、シクロヘキサンの 1,3,5 位に SeCN 基が導入された化合物 **6** の合成・単離に成功した (図 1 4)。化合物 **6** の X 線構造解析を行ったところ、三つの SeCN 基は全てエクアトリアル位を占めていることがわかった。この化合物に対し、2,6-キシリルリチウムを作用させたところ、期待通りにセレン原子上のシアノ基が脱離基として作用し、ジカチオン **3a** の前駆体となる中性分子 **2a** の合成に成功した。合成した中性分子 **2a** の X 線構造解析を行ったところ、三つの 2,6-キシリルセレン基は全てエクアトリアル位を占めていることがわかった。ジカチオン **3a** の生成には全ての 2,6-キシリルセレン基がアキシアル位を占める配座が必要になるが、その配座は約 9 kcal/mol ほど不安定であることがわかった。そのエネルギー差が大きいことから、中性分子 **2a** の酸化反応によるジカチオン **3a** の生成は十分に可能であると考えられる。現在、中性分子 **2a** の酸化反応を検討中である。

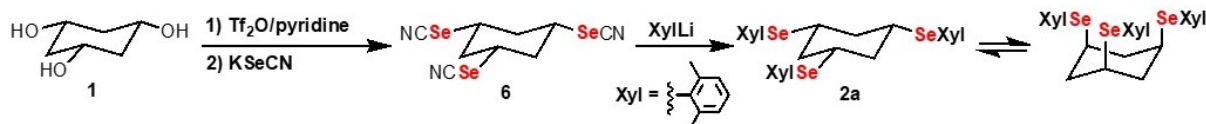


図 1 4 1,3,5-トリカルコゲナシクロヘキサンの合成。

今後の展望と課題

今後、合成した中性分子 **2a** の酸化反応を検討する。予備的な電気化学測定により、中性分子 **2a** の酸化電位は代表研究者らが扱ってきたセレン化合物のうちでは比較的高電位に位置していたので、一般的な化学酸化のみならず、電解酸化も検討する予定である。また同様な合成手法で中性分子 **2b** の合成も可能になると考えており、その合成および酸化も検討する予定である。

一連の分子設計の経験を活かし、類似の構造をもちながらも合成がより簡便な新しい分子の設計も行い、メビウス σ 芳香族およびベアード σ 芳香族の化学の創成を目指していきたい。

(完)

発表論文

- 1) "Synthesis and Properties of Silylium Ions Incorporated into Pentaselenenylphenyl Platforms", Saito, M.; Miyazawa, R.; Fujita, M.; Weisberg, B.; Furukawa, S.; Ishimura, K. *Can. J. Chem.*, in press. DOI: 10.1139/cjc-2025-0223

引用文献

- 1) Heilbronner, E. *Tetrahedron Lett.* **1964**, 29, 1923.
- 2) Stępień, M., Latos-Grażyński, L., Sprutta, N., Chwalisz, P.; Szterenberga, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, 46, 7869.
- 3) Popov, I. A.; Starikova, A. A.; Steglenko, D. V.; Boldyrev, A. I. *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 292.
- 4) Furukawa, S.; Fujita, M.; Kanatomi, Y.; Minoura, M.; Hatanaka, M.; Morokuma, K.; Ishimura, K.; Saito, M. *Commun. Chem.* **2018**, 1, 60.
- 5) Wang, L.; Xu, J.; Kira, M.; Yan, L.; Xiao, X-Q.; Li, Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, 59, 1980.
- 6) Baird, N. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 4941.
- 7) (a) Sung, Y. M.; Yoon, M-C.; Lim, J. M.; Rath, H.; Naoda, K.; Osuka, A.; Kim, D. *Nature Chem.* **2015**, 7, 418;
(b) Ueda, M.; Jorner, K.; Sung, Y. M.; Mori, T.; Xiao, Q.; Kim, D.; Ottosson, H.; Aida, T.; Itoh, Y. *Nature Commun.* **2017**, 8, 346.
- 8) Fallah-Bagher-Shaidae, H.; Wannere, C. S.; Corminboeuf, C.; Puchta, R.; Schleyer, P. v. R. *Org. Lett.* **2006**, 8, 863.
- 9) Szczepanik, D. W.; Zak, E.; Dyduch, K.; Mrozek, J. *Chem. Phys. Lett.* **2014**, 593, 154.