

二つの σ 非局在電子系がアセチレンによって連結された($\sigma+\pi$)混合非局在電子系の創製

(埼玉大院理工¹・立教大理²) ○塩野 真奈美¹・古川 俊輔¹・箕浦 真生²・斎藤 雅一¹

Creation of a ($\sigma+\pi$)-Mixed Electron-delocalized System Bearing Two σ -Delocalized Systems Connected by an Acetylene Unit (¹Graduate School of Engineering, Saitama University, ²Department of Chemistry, College of Science, Rikkyo University) ○Manami Shiono,¹ Shunsuke Furukawa,¹ Mao Minoura,² Masaichi Saito¹

The expansion of electron-delocalized systems is one of the important fundamental tasks, indispensable to the development of material science, and attempts have so far focused on mainly the extension of π -delocalized systems. On the other hand, we have recently reported σ -delocalized systems arising from interactions between lone pair electrons on the selenium atoms at the periphery of a benzene platform. To extend the σ -delocalized system, we have designed a ($\sigma+\pi$)-mixed delocalized system that has two σ -delocalized systems connected by an acetylene unit.

Reaction of compound **1** with phenylselenolate afforded compound **2** that has two σ -delocalized systems connected by an acetylene unit. (Scheme 1). The optimized geometry by theoretical calculations showed that HOMO is composed of two σ -delocalized orbitals derived from five lone pairs on the selenium atoms and π -orbitals on the acetylene unit. The electronic property and oxidation reaction of **2** is also described.

Keywords : σ -delocalized system; acetylene; ($\sigma+\pi$)-mixed delocalized system

非局在電子系の拡張は物性科学の発展に欠くことのできない重要な基礎研究の一つであり、これまで、主に π 非局在電子系の拡張が試みられてきた。一方、当研究室は、独自にベンゼン環周縁部に配置したセレン原子に由来する σ 非局在電子系を設計し、その合成を報告している。そこで今回、その σ 非局在電子系を拡張させるべく、二つの σ 非局在電子系を炭素-炭素三重結合で連結した($\sigma+\pi$)混合非局在電子系を設計し、その合成を検討した。

化合物 **1** にセレンラートを作用させたところ、二つの σ 非局在電子系が炭素-炭素三重結合で連結された化合物 **2** の合成・単離に成功した (Scheme 1)。X線構造解析によって明らかになった分子構造を基に理論計算を行ったところ、最安定構造のHOMOはカルコゲン原子のローンペアから成る二つの σ 非局在電子系がアセチレン炭素上の π 軌道と相互作用して分子全体に広がった軌道であることを見いだした (Figure 1)。この分子の電気化学的性質も調べたので、併せて報告する。

Scheme 1 Synthesis of compound **2**

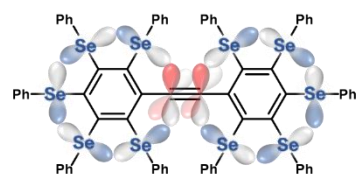
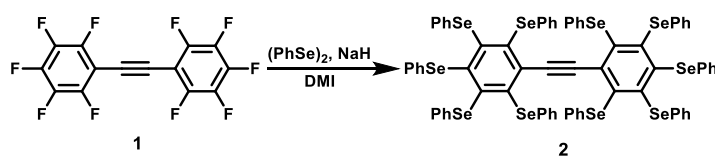


Figure 1 Schematic drawing of orbital interactions in compound **2**