

拡張された σ 非局在電子系を有するデカキス(アリールセレンル)ピレンの合成とその酸化反応

(埼玉大院理工¹・立教大理²) ○小林 大晃¹・古川 俊輔¹・箕浦 真生²・斎藤 雅一¹
 Synthesis of Decakis(arylselenenyl)pyrenes Bearing Extended σ -Delocalization Systems and Their Oxidation Reactions (¹Department of Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Saitama University, ²Department of Chemistry, College of Science, Rikkyo University) ○Hiroaki Kobayashi,¹ Shunsuke Furukawa,¹ Mao Minoura,² Masaichi Saito¹

Creation of a new electron-delocalized system is one of the important fundamental subjects in chemistry, and π -delocalized electron systems have mainly been investigated. In contrast, examples of σ -delocalized electron systems remain limited. We have already reported on the σ -delocalized electron systems in the periphery of benzene and naphthalene platforms. To extend σ -delocalized electron systems, we have synthesized decakis(arylselenenyl)pyrene and found that its dications bear 4c-6e system with σ -symmetry.

Keywords : σ -delocalized electron system; σ -symmetric orbital; decakis(arylselenenyl)pyrenes; selenium; 4c-6e system

新しい非局在電子系の創製は化学において重要な研究課題の一つである。 π 非局在電子系は長年研究されており、現在でも新たな π 非局在電子系の創製が報告されている。しかし、 σ 対称性軌道に電子が非局在化した σ 非局在電子系の研究は限定的である。一方、我々はベンゼンおよびナフタレンをプラットフォームとし、その周縁部に結合を有さないセレン原子どうしの相互作用によって構成される σ 非局在系を報告している。より多くの原子上で電子が非局在化する拡張 σ 非局在電子系の創製は、 π 非局在電子系を拡張する研究との対比で基礎学術的に重要な課題である。そこで本研究では、拡張 σ 非局在電子系の創製を目指し、ピレンの周縁部に10個のセレン原子を配置したデカキス(アリールセレンル)ピレンを合成し、その電子状態の解明および酸化反応を検討した。

デカクロロピレン **1** を出発物質とし、ジアリールジセレンドと水素化ナトリウムを室温で作用させたところ、デカキスアリールセレンルピレン **2** の合成に成功した。化合物 **2** は電気化学測定において可逆な酸化・還元過程を示したので、**2** に2当量のニトロソニウム塩を作用させたところ、ジカチオン **3** を合成・単離することに成功した。ジカチオン **3b** の分子構造を単結晶 X 線構造解析により明らかにしたところ、隣接する4個のセレン原子上でカチオン電荷が非局在化したと考えられる σ 対称性の四中心六電子系を見いだした。

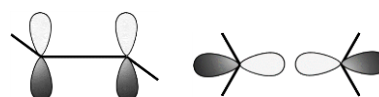


Figure 1. Schematic drawing of π -type orbital (left) and σ -type orbital interactions (right).

