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と反応性

我々は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、バレレン骨格を持つアルミニウム化合物1が種々の捕捉剤と反応し、ジアルメン2の捕捉 体を与えることから、1が2の等価体としての反応性を持つことを明らかにしている(Scheme 1) ^[1]。今回我々は、1とルイス塩基との反応を検討した。また、1を用いた水素分子の活性化反応を 見出したので報告する。



化合物1に対し、ルイス塩基として *N,N-ジメチル-4-アミノピリジン*(DMAP)または 1,3,4,5-テトラメチルイミダゾール-2-イリデン(Im-Me₄)を作用させたところ、1とルイス塩基の錯体 3 が定量的に生成し、当初予想したジアルメンールイス塩基錯体4は得られなかった(Scheme 2)。 錯体3を加熱することで解離したベンゼンの発生が見られたが、目的としたジアルメン錯体4の 発生を確認するには至らなかった。



ー方、ルイス塩基として *t*-ブチルイソシアニドを 作用させた際には、イソシアニドの二量化が進行し ジアミノアルキン骨格を持つ化合物 5 が得られた (Scheme 3)^[2]。本反応は、*t*-ブチルイソシアニドが 1 の Al-Al 結合に挿入した中間体 6 を経由して進行し ており、形式的には 1 の Al-Al σ 結合電子によって イソシアニドが還元され二量化したものと考えるこ とができる。化合物 1 と他のイソシアニドとの反応 についても併せて報告する予定である。

化合物1を用いた小分子活性化を検討したところ、水素分子との反応が室温・1気圧で進行し、ジヒドロアルミニウム 化合物7が定量的に得られることを見出した(Scheme 4)。 本反応は、1から発生したジアルメン2が水素分子を活性化 することで進行したものと考えられる。





安定なアルモールの合成と反応性の解明

近年、含ホウ素 4π共役分子であるボロール (ボラシクロペンタジエン)の興味深い光物性 や反応が報告されている。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、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

らなされていなかった。我々はかさ高い置換基である 2,4,6-トリ-t-ブチルフェニル基(Mes*基) を導入することで安定なアルモール 8 の合成に成功し、さらに 8 をリチウム還元することでアル モール環が二電子還元されたジアニオン 9 が生成することを見出している(Scheme 5)。同様の 手法によって、ガリウム類縁体 10 および 11 についても合成を行い、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発現することを明らかにした^[3]。また、アルミニウム上に

ブロモ基を導入した 1-ブロモアルモール 12 の合成と反応性についても報告してい る^[4]。今回は 12 とアルキンとの反応につ いて報告する。

1-ブロモアルモール 12 と 3-ヘキシンを 無溶媒条件で反応させたところ、ヘキサエ チルベンゼン 13 と 1-アルマシクロノナ -2,4,6,8-テトラエン (アルモニン) 14 が得 られた (Scheme 6)^[5]。化合物 14 は 13 族元 素を含むヘテロニンの初めての例であり、



形式的に8π共役系を有することからその構造や性質には関心が持たれる。結晶中では、14は臭素置換基が橋架けした二量体として存在し、不飽和9員環の環歪みに起因して高度に歪んだ非平面構造をとっていた。14は溶液中においても結晶構造と類似した非平面9員環構造を持つことが示唆されており、8π共役系としての性質は有さないと考えられる。化合物13・14は、12のAl-C結合に3-ヘキシンが挿入して生じる7員環化合物15を共通の中間体として生成したものと考えられる。すなわち、15から一価アルミニウム化学種AlBrが還元的脱離することで13が、15にもう一分子の3-ヘキシンが挿入することで14が生成すると考えられる。

【参考文献】

- [1] a) Agou, T.; Nagata, K.; Sasamori, T.; Tokitoh, N. *Chem. Asian J.* 2014, *9*, 3099. b) Nagata, K.; Agou, T.; Tokitoh, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014, *53*, 3881. c) Agou, T.; Nagata, K.; Tokitoh, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, *52*, 10818. d) Agou, T.; Nagata, K.; Sakai, H.; Furukawa, Y.; Tokitoh, N. *Organometallics* 2012, *31*, 3806.
- [2] Nagata, K.; Agou, T.; Sasamori, T.; Tokitoh, N. Chem. Lett. 2015, 44, 1610.
- [3] a) Agou, T.; Wasano, T.; Jin, P.; Nagase, S.; Tokitoh, N. Angew. Chem. Int. Ed. 2013, 52, 10031. b)
 Agou, T.; Wasano, T.; Sasamori, T.; Tokitoh, N. J. Phys. Org. Chem. 2015, 28, 104.
- [4] a) Wasano, T.; Agou, T.; Sasamori, T.; Tokitoh, N. *Chem. Commun.* 2014, *50*, 8148. b) Agou, T.;
 Wasano, T.; Sasamori, T.; Tokitoh, N. *Organometallics* 2014, *33*, 6963.
- [5] Agou, T.; Wasano, T.; Sasamori, T.; Guo, J.-D.; Nagase, S.; Tokitoh, N. Angew. Chem. Int. Ed. 2015, 54, 9568.



開口フラーレン C₆₀内部への小分子挿入と単結晶 X線構造解析

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 C_{60} は内径約 3.7 Åの中空構造をもち、その空間は H_2 , H_2O 等の小分子を内包するの に最適な大きさである。もし、望みの小分子を自在に内部に導入することができれば、外側の π 電子系の性質を内側から制御でき、また、外界から完全に隔離された単分子の性質を研究するの に絶好の分子となることが期待される。望みの内包フラーレンを高効率で得るためには、有機反 応の手法を用いてフラーレンに開口部を設け、その開口部より小分子・原子を内部に導入し、そ の後開口部を修復するという合成法の開発が必要である。そこで本研究では、巨大な開口部をも つフラーレン C_{60} 誘導体の内部に、 N_2 ならびに CO_2 を導入することを目的に以下の検討を行った。

理論計算の結果から、開口体 1¹ は N₂分子が容易に通過できる大きさの開口部をもつことが予 想された。そこで、まず H₂O@1 と中空の1の混合物を真空下 100 °C で加熱し、1の内部に存在 する水分子を放出させた後、得られた粉末に高圧の窒素ガスを室温で接触させた。次に、得られ た粉末をオルトジクロロベンゼン中 0 °C で NaBH₄と反応させ、4 つのカルボニル基のうちの 1 つのみをアルコールへと還元した (Scheme 1)。この OH 基は、内包された窒素分子の放出を抑制 するストッパーとしての働きを期待した。得られた生成物は、内包化学種の違いにより 3 種類の 混合物 (N₂@2, H₂O@2, and empty 2) であることがわかった。HPLC (Buckyprep カラム)を用いて これらの分離を検討した結果、内包されている分子の違いが認識され、N₂@2 を単離精製できた。 この化合物の単結晶を作製し、X 線構造解析をおこなった結果、窒素分子は開口体 2 の中央に位 置し、長軸を開口部に向けていることが明らかとなった (Figure 1)。同様に、CO₂も1の内部に 内包できることがわかり、CO₂@2 の単結晶構造も明らかにされた²。



Figure 1. Single crystal X-ray structures of $N_2@2$ and $CO_2@2$. Ar groups are omitted for clarity.

【参考文献】

[1] Futagoishi, T.; Murata, M.; Wakamiya, A.; Sasamori, T.; Murata, Y. Org. Lett. 2013, 15, 2750.

[2] Futagoishi, T.; Murata, M.; Wakamiya, A.; Murata, Y. Angew. Chem. Int. Ed. 2015, 54, 14791.

Trapping N₂ and CO₂ on the Sub-Nano Scale

in Confined Internal Spaces of Open-Cage C₆₀ Derivatives

Tsukasa Futagoishi, Michihisa Murata, Atsushi Wakamiya, Yasujiro Murata

ICR, Kyoto University and JST PRESTO

Open-cage fullerenes exhibit specific and rigid structures based on bowl-shaped skeletons. If their openings are sufficiently large enough for the targeted molecules to be encapsulated, these guest molecules can be accommodated in the confined space on the sub-nano scale within these open-cage C_{60} derivatives. The formation of corresponding 1:1 host-guest complexes, consisting of an open C_{60} cage and a small molecule such as He, H₂, H₂O, NH₃, CH₄, CO, N₂, or HF, has been reported previously. Based on the van der Waals radii of these elements (C, 1.70 Å; N, 1.60 Å; O, 1.50 Å) in the encapsulated species, the length of the major and minor axes of N₂ can be estimated as 4.3 and 3.2 Å, respectively. There is no report on the encapsulation of CO₂, with axes of 5.3 and 3.4 Å, as the size requirements of CO₂ exceed the internal space of pristine C_{60} with a diameter of 3.7 Å.

Accordingly, it should be of great interest to study the encapsulation of CO_2 in suitable open-cage C_{60} derivatives, and to investigate their dynamic behavior, both with regard to the size of the opening and the internal space. However, in many cases the encapsulated species easily escape from the open-cage fullerenes. Such an escape should become less likely, if either stable molecular complexes arise from attractive interactions and/or the opening is contracted chemically. Herein, we report 1) the encapsulation of N_2 and CO_2 within an open-cage C_{60} , 2) the molecular structures of these host-guest complexes, obtained from single crystal X-ray diffraction analyses, and 3) the rotational and vibrational behavior of the encapsulated molecules.

We have recently reported the synthesis of open-cage C_{60} **1** with a circular 17-membered opening, which contains one sulfur atom on the rim. DFT calculations suggested that the barrier for the insertion of N₂ through the opening of **1'** with the *tert*-butyl groups replaced by the methyl groups is rather low (19.1 kcal/mol at the M06-2X/6-31G* level). We expected that making a "stopper" on the opening is necessary to prevent release of the encapsulated molecule. By applying high-pressure gas of N₂ to a powder of **1** and the subsequent reduction of one carbonyl group with NaBH₄ to construct a "stopper", we succeeded in synthesizing N₂@**2**. To our surprise, CO₂ was also entrapped inside the cage of **2**, although the size of CO₂ is larger than that of the inner cavity of C₆₀. The IR spectrum of CO₂ trapped inside **2** exhibited only one sharp band (v = 2334 cm⁻¹), indicating restricted rotation of entrapped CO₂. The structures of **2** encapsulating N₂ and CO₂ were unambiguously determined by single crystal X-ray analyses.