

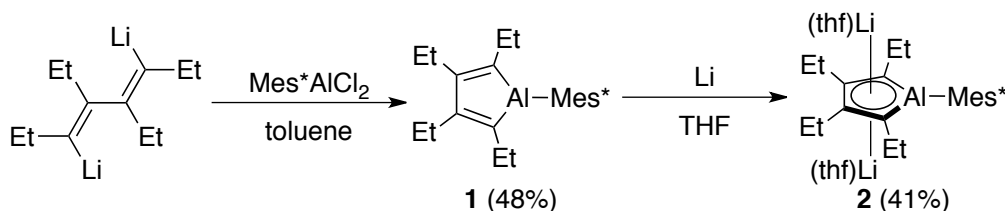
Title	特異な光・電子物性を有する新規ヘテロ 共役系典型元素化合物の創製
Author(s)	吾郷, 友宏
Citation	京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム研究成果報告書 (2014), 2013: 5-6
Issue Date	2014-03
URL	http://hdl.handle.net/2433/186415
Right	
Type	Article
Textversion	publisher

特異な光・電子物性を有する新規ヘテロ π 共役系典型元素化合物の創製
Development of novel hetero- π -conjugated molecules with unique optoelectronic properties

京都大学化学研究所 物質創製化学研究系 有機元素化学研究領域・吾郷友宏

背景

ボロールは、ホウ素上の2p軌道とブタジエン部位の π^* 軌道との共役によるLUMOの低下に起因して特異な性質を示すことから興味が持たれ、近年盛んに研究されている¹。一方、ボロールの高周期元素類縁体であるアルモールは、ルイス塩基錯体としての合成例が知られているのみであり²、アルモール本来の構造、性質、反応性は明らかにされていない。我々は、アルミニウム上にかさ高い2,4,6-(*t*-Bu)₃C₆H₂基（以下、Mes*基と略す）を導入することで、ルイス塩基配位の無い安定なアルモール**1**の合成に初めて成功した（Scheme 1）。アルモール**1**のアルミニウム部位はTHF中でも三配位構造を保っており、Mes*基によってルイス塩基の配位が抑制されていることが分かった。また、X線結晶構造解析から**1**のAlC₄環のブタジエン部位にはC-C結合交替が存在していることが示された。アルモール**1**と種々の還元剤との反応を検討したところ、THF中で金属リチウムを作用させた際に**1**の二電子還元が進行し、アルモールジアニオンをリチウム塩**2**として単離することに成功した。結晶中でジアニオン**2**はリチウムイオンが結合した接触イオン対として存在し、AlC₄環は平面構造をとりC-C結合交替が減少していた。



Scheme 1. Syntheses of alumole **1** and its dianion **2**.

検討内容

アルモールジアニオンの構造を明らかにするために、母体アルモールのジアニオン**3**及びリチウム塩**4**の構造最適化をDFT-B3PW91/6-311G(2df)レベルで行った。リチウム塩**2**のNMR化学シフト計算は、GIAO法を用いてB3PW91/6-311+G(2df)レベルで行った。全ての計算はGaussian 09を用いて行った。

結果

母体アルモールのジアニオン**3**の最安定構造では、アルミニウム周りのピラミッド化と五員環の非平面化が見られ、ホスホールなどの等電子的な高周期ヘテロール類の構造に類似していた。平面型のジアニオン**3**は安定構造としては得られず、非平面構造のアルミニウム部

位のピラミッド反転の遷移状態に対応していることが分かった (**Figure 1**)。一方、リチウム塩 **4** の安定構造では AlC_4 五員環が平面構造をとるとともに C-C 結合交替が減少しており、実際のリチウム塩 **2** の結晶構造を再現していた。これらの結果は、リチウムイオンとアルモールジアニオンとの相互作用によって、アルモールジアニオンの AlC_4 五員環部の平面構造が安定化されることを示唆している。

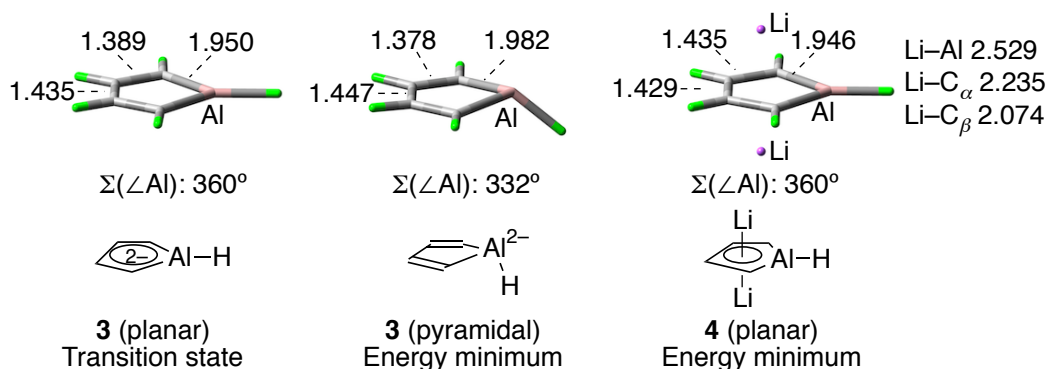


Figure 1. Optimized structures and the selected bond lengths (Å) of free dianion **3** and lithium salt **4**.

次に、リチウム塩 **2** の結晶構造を用いて GIAO 法により NMR 化学シフト計算を行ったところ、重ベンゼン中の実測値と良い一致が見られたことから (Table 1)、溶液中でも **2** の接触イオン対構造が保たれていると考えられる。また、**2** の AlC_4 五員環中央の NICS 値は -15.0 と大きく高磁場シフトしており、 Li_2AlC_4 クラスターの内部に大きな磁気遮蔽効果が存在することが示唆される。

Table 1. Observed and calculated NMR chemical shifts of lithium salt **2**.^a

	$\delta(\text{C}\alpha)$	$\delta(\text{C}\beta)$	$\delta(\text{Li})$	$\delta(\text{Al})$
Observed values ^b	102.6	112.5	-6.0	198
Calculated values ^c	112	116	-5.5	177

^a Chemical shifts are reported in ppm. ^b In C_6D_6 . ^c The calculated ^{13}C , ^7Li , and ^{27}Al NMR chemical shifts are referenced against those of SiMe_4 (0 ppm), $\text{Li}(\text{OH}_2)_4$ (0 ppm), and Al_2Me_6 (153 ppm), respectively.

発表論文

Agou, T.; Wasano, T.; Jin, P.; Nagase, S.; Tokitoh, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10031.

参考文献

- 1) Braunschweig, H.; Kupfer, T. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10903.
- 2) a) Hoberg, H.; Krause-Göing, R. *J. Organomet. Chem.* **1977**, *127*, C29. b) Krüger, C.; Sekutowski, J. C.; Hoberg, H.; Krause-Göing, R. *J. Organomet. Chem.* **1977**, *141*, 141.