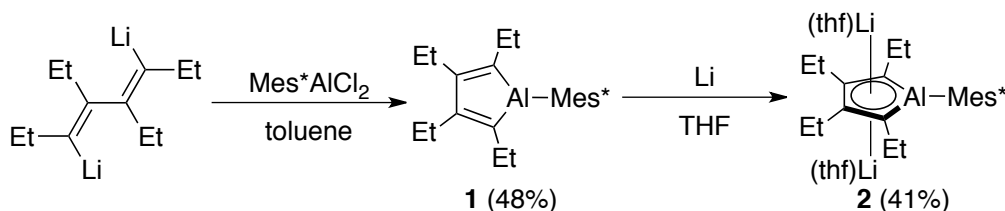


特異な光・電子物性を有する新規ヘテロ  $\pi$  共役系典型元素化合物の創製Development of novel hetero- $\pi$ -conjugated molecules with unique optoelectronic properties

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  $\pi^*$  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を持たれ、近年盛んに研究されている<sup>1</sup>。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<sup>2</sup>、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)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub> 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 AlC<sub>4</sub> 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、AlC<sub>4</sub> 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**.

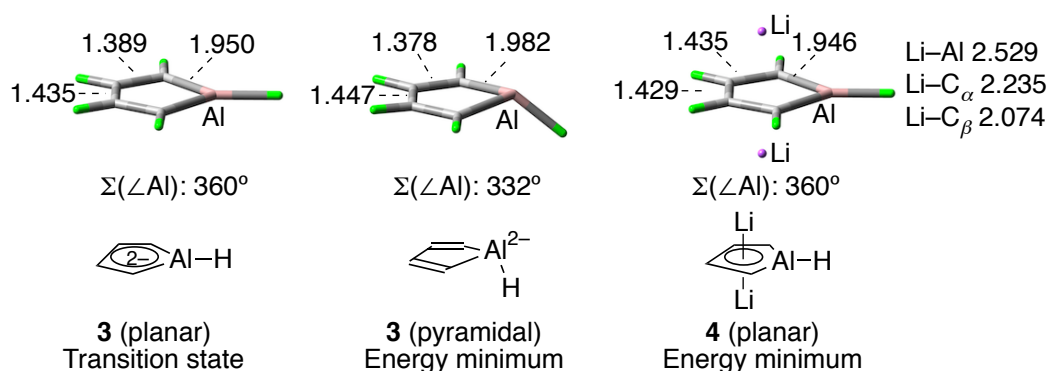
## 検討内容

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  $\text{AlC}_4$  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  $\text{AlC}_4$  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  $\text{AlC}_4$  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、 $\text{Li}_2\text{AlC}_4$  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**.<sup>a</sup>

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

<sup>a</sup> Chemical shifts are reported in ppm. <sup>b</sup> In  $\text{C}_6\text{D}_6$ . <sup>c</sup> The calculated  $^{13}\text{C}$ ,  $^7\text{Li}$ , and  $^{27}\text{Al}$  NMR chemical shifts are referenced against those of  $\text{SiMe}_4$  (0 ppm),  $\text{Li}(\text{OH}_2)_4$  (0 ppm), and  $\text{Al}_2\text{Me}_6$  (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.