

低原子価アルミニウム化学種を用いたクラスター化合物の合成と構造

吾郷友宏, 長田浩一, 時任宣博

京都大学化学研究所

電子欠損性元素であるアルミニウムを集積したクラスターは、分子全体に非局在化した LUMO を有することから、ルイス酸や電子受容体として有望であるが、クラスター内部におけるアルミニウム原子間の結合様式や、サイズに応じた構造・物性の変化といった基本的な性質は十分に理解されていない。特に、クラスターの最小構成単位である二核アルミニウム化学種ジアルメン ($\text{RAl}=\text{AlR}$) や、単核ユニットであるアルミレン ($\text{R}-\text{Al}$) に代表される低原子価アルミニウム化学種に関しては、通常の条件下で安定な化合物として取り扱える例が極めて少なく、低原子価アルミニウム化学種の構造や性質は未解明の点が多い^[1]。我々は、非常にかさ高いアリール基である Bbp 基 ($2,6\text{-}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2\text{C}_6\text{H}_3$) および Tbb 基 ($2,6\text{-}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2\text{-4-}(t\text{-Bu})\text{C}_6\text{H}_2$) を活用することで、安定な化合物としての合成例がないアルミニウム間二重結合であるジアルメン $\text{ArAl}=\text{AlAr}$ ($\text{Ar} = \text{Bbp}, \text{Tbb}$) の合成と性質解明を目的に検討を行っており、最近、ジアルメン-ベンゼン付加体 **1a** の構造や反応性について報告している^[2]。温和な条件下で、付加体 **1a** からナフタレンやアントラセンへのジアルメン移動反応が進行し、対応するジアルメン-アレーン付加体が得られたことから、**1a** はマスクされたジアルメン等価体とみなすことができる。今回、付加体 **1a** および **1b** とアルキン類や遷移金属錯体との反応を検討したので、以下報告する。

ジアルメン-ベンゼン付加体とアルキン類との反応^[2]

付加体 **1a** および **1b** に対しビス(トリメチルシリル)アセチレンを作用させたところ、室温で反応は速やかに進行し、 Al_2C_2 四員環化合物 **2a** および **2b** が生成した (Scheme 1)。これらの四員環化合物は、**1a** および **1b** から系中で発生したジアルメン $\text{ArAl}=\text{AlAr}$ とアルキンの $[2+2]$ 環化付加反応で生成したものと考えられる。一方、ジフェニルアセチレンを **1a** に作用させた場合には、ジアルメン $\text{BbpAl}=\text{AlBbp}$ とアルキンの $[2+2]$ 付加生成物である **3a** に加え、ジアルメンに対し二分子のアルキンが反応した形式の新規化合物 **4** の副生が見られた。X 線結晶構造解析から、化合物 **4** はテトラカルバ-*nido*-ヘキサアルマン骨格を持つ初めての有機アルミニウム化合物であることを明らかにした (Figure 1a)。DFT 計算によって化合物 **4** の中心 Al_2C_4 部位の結合状態について検討したところ、二つのアルミニウム原子と 4 つの炭素原子の間で多中心結合を形成することで、クラスター構造が安定化されていることが分かった。興味深いことに、アルミニウム上の置換基を Tbb 基とした付加体 **1b** とジフェニルアセチレンとの反応では、**4** と同様のクラスター化合物の生成は見られず、その構造異性体にあたる 1,4-ジアルミナ-2,5-ヘキサジエン **5** が得られた (Figure 1b)。

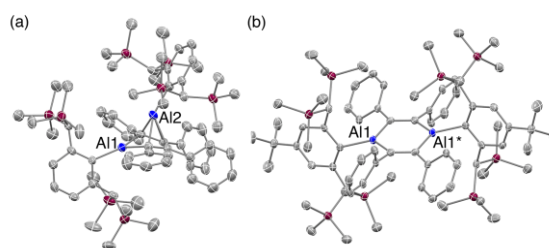
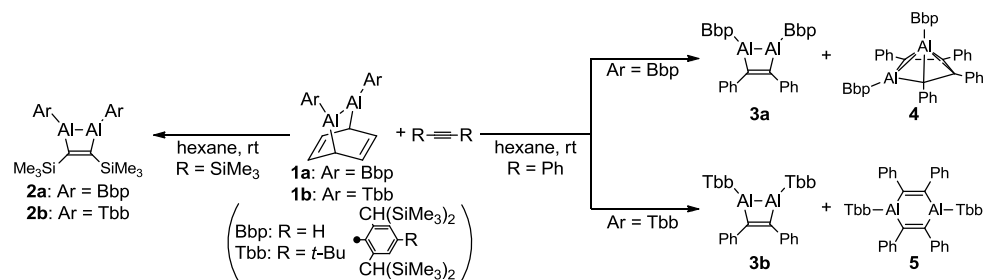


Figure 1. Crystal structures of (a) **4** and (b) **5**.

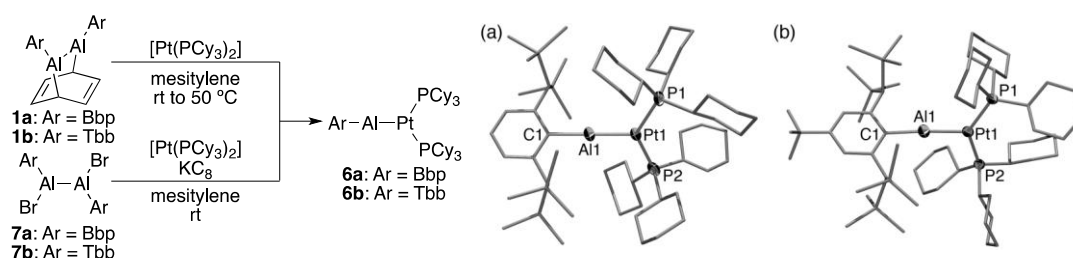
Scheme 1. Reactions of adducts **1a** and **1b** with alkynes.

[2+2+2]付加体 **4** および **5** が生成する反応機構については検討中であるが、これらの反応においては、アルミレン Ar-Al が重要な反応中間体であると考えられる。

アルミレン白金錯体の合成と構造^[3]

ベンゼン付加体 **1a** および **1b** とジフェニルアセチレンから[2+2+2]付加体 **4** および **5** が生成する際には、中間体としてアルミレン ArAl ($\text{Ar} = \text{Bbp}$, Tbb)が発生していると考えられる。そこで、活性種であるアルミレン ArAl を捕捉するために、低原子価化学種の捕捉に良く用いられている 0 価白金錯体 $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ との反応を検討した (Scheme 2)。ベンゼン付加体 **1a** および **1b** に対し室温で $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ を作用させ反応を ^{31}P NMR スペクトルによって追跡したところ、新たなシグナルを観測し新規白金錯体 **6a** および **6b** の生成が示唆された。反応混合物をヘキサンから再結晶することで、アルミレン白金錯体 **6a** および **6b** を空気・水に対し極めて不安定な深赤色結晶として単離することに成功した。錯体 **6a** および **6b** は熱的にもやや不安定であり、ヘキサンやベンゼンなどの溶液中では、室温数日程度で分解し $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ を含む複雑な混合物を与えた。これらの新規白金錯体は、ベンゼン付加体 **1a** および **1b** の原料である 1,2-ジブロモジアルマン **7a**^[4] および **7b** を $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ 存在下で還元した際にも生成した。白金錯体 **6a** および **6b** の生成機構は明らかになっていないが、ベンゼン付加体 **1** からのベンゼンの解離、または 1,2-ジブロモジアルマン **7** の還元で、いったんジアルメン ArAl=AlAr が中間体として発生し、このものがさらにアルミレン ArAl へと解離した後で $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ で捕捉されたものと考えている。

アルミレン錯体 **6a** および **6b** の構造は単結晶 X 線構造解析によって明らかにし、2 配位アルミニウム原子と遷移金属元素間に結合を有する初めての化合物であることが分かった (Figure 2)。アルミニウム原子周りにはほぼ直線型であり、白金原子は歪んだ三方平面構造をとっていた。Al-Pt 結合長は **6a** で 2.2857(18) Å、**6b** で 2.2829(13) Å であり、これまでに知られている Al-Pt 結合長の中でも最も短い値であったことから、アルミニウムと白金原子の間に強い結合性相互作用が存在することが示唆される。錯体 **6a** および **6b** における Al-Pt 結合の性質を分析するために、DFT-M06-2X/6-31G(d):SDD[Pt] レベルで錯体 **6a** のリアル分子についての構造最適化を行った。得られた最適化構造は X 線結晶構造解析の結果を良く再現しており、アルミニウムと白金原子の間には三つの結合性 Kohn-Sham 軌道を有していたことから、錯体 **6a** は Al-Pt 三重結合を有しているものと考えられる。今後、これらの新規アルミレン錯体の構造・性質に関しさらなる理論化学的な解析を行うとともに、錯体の反応性についても検討していく予定である。



Scheme 2. Syntheses of complexes **6a** and **6b**. Figure 2. Crystal structures of complexes (a) **6a** and (b) **6b**.

【参考文献】

- [1] R. C. Fischer, P. P. Power, *Chem. Rev.*, **110**, 3877 (2010).
- [2] T. Agou, K. Nagata, N. Tokitoh, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 10818 (2013).
- [3] K. Nagata, T. Agou, N. Tokitoh, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 3881 (2014).
- [4] T. Agou, K. Nagata, H. Sakai, Y. Furukawa, N. Tokitoh, *Organometallics*, **31**, 3806 (2012).

フラーレンの開孔部拡大反応の開発 および水内包フラーレンの二量化反応

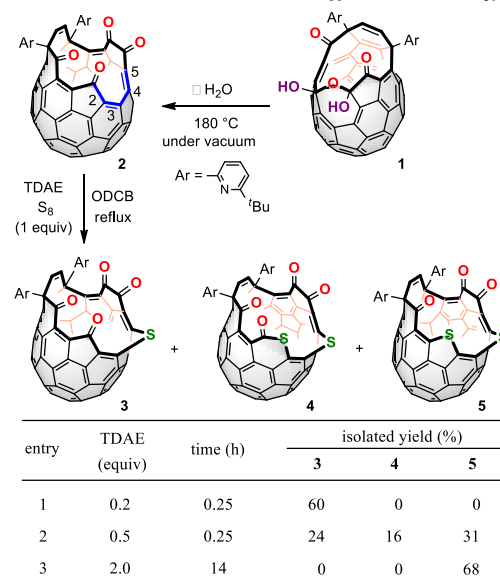
村田靖次郎・村田理尚・二子石 師・張 鋭・橋川祥史

京都大学化学研究所

(1) フラーレン C₆₀ の開孔部拡大反応の開発^[1]

2 つのカルボニル基とケタール部位を開孔部にもつフラーレン C₆₀ 誘導体 **1** から 16 員環開口部をもつテトラケトン体 **2** を発生させ、この化合物の開孔部を拡大するために、**2** に対して 0.2 当量の tetrakis(dimethylamino)ethylene 存在下、単体硫黄との熱反応をおこなったところ、開口部に硫黄原子が 1 つ挿入された 17 員環開口体 **3** が得られることがわかった (Scheme 1, entry 1)。さらに反応条件を詳しく検討した結果、TDAE を 0.5 当量に増やすことで、開口体 **3** だけでなく、予想外に硫黄原子が 2 つ挿入された 18 員環開口体 **4**、および **4** のカルボニル基の 1 つが脱離した C₅₉S 骨格をもつ 17 員環開口体 **5** が生成することを見出した(entry 2)。また、TDAE を 2.0 当量加え、反応時間を 14 時間とすることで開口体 **5** が選択的に得られることもわかった(entry 3)。化合物 **5** は C₅₉S 骨格をもつ初めてのチアフラーレン誘導体である。

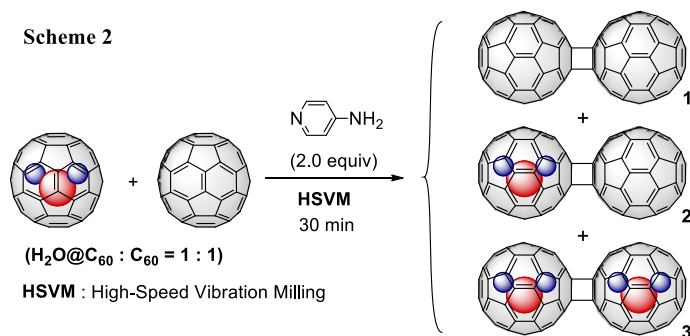
Scheme 1. Synthesis of novel open C₆₀ **3** and open C₅₉S **5**



(2) 水を内包したフラーレン C₆₀ の二量化反応^[2]

電気双極子をもつ水分子がフラーレンの化学反応性に与える影響には、興味をもたれる。そこで、H₂O@C₆₀ と C₆₀ を 1:1 のモル比で混合し、4-アミノピリジン存在下で固体反応を検討したところ、三種類のダイマー **1**、**2**、および **3** が生成することが明らかとなった (Scheme 2)。それらの生成比は約 1:2:1 と見積もられ、H₂O@C₆₀ の本条件下における反応性は、中空の C₆₀ とほとんど変わらないことがわかった。

Scheme 2



本反応では C₆₀ のアニオンラジカルの発生が関与していると考えられ、アニオンラジカルでは負電荷が大きく非局在化し、内側からの水素結合による安定化が極めて小さかったものと考えられる。また、**3** の X 線結晶構造解析の結果、内包水分子はフラーレンの中央に位置しており、水分子は炭素骨格を通して 8.98 Å の距離に固定されていることがわかった。

【参考文献】

- [1] T. Futagoishi, M. Murata, A. Wakamiya, T. Sasamori, Y. Murata, *Org. Lett.*, **15**, 2750 (2013).
- [2] R. Zhang, M. Murata, A. Wakamiya, Y. Murata, *Chem. Lett.*, **42**, 879 (2013).