京都大学グループ

(グループリーダー:時任 宣博)

有機アルミニウムクラスター化合物の合成とその構造・物性の解明

吾郷友宏,和佐野達也,長田浩一,笹森貴裕,時任宣博

京大化研

かさ高い置換基を活用した有機アルミニウムクラスター化合物の合成

我々はかさ高いアリール基を用いて、低配位状態のアルミニウム化学種であるジアルメン ArAl=AlArに関する研究を行っており、最近、ジアルメンBbpAl=AlBbpとベンゼンとの形式的[2+4] 付加体である化合物1の性質について報告した^[1]。化合物1は、ナフタレンやアントラセンに対 しBbpAl=AlBbpの等価体としての反応性を示す。今回、1と遷移金属錯体やアルキン類との反応 から得られた興味深い結果について報告する。

アルミレン白金錯体の合成

ジアルメン金属錯体の合成を目的として、化合物1と白金錯体[Pt(PCy₃)₂] (Cy = cyclohexyl) との反応を検討したところ、当初の予想に反してアルミニウム一価化学種であるアルミレン BbpAl:が白金に配位した錯体2が生成した (Scheme 1)。錯体2は、1の前駆体である1,2-ジブロ モジアルマン $3^{[2]}$ を[Pt(PCy₃)₂]存在下で還元することによっても得られた。錯体2は、1からのベ ンゼンの解離、または3の還元的脱臭素化で発生したBbpAl=AlBbpがBbpAl:へと解離した後、 [Pt(PCy₃)₂]で捕捉されることで生成したものと考えられる。DFT計算から、BbpAl=AlBbpとBbpAl: のエネルギー差は約10 kcal mol⁻¹と見積もられており、溶液中でBbpAl=AlBbpからBbpAl:への解 離は十分に可能と考えられる。

錯体2は、二配位状態のアルミニウムという特異な構造を有しており、アルミニウム周りはほぼ直線型であった(Figure 1)。Al-Pt結合長は2.2857(18)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、Al-Pt間に強い結合性相互作用の存在が示唆される。DFT計算により錯体2の電子状態について検討したところ、Al→Pt配位結合に由来する σ 結合に加え、2つのPt→Al逆供与に対応する π 型の軌道が見出されたことから、錯体2はAl-Pt三重結合を有しているものと考えられる^[3]。





安定なアルモールの合成と反応性の解明

13 族元素は空のp軌道を有するため、13 族元素を導入した π 共役化合物ではp-π*共役により LUMO準位が低下し、これに起因してユニークな物性・反応性が期待される。近年、含ホウ素 4 π 共役分子であるボロール(ボラシクロペンタジエン)において、興味深い光物性や反応が種々 報告されている。一方、ボロールの高周期元素類縁体に関する研究例は限定的であり、特に含ア ルミニウム π 共役分子であるアルモールについては、安定な化合物としての合成単離すらなされ ておらず、その構造や性質に関しては分かっていなかった。我々はかさ高い置換基としてMes* 基を活用することで、安定なアルモール 6aの合成に成功しており、さらに 6aに対しリチウムを 作用させることでアルモール環が二電子還元されたジアニオン 7aが生成することを明らかにし た (Scheme 3)^[5]。同様の手法によって、ガリウム類縁体 6bおよび 7bについても合成と構造を

報告しており、高周期 13 族元素がπ共役系と相互 作用することで電子受容性が向上することを明ら かにした^[6]。本研究では、アルモールの反応性開 拓と、多様な官能基を有するアルモール合成への 展開を目的として、反応性官能基としてハロゲノ 基を導入したアルモールの合成を検討した。



ジリチオブタジエン誘導体8に対し三臭化アルミニウムを作用させることで、1-ブロモアルモール9の合成に成功した(Scheme 4)^[6]。固体状態では、アルモール9は*a*-位炭素原子がアルミニウム原子間を架橋した二量体構造を取っていたのに対し(Figure 3)、溶液中では単量体と二量体の平衡状態にあることが示唆された。アルモール9のアルミニウム部位は求核置換反応に対し活性であり、Mes*Liとの反応ではMes*置換アルモール 6aが生成した。また、かさ高い金属アミドであるLiN(SiMe₃)₂をTHF中で作用させることで、アミノアルモールTHF錯体 10を定量的に得ることに成功した^[8]。新規アルモール9および10の反応性についても併せて検討した。



【参考文献】

[1] Agou, T.; Nagata, K.; Tokitoh, N. Angew. Chem. Int. Ed. 2013, 52, 10818.

[2] Agou, T.; Nagata, K.; Sakai, H.; Furukawa, Y.; Tokitoh, N. Organometallics 2012, 31, 3806.

- [3] Nagata, K.; Agou, T.; Tokitoh, N. Angew. Chem. Int. Ed. 2014, 53, 3881.
- [4] Agou, T.; Nagata, K.; Sasamori, T.; Tokitoh, N. Chem. Asian J. 2014, 9, 3099.
- [5] Agou, T.; Wasano, T.; Jin, P.; Nagase, S.; Tokitoh, N. Angew. Chem. Int. Ed. 2013, 52, 10031.
- [6] Agou, T.; Wasano, T.; Sasamori, T.; Tokitoh, N. J. Phys. Org. Chem. in press.
- [7] Wasano, T.; Agou, T.; Sasamori, T.; Tokitoh, N. Chem. Commun. 2014, 50, 8148.
- [8] Agou, T.; Wasano, T.; Sasamori, T.; Tokitoh, N. Organometallics 2014, 33, 6963.

開口チアフラーレン誘導体の合成

張鋭¹, 二子石師¹, 村田理尚¹, 若宮淳志¹, 村田靖次郎^{1,2}

京大化研¹, JSTさきがけ²

フラーレン骨格の炭素原子がヘテロ原子に置き換わったヘテロフラーレンは元のフラーレンと 全く異なる物性を示すことが期待されるが、その有機化学的な合成例はアザフラーレン(C₅₉N, C₆₉N)に限られている¹.開ロフラーレンはその前駆体として有用であり、事実アザフラーレンは 開口C₆₀ケトラクタム誘導体の脱カルボニル化を経由して合成される².新たな開ロフラーレンな らびにヘテロフラーレンを合成するには、フラーレンの炭素結合を切断する反応の開拓が必要で ある.しかし、シンプルなフラーレンの外側への付加反応に比べてそのような反応例は極めて少 ない.本研究では、特に例の少ない開ロフラーレンC₇₀の合成に取り組み、フラーレン骨格上の 炭素原子を硫黄原子および酸素原子に置き変える新規骨格変換反応を見出した.

まず,開口 C_{60} 誘導体の合 成法³を基に,開口 C_{70} のビ スヘミアセタール体 1 を 合成した⁴.次に,1の粉 末を真空下で加熱して開 口部から水分子を脱離さ せることにより,テトラ ケトン体 2 を発生させた 後,ODCB中でπ電子供

与体であるテトラキスジメチルアミノエチレン (TDAE)存在下,単体硫黄との熱反応⁵を検討した (Scheme 1).その結果,12員環開口部をもち,フ ラーレン骨格上の炭素原子の一つが硫黄原子に 置き換わったチアフラーレン C_{69} S誘導体3が収率 41%で生成し,その構造はX線結晶構造解析より 明らかとなった⁴.一方,この反応を硫黄を用いず に検討したところ,3の硫黄原子と同様の位置に



X-ray structure of 3

X-ray structure of 4

酸素原子が埋め込まれた、オキサフラーレンC₆₀O誘導体4が生成し、その構造は予備的なX線結 晶構造解析より明らかとなった.

【参考文献】

[1] Vostrowsky, O.; Hirsch, A. *Chem. Rev.* 2006, *106*, 5191. [2] Hummelen, J. C.; Knight, B.; Pavlovich, J.; Gonzalez, R.; Wudl, F. *Science*, 1995, *269*, 1554. [3] Kurotobi, K.; Murata, M. *Science*, 2011, *333*, 613.
[4] Zhang, R.; Futagoishi, T.; Murata, M.; Wakamiya, A.; Murata, Y. *J. Am. Chem. Soc.* 2014, *136*, 8193.
[5] Futagoishi, T.; Murata, M.; Wakamiya, A.; Sasamori, T.; Murata, Y. *Org. Lett.* 2013, *15*, 2750.

Synthesis of Open-cage Thiafullerene Derivative

Rui Zhang, Tsukasa Futagoishi, Michihisa Murata, Atsushi Wakamiya, Yasujiro Murata

ICR, Kyoto University and JST PRESTO

Heterofullerenes, where at least one carbon atom of the fullerene cage is replaced by other atoms such as boron, nitrogen or oxygen, are very interesting compounds as their chemical reactivity, photophysical properties and solid-state characteristics can be tuned relative to the original carbon-cage fullerenes and are expected to be very exciting and even unprecedented. In order to synthesize heterofullerenes in a controlled fashion under mild reaction conditions, open-cage C_{60} and C_{70} derivatives should be promising precursors.

The insertion of sulfur on the rim of the opening has been reported as an effective procedure to expand the cage opening. In these reactions, a sulfur atom is inserted into the C-C single bond of the conjugated butadiene units, where the coefficients of the LUMO indicate relatively high degrees of localization. Since the open-cage C_{70} tetraketone **2** shares a similar opening motif with the C_{60} analogue, we expected a similar reaction product from a simple insertion reaction with sulfur. However, when tetraketone **2** was subjected to similar reaction conditions as that of C_{60} analogue, we observed an unprecedented reaction. Dehydration of bis(hemiacetal)-diketone **1** at 80 °C for 16 h resulted in the generation of **2**, which was dissolved in *o*-dichlorobenzene (ODCB) and heated to 180 °C for 15 min in the presence of one equivalent of elemental sulfur and 0.2 equivalents of tetrakis(dimethylamino)ethylene (TDAE). After column chromatography on silica gel, followed by recycling HPLC separation using Buckyprep columns, the unexpected open-cage C_{60} S thiafullerene **3** was isolated in 41% yield, whereas the expected product with a 17-membered ring opening could not be observed. A possible explanation for the formation of **3** is outlined in Scheme 1. As previously mentioned, the LUMO of the C_{60} analogue is localized to a relatively high degree on the conjugated butadiene unit. The LUMO of the C_{70} derivative **2**, however, is not observed at the corresponding C-C bond "b" (blue), thus explaining the absence of the expected product. Instead, sulfur

should insert into the more reactive C(O)-C(C) bond "a" (red), probably during the anion radical state, which is generated by an electron transfer from TDAE to **2** under the reaction conditions applied. The insertion of sulfur should be followed by a carbonyl coupling reaction under concomitant loss of two oxygen atoms. A subsequent decarbonylation should then afford **3** after a transfer of one electron to the starting material **2**, which is more electronegative than **3**. Thiafullerene **3** is the first example of a heterofullerene with an open-cage $C_{69}S$ structure.



