アルミニウム間二重結合化学種の合成研究

時任 宣博

京都大学 化学研究所

アルケンやアルキンなど第二周期元素間多重結合化合物が有機化学のみならず様々な研究分 野において重要な役割を果たしているのとは対照的に、高周期典型元素の不飽和化合物は反応性 が高く、通常の条件下では単離困難であることから研究が立ち遅れてきた。近年、かさ高い置換 基を用いた速度論的安定化の手法を活用することで、高周期典型元素間二重結合などの高反応性 化学種の合成・単離が盛んに行われ、様々な典型元素や遷移金属元素を組み合わせた多重結合が 合成されてきた[1]。しかしながら、13 族元素を含む不飽和化合物は電子求引性が非常に高く、 容易に他の分子との反応や自己多量化が進行するため、今なお合成が非常に困難な化合物群であ る。最近、ガリウム、インジウム、タリウムについては安定な二重結合化合物が報告されたが[2]、 アルミニウム間二重結合であるジアルメンに関しては安定な化合物としての合成例は無く、過渡 的に発生したジアルメンの捕捉反応がわずかに二例報告されているのみであり[3]、ジアルメンの 性質はほとんど分かっていない。我々は独自に開発した非常にかさ高いアリール基を活用するこ とで、ジアルメンの合成と性質解明を目的として検討を行った。以下、ジアルメンの発生と捕捉 の検討を中心に報告する[4]。

Bbp基(2,6-ビス[ビス(トリメチルシリル)メチル]フェニル基)を有する 1,2-ジブロモジアルマ ン2[5]の還元的脱臭素化によって、ジアルメン1の合成を試みた。ベンゼン中、室温で2に対し 2当量のKC₈を作用させたところ、ジアルメン1は観測されず、化合物3が赤色固体として定量 的に生成した(Scheme 1)。化合物3は、1とベンゼンとの Diels-Alder反応によって生成したも のと考えられる。 6π 芳香族であるベンゼンは反応性が低い化合物であり、Diels-Alder反応を進行 させるには、電子不足なジエノフィルや遷移金属錯体化が必要とされている。今回の検討では、 ジアルメン1の高いHOMO・低いLUMOに起因して、ベンゼンの π/π *軌道との効果的な軌道相互 作用が可能となり、通常は起こりにくいDiels-Alder反応が進行したものと考えられる。



Scheme 1

上記の結果から、芳香族炭化水素よりも反応性の低い溶媒を用いることで、ジアルメン1を単 離可能であると考えた。ヘキサン中、KC₈を用いて2の還元を検討したところ、赤色の固体が得 られたが複雑な混合物であった。この生成物をヘキサンから再結晶したところ、微量の赤色の単 結晶が得られ、X線結晶構造解析からこの生成物は3つのアルミニウムからなる三角形クラスタ ーであるシクロトリアルマン4であることが分かった(Scheme 2)。溶媒をヘキサメチルジシロ キサン(Me₃SiOSiOMe₃)に代えて同様の反応を行ったところやはり複雑な混合物となったが、 再結晶によって化合物4を20%の収率で単離することができた。化合物4は、2の還元で生じた ジアルメン1が解離することでアルミレン5を生じた後、1と5の会合、または三分子の5が会 合することで生成したものと考えている。化合物4の単結晶を重シクロヘキサンに溶解し¹HNMR スペクトルを測定したところ、非常に複雑な混合物となり、この溶液を再び濃縮することで微量 の4の単結晶が回収された。これらの結果から、4の三核クラスター構造は結晶中でのみ安定で あり、溶液中では1や5といった活性種への分解を経由して、様々なアルミニウム化合物の混合 物を与えることが示唆される。理論化学計算でも、4のような中性のシクロトリアルマンは安定 構造ではなく、対応するジアルメンとアルミレンへと解離することが示されている[6]。結晶中 では、パッキング力や、置換基間のvan der Waals引力などの弱い相互作用が集積されることによ り、4の構造が安定化されたものと考えられる。



【参考文献】

[1] R. C. Fischer and P. P. Power, *Chem. Rev.*, **110**, 3877 (2010). [2] a) N. J. Hardman, R. J. Wright, A. D. Phillips, and P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 2842 (2002); b) R. J. Wright, A. D. Phillips, A. D. Hardmann, and P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 85358 (2002); c) R. J. Wright, A. D. Phillips, S. Hino, and P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 4794 (2005). [3] a) a) R. J. Wright, A. D. Phillips, and P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 4794 (2005). [3] a) a) R. J. Wright, A. D. Phillips, and P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 4794 (2005). [3] a) a) R. J. Wright, A. D. Phillips, and P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 10784 (2003); b) C. Chui, X. Li, C. Wang, J. Zhang, J. Cheng, and X. Zhu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 2245 (2006), *45*, 2245. [4] a) 長田浩一・吾郷友宏・JIN Peng・永瀬茂、日本 化学会第 93 春季年会, 2013, 3F3-50; b) 長田浩一・吾郷友宏・時任宣博、第 39 回有機典型元素化学 討論会、2012、O-27; c) 長田浩一・吾郷友宏・時任宣博、第 58 回有機金属化学討論会、2012、P3C-25. [5] T. Agou, K. Nagata, H. Sakai, Y. Furukawa, and N. Tokitoh, *Organometallics*, **31**, 3806 (2012). [6] G. N. Srinivas, A. Anoop, E. D. Jemmis, T. P. Hamilton, K. Lammertsma, J. Leszczynski, and H. F. Shaefer, III, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 16397 (2003).

新規なジゲルメン架橋[2]フェロセノファンの発生

時任 宣博

京都大学 化学研究所

化学的または電気化学的酸化還元反応や光励起により容易に酸化数を制御できる遷移金属d電子 ユニットを有機 π 電子系化合物で架橋した「d- π 電子共役系化合物」は新規物性の発現が期待され ており、盛んに研究が行われている[1]。我々の研究グループでは、安定な酸化還元挙動を示すフェ ロセンやルテノセンを遷移金属 d 電子ユニットとして、2つのメタロセン部位を高周期 14 族また は 15 族元素からなる特異な π 電子系によって架橋した新規 d- π 電子共役系化合物を合成・単離し、 それらの性質を明らかにしてきた (Figure 1)[2]。アルケンなどの第二周期元素間二重結合に比べ、 高周期典型元素間の二重結合では HOMO の上昇と LUMO の低下が起こるため優れた π スペーサー として機能し、多段階の酸化還元系の構築などの興味深い性質を見出している。今回我々は、新な 含高周期元素 d- π 電子共役系化合物として、フェロセンの上下の Cp 環を高周期 14 族元素間二重 結合であるジゲルメン (Ge=Ge) で架橋したジゲルメン架橋[2]フェロセノファン1 の合成を試みた [3]。





ビス(ジブロモゲルミル)フェロセン 2 に対し、還元剤としてKC₈を作用させることで還元的脱臭 素化反応を行ったところ、目的としたジゲルメン架橋[2]フェロセノファン1 ではなく、新規なGe4 四員環化合物であるテトラゲルメタン3 が得られた (Scheme 1)。化合物3は、2の還元で発生した ジゲルメン1の二量体に対応しており、Ge-Ge結合の開裂によって目的の1の発生が可能であると 期待される。実際に、高圧水銀灯を用いてテトラゲルメタン3の光分解反応を検討したところ、3 の構造異性体であるゲルミルトリゲルミラン4 がほぼ定量的に生成した。この結果は、光照射によ って3のGe-Ge結合が開裂し、ジゲルメン1が発生したことを示唆している。すなわち、光照射に よって3から二分子の1が発生した後、1のTip基が[1,2]-転位することでゲルミルゲルミレン5へ と異性化し、1と5が結合することで4が生成したものと考えられる。ジゲルメン1をトラップす る目的で、メタノール共存下で3に光照射を行ったところ、1のメタノール付加体6が定量的に得 られたことからも、1の発生が支持された。そこで、低温条件下で3の光反応を行えば、Tip基の[1,2]-転位が抑制されジゲルメン1を直接観測が可能であると考え、次の検討を行った。 ヘキサン中、-78 ℃ で3に対し光照射を行った後、低温のまま UV/vis スペクトルを観測したと ころ、410 nm にジゲルメンのπ-π*遷移に対応すると考えられる強い光吸収が観測され、ジゲルメ ン1の存在を確認することができた。この反応溶液を昇温すると強い光吸収は減衰し、最終的には ゲルミルゲルミレン4の UV/vis スペクトルと一致したことから、4が1を経由して生成しているこ とが分かった。



Scheme 1

【参考文献】

[1] a) K. D. Demadis, C. M. Hartshorn, and T. J. Meyer, *Chem. Rev.*, **101**, 2655 (2001); b) M. Kurihara and H. Nishihara, *Coord. Chem. Rev.*, **226**, 125 (2002). [2] a) T. Sasamori, A. Yuasa, Y. Hosoi, Y. Furukawa, and N. Tokitoh, *Organometallics*, **27**, 3325 (2008); b) A. Yuasa, T. Sasamori, Y. Hosoi, Y. Furukawa, and N. Tokitoh, *Bull. Chem. Soc. J.*, **82**, 793 (2008); c) T. Sasamori, H. Miyamoto, H. Sakai, Y. Furukawa, and N. Tokitoh, *Organometallics*, **31**, 3904 (2012); d) N. Nagahora, T. Sasamori, Y. Watanabe, Y. Furukawa, and N. Tokitoh, *Bull. Chem. Soc. J.*, **80**, 1884 (2007); e) T. Sasamori, A. Hori, Y. Kaneko, and N. Tokitoh, *New J. Chem.*, **34**, 1560 (2010); f) T. Sasamori, M. Sakagami, M. Niwa, H. Sakai, Y. Furukawa, and N. Tokitoh, *Chem. Commun.*, **48**, 8562 (2012); g) M. Sakagami, T. Sasamori, H. Sakai, Y. Furukawa, and N. Tokitoh, *Chem. Asian J.*, in press. [3] 宫本久·笹森貴裕·時任宣博、第 59 回有機金属化学討論会, 2012, 01-13.

ヘリウムと窒素原子を内包したフラーレンC₆₀ならびにC₇₀の発生

村田靖次郎1

京大化研1

フラーレンの炭素骨格を自在に切断ならびに修復する反応は、内包フラ ーレンの効率的な合成において重要である。我々は、開口部をもつ C_{60} 誘導 体を用いて、水素分子ならびに水分子を内包したフラーレン C_{60} を合成を報 告してきた[1,2]。しかし、これまでは異種の原子や分子をフラーレンに内 包させた例はない。本研究では C_{60} ならびに C_{70} に対して、「分子手術法」と 「窒素プラズマ法」という 2 つの内包フラーレンの製造法を適用し、ヘリ ウム原子と窒素原子を段階的に内包させることを試みた(図1)。

開口 C_{60} 誘導体を高圧のヘリウムガスと高温で接触させた後、 光反応によって開口部を順次縮小させることで、ヘリウム原子 を 30%内包したHe@ C_{60} を合成した[3]。さらに、リサイクル HPLCによってHe@ C_{60} の内包率を 95%に向上させることがで きた。このHe@ C_{60} とニッケルオクタエチルポルフィリンの共結 晶を作製し、単結晶X線構造解析をおこなったところ、 C_{60} 内部 の中心に存在するヘリウム原子の観測に初めて成功した(図2) [4]。

ヘリウム原子内包フラーレンの内部において、追加で原子や 分子を導入するのに十分な空間があるかどうかに興味が持たれ

る。今回、30%の内包率のHe@C₆₀に対して、窒素プラズマ法を用いた窒素原子内包を試みた結果、ヘリウム原子と窒素原子の両方を内包したHeN@C₆₀の発生をESRスペクトルから確認した(Scheme 2)

[4]。同様の実験をHe@C₇₀に適用することにより、HeN@C₇₀の発 生も確認した。ESRスペクトルの解析から、HeN@C₆₀ならびに HeN@C₇₀は、ヘリウムが隣接しないN@C₆₀ならびにN@C₇₀よりも 超微細結合構造定数が大きく、窒素原子上のs電子密度が増大して いることが明らかとなった。

謝辞: X線結晶構造解析は SPring-8 (BL38B1) にて行われたもので あり、ご支援頂いた関係者の皆様に感謝致します。

【参考文献】

[1] Komatsu, K.; Murata, M.; Murata, Y. Science 2005, 307, 238. [2]

Kurotobi, K.; Murata, Y. Science 2011, 333, 613. [3] Morinaka, Y.; Tanabe, F.; Murata, M.; Murata, Y.; Komatsu,
K. Chem. Commun. 2010, 46, 4532. [4] Morinaka, Y.; Sato, S.; Wakamiya, A.; Nikawa, H.; Mizorogi, N.; Tanabe,
F.; Murata, M.; Komatsu, K. Furukawa, K.; Kato, T.; Nagase, S.; Akasaka, T.; Murata, Y. Nat. Commun. 2013, 4, 1554 (5 pages).



図1. HeN@C₆₀の発生。



図 2. 単結晶 X 線回折により得られた He@C₆₀の構造。

Scheme 2

