

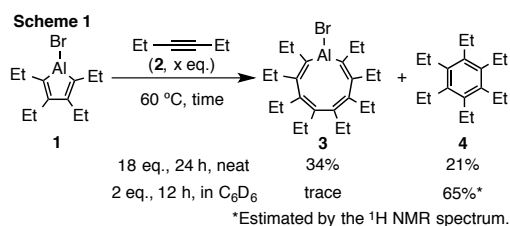
新規な光・電子物性を有する新規ヘテロπ共役系典型元素化合物の創製

Development of novel hetero-π-conjugated molecules with unique optoelectronic properties

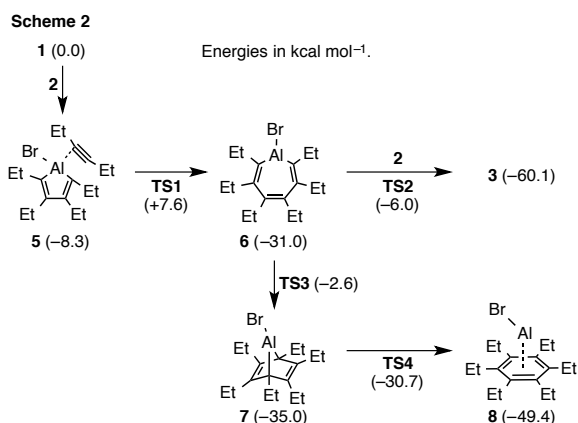
京都大学化学研究所 物質創製化学研究系 有機元素化学研究領域 吾郷 友宏

研究成果概要

本研究では京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステムを利用し、1-ブロモアルモール**1**^[1]と3-ヘキシシ(2)との反応に関する理論化学的検討を行なった。無溶媒条件下、**1**に対し18当量の**2**を作用させたところ、9員環化合物**3**と



へキサエチルベンゼン(**4**)が生成した(**Scheme 1**)。一方、重ベンゼン中で**1**に2当量の**2**を作用させた際には**3**の収率が大きく低下し、**4**が主生成物として得られた。本反応の機構に関して、*Gaussian 09* (Rev. D.01)を用いてM06-2X/6-31G(d)レベルでの理論化学的検討を行ない、見出された反応経路を**Scheme 2**に示す。反応は、**1**のアルミニウム上に**2**が配位した中間体**5**から、Al-C結合へ**2**が挿入することで生じる**6**を鍵中間体として進行する。中間体**6**のノルボルナジエン型中間体**7**への異性化と、**7**からのBrAl:の還元的脱離によって、BrAl:と**4**のπ錯体である**8**が生成し、**8**の解離によって**4**が得られる。一方、**6**に対してもう一分子の**2**が挿入した場合には**3**が生じる。反応全体では**6**から**7**への異性化が最も活性化障壁が高く($\Delta G^\ddagger = 28.4 \text{ kcal mol}^{-1}$)、**6**への**2**の挿入の遷移状態は僅かにエネルギーが低いことから($\Delta G^\ddagger = 25.0 \text{ kcal mol}^{-1}$)、**1**に対し無溶媒条件で**2**を作用させた際に**3**が主生成物となった実験結果が説明できる。一方、**2**の当量・濃度を減らした際には、**6**と**2**との反応が**6**から**7**への異性化に比べて不利になるため、後者が主要な反応経路となり**4**が主に得られたものと考えられる。



発表論文(謝辞あり)

Agou, T.; Wasano, T.; Sasamori, T.; Guo, J.-D.; Nagase, S.; Tokitoh, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 9568-9571.

参考論文

[1] Agou, T.; Wasano, T.; Sasamori, T.; Tokitoh, N. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 8148-8150.