

“ねじれた電子の流れ”が生む常識破りの芳香族性

— 4π 電子系でも安定化する重元素分子の新原理—

概要

京都大学化学研究所の水畑吉行 准教授、内田大地 大学院生、山田容子 教授らの研究グループは、ゲルマニウムを含む重元素環状分子において、従来の理論では説明できない新しい芳香族性の発現機構を発見しました。

本研究では、1,4-ジゲルマシクロペンタ-1,3-ジエンと呼ばれる5員環化合物を合成し、その電子構造を詳細に解析しました。その結果、通常は不安定とされる「平面 4π 電子系」であるにもかかわらず、芳香族的な安定化が生じていることを明らかにしました。これは、炭素の π 電子系 (C-C 部)、ゲルマニウム-炭素 (CH_2) 結合の σ^* 軌道、さらにゲルマニウム由来の軌道が協働的に相互作用し、「ねじれた電子の流れ」を形成することによるものです。「ねじれた電子の流れ」とは、電子の波の位相が連続的に反転しながらつながる非局在化経路を指します。

この現象は、従来のヒュッケル則 ($4n+2$ 則) に基づく芳香族性とは異なる非古典的な電子非局在化様式によるものであり、重元素化学における分子設計の新たな指針を提示するものです。

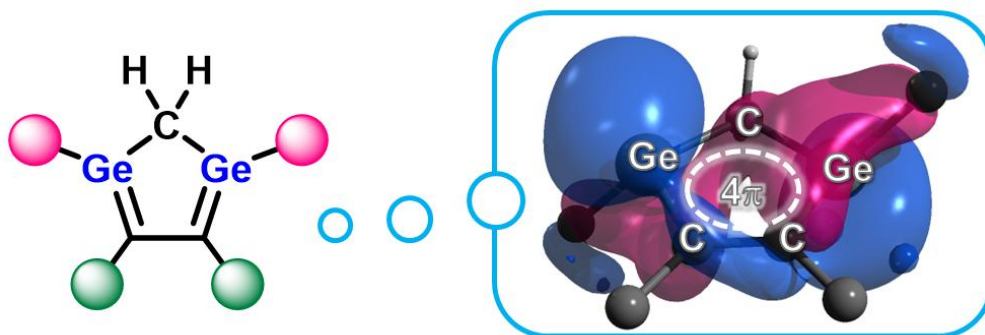


図. 1,4-ジゲルマシクロペンタ-1,3-ジエンの構造とねじれた電子の流れ (作成：内田大地)

本研究成果は、2026年4月24日に、国際学術誌「*Angewandte Chemie International Edition*」にオンライン掲載されました。

1. 背景

近年、ケイ素やゲルマニウムなどの重元素^{*1}を含む分子は、炭素化合物では見られない特異な電子構造や反応性を示すことから、新たな分子設計の対象として注目されています。とりわけ、環状分子における電子の非局在化、すなわち芳香族性^{*2}については、通常の炭素系分子ではヒュッケル則^{*2}により説明されてきましたが、重元素系では σ^* 軌道^{*3}や孤立電子対なども関与するため、従来の枠組みでは捉えきれない現象が報告されつつあります。

これまでに、 σ^* 軌道^{*3}が π 電子系^{*4}と相互作用する「超共役」^{*5}に基づく芳香族性や反芳香族性が提案されてきました。また研究グループは以前、ゲルマニウムを含む六員環化合物において、ゲルマニウム由来の軌道と C-H 結合の σ^* 軌道との間に特異な軌道の位相がねじれた相互作用が生じることを見いだしています (<https://www.kyoto-u.ac.jp/ja/research-news/2025-07-11>)。

重元素では原子軌道のエネルギー準位が軽元素とは異なり、特に σ^* 軌道のエネルギーが相対的に低くなる傾向があります。そのため、 σ^* 軌道が π 電子系と相互作用しやすくなり、従来の炭素系分子では見られない電子非局在化が生じることが期待されます。

このような特徴を踏まえ、より小さな五員環骨格に同様の相互作用を導入することで、重元素特有の新しい電子非局在化様式が実現できる可能性があると考えました。特に 4π 電子系では反芳香族性により不安定になると考えられており、このような電子構造の実現は困難とされてきました。

2. 研究手法・成果

本研究では、ゲルマニウムを2つ含む五員環化合物「1,4-ジゲルマシクロペンタ-1,3-ジエン」を合成し、X線結晶構造解析および理論計算を用いて電子構造を詳細に調べました。

その結果、本化合物はほぼ平面構造を持つ五員環を形成し、環内に共役に関与しにくい飽和原子である CH_2 部位を有するにもかかわらず、環全体で電子が連続的に非局在化していることが確認されました。さらに、様々な計算手法を駆使し、その芳香族性を評価したところ、芳香族性を示すことが確認されました。特に GIMIC (磁気誘起電流)^{*6}の解析によって、五員環全体を経由する誘起電流の発現と、その強度がベンゼンの7割程度と比較的高いものであることを明らかにしました。

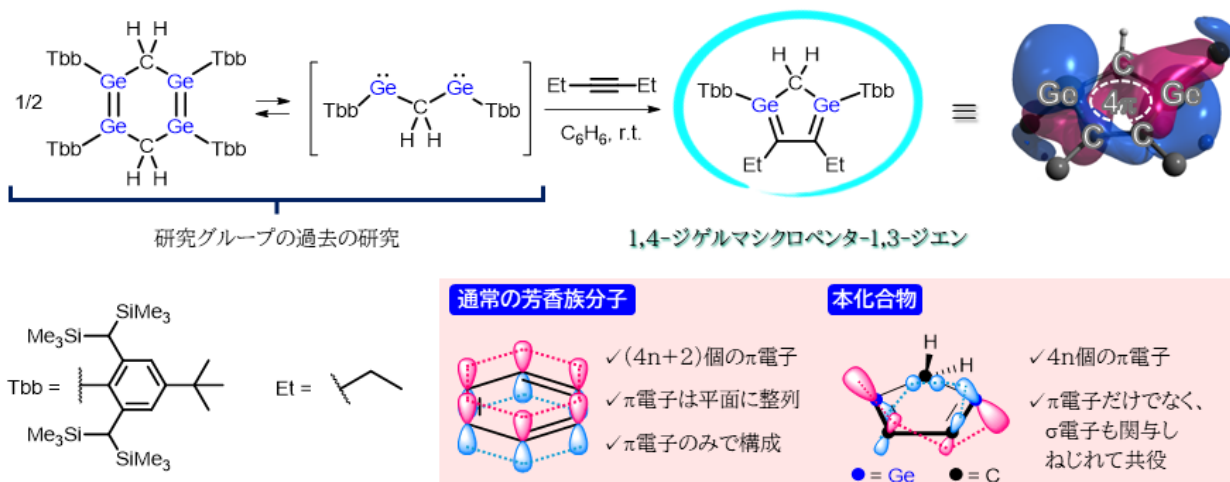


図 1. 本研究の要約

鍵となるのは、その発現機構です。通常の芳香族分子では π 電子が環状に広がりますが、本研究の系では、ゲルマニウム-ゲルマニウム間のp性の高い σ 結合（化合物図には明示していない寄与）を起点として、ゲルマニウム-炭素（CH₂）結合の σ^* 軌道および炭素の π 軌道を介した相互作用が環状に連続し、 σ^* - π 非局在化による連続的な環状電子非局在化が形成されていることが分かりました。

この σ^* 軌道の関与により、通常の π 電子のみの共役とは異なり、連続したp軌道の重なりが分断されるため、 4π 電子系に特有の反芳香族的不安定性が回避されます。このとき、電子は単純に平面的に広がるのではなく、軌道の位相^{※7}がねじれながら連続する特異な経路をとっており、従来の π 電子系とは異なる新しい非局在化様式となっています。なお、このような軌道のねじれは一見メビウス型の電子構造を想起させますが、本研究の系は分子全体としては平面構造を保っており、幾何学的・トポロジー的な意味でのメビウス芳香族^{※8}とは異なる新しい電子非局在化様式です。

この結果、形式的には「平面 4π 電子系」であるにもかかわらず、通常予想される反芳香族性は現れず、むしろ安定な芳香族的性質を示すことが明らかになりました。これは、従来の芳香族性の概念では説明できない新しい電子構造であるといえます。

3. 波及効果、今後の予定

本研究は、以下の点で重要な意義を持ちます。

- ヒュッケル則に依らない新しい芳香族性の実証
- σ^* 軌道を活用した電子設計の新概念の提示
- 重元素化学における分子設計の拡張

特に、軌道の位相がねじれた電子非局在化という概念は、従来の π 電子中心の分子設計を拡張するものであり、新規機能性分子や有機電子材料、さらには典型元素触媒への応用が期待されます。

今後は、この新しい電子構造を基盤として、さらなる分子群の開発や機能創出に取り組む予定です。

4. 研究プロジェクトについて

本研究は、日本学術振興会(JSPS)科学研究費助成事業・基盤研究(S)(19H05635)、基盤研究(B)(24K01496)、学術変革領域研究(A)「化学構造リプログラミングによる統合的物質合成科学の創成」(25H02026)ならびに科学技術振興会(JST)科学研究費助成事業における次世代研究者挑戦的研究プログラム(JPMJFS2123)の支援により実施されました。

<用語解説>

- ※1 **重元素**：有機化学においては第一および第二周期の元素（軽元素）を取り扱うことが多いが、第三周期以降の元素をここでは総称して重元素と呼ぶ。周期が高くなれば、必然的に元素の原子量は大きく（重）なるからである。
- ※2 **芳香族性・反芳香族性・ヒュッケル則**：環状に電子が非局在化することで分子が安定化する現象を芳香族性という。一般に、平面構造を持つ分子では $4n+2$ 個の π 電子を持つと安定化し、 $4n$ 個の場合は不安定（反芳香族性）になるとされる（ヒュッケル則）。ただし本研究のように、 σ 軌道が関与する場合にはこの規則が成り立たないことがある。
- ※3 **σ/σ^* 軌道**：2つの原子軌道が同位相で重なり合うことで安定な σ 軌道が、逆位相で重なり合うことで不安定な σ^* 軌道（反結合性軌道）が生じる。通常、 σ^* 軌道は電子が入らない高エネルギー軌道であるが、今回この σ^* 軌道が π 電子系と相互作用し、電子非局在化に関与している。

- ※4 **π 電子系**： π 軌道に存在する電子が分子内で連続的に広がることで形成される電子系。通常の芳香族分子では、この π 電子系が環状に広がることで安定化が生じる。
- ※5 **超共役**： σ 結合や σ^* 軌道が隣接する π 電子系と相互作用し、電子が広がる現象。これにより、本来は局在している電子が分子全体に広がり、安定化や特異な電子構造が生じる。
- ※6 **GIMIC (磁気誘起電流)**：Gauge-Including Magnetically Induced Currents の略。外部磁場によって分子内に誘起される電子電流密度を、量子化学計算を用いて解析・評価する手法。誘起電流を可視化するとともに、分子平面を通過する誘導磁場のライン積分を用いて、環電流の強度を定量的に評価することが可能。
- ※7 **軌道の位相**：分子軌道の波としての性質において、正と負の符号の分布を指す。位相がそろっていると軌道同士は強く重なり合い、電子が連続的に広がることができる。一方、本研究では位相がねじれながらつながることで、通常とは異なる電子非局在化が実現している。
- ※8 **メビウス芳香族性**：分子がねじれた構造（メビウス構造）をとることで、通常とは異なる電子の巡り方を示し、 $4n$ 個の π 電子でも安定化する芳香族性。ただし本研究の系は分子構造としては平面であり、幾何学的なねじれを持たないため、メビウス構造には該当しない。

<研究者のコメント>

「本研究では、従来の芳香族性の枠組みでは説明できない電子非局在化を実証することができました。重元素特有の軌道特性を活かすことで、新しい分子設計の可能性が広がると期待しています。」（水畑 吉行）

<論文タイトルと著者>

タイトル： 1,4-Digermacyclopenta-1,3-diene: Continuous Cyclic σ^* - π Delocalization Enables Aromatic Stabilization in a Heavy-Element 4π System

(1,4-ジゲルマシクロペンタ-1,3-ジエン：連続的環状 σ^* - π 非局在化が可能にする重原子 4π 系における芳香族安定化)

著者： Daichi Uchida, Hiroko Yamada, Yoshiyuki Mizuhata*

掲載誌： *Angewandte Chemie International Edition* DOI：10.1002/anie.7558823