

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 20 日現在

機関番号：12101

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H05477

研究課題名(和文) 高反応性アルミニウム化合物による結合活性化を契機とする分子変換反応の開発

研究課題名(英文) Development of Molecular Transformation Through the Activation of Inert Bonds Using Highly Reactive Aluminum Species

研究代表者

吾郷 友宏 (Agou, Tomohiro)

茨城大学・工学部・准教授

研究者番号：90466798

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、安定な化合物として合成・単離例が無いAl=Al二重結合化学種であるジアルメンR-Al=Al-Rの合成と、ジアルメンを用いた不活性結合の活性化反応の開発、およびジアルメンを触媒とした分子変換反応の創製の三点について研究を行なった。目的としたジアルメンそのものの合成単離には至らなかったが、ジアルメンを温和な条件で発生する「マスクドジアルメン」を室温付近で安定に取り扱い可能な化合物として合成することに成功した。マスクドジアルメンを用いることで、様々な有機・無機小分子とジアルメンとの反応性を明らかにすることに成功した。特に、水素分子を室温・1気圧という温和な条件で活性化することができた。

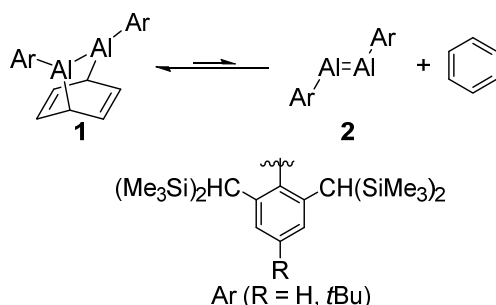
研究成果の概要(英文)：Most of the organoaluminum compounds contain trivalent aluminum atoms with the formula of AlR₃. In contrast, the properties of low-oxidation state aluminum species, Al(II) and Al(I), have not been investigated thoroughly to date. The low-oxidation state aluminum species are generally highly reactive and thus have been proposed only as short-lived, elusive intermediates in several organic reactions. Recent development in main group element chemistry, however, have made it possible to isolate highly reactive low-valent organoaluminum species as bottlable compounds and investigate their reactivity in detail. In this research, the reactivity of organoaluminum species bearing Al-Al bonding towards various unsaturated compounds and dihydrogen was investigated by using "masked dialumenes", which generate highly reactive Al=Al doubly bonded species, dialumenes, under mild conditions.

研究分野：有機典型元素化学

キーワード：アルミニウム 分子活性化 高周期元素多重結合 立体保護 低配位化合物 低原子価化合物

1. 研究開始当初の背景

かさ高い置換基を用いた立体保護の方法によって、高周期典型元素を含む様々な多重結合化合物・低配位化合物が安定に合成・単離されているが、13族元素を含む多重結合化学種については安定な化合物の例はほとんど無い。特に、アルミニウム間二重結合化学種であるジアルメン R-Al=Al-R に関しては、低温マトリックス法での観測や理論計算での検討がなされているが、通常の条件で取り扱える程度に安定なジアルメンの例は無く、構造や反応性が明らかにされていない。筆者は以前の研究において、かさ高いアリール基を導入したジアルメンの合成を検討したところ、温和な条件でジアルメン **2** を生じる「マスクドジアルメン **1**」を安定な化合物として合成することに成功し、これを用いることで、ジアルメン **2** と種々の有機分子との反応性を明らかにした。



2. 研究の目的

本研究では、筆者が開発したマスクドジアルメン **1** を活用することで、ジアルメン **2** による種々の有機・無機少分子の活性化反応を検討し、ジアルメン **2** を鍵反応剤とした物質変換反応を開発する。また、これまでに合成単離できていないジアルメン **2** の合成検討を引き続き行う。さらに、立体保護と配位安定化を組み合わせることで、ジアルメンの配位状態と反応性を制御し、ジアルメンを触媒とした触媒の分子活性化・分子変換反応を開発する。

3. 研究の方法

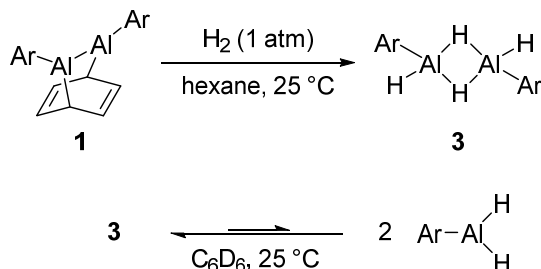
筆者が開発したマスクドジアルメン **1** をジアルメン源とすることで、ジアルメン **2** と種々の有機・無機分子との反応を検討する。これらの反応生成物と、他の分子との反応を行い、ジアルメン **2** を鍵反応剤とした多成分連結反応を検討する。また、アルカンなどの非配位性溶媒中でのジアルメン **2** の合成を検討し、これまでに合成単離されていないジアルメン **2** の合成を検討する。さらに配位性官能基を導入した新規立体保護基を開発し、配位安定化と立体保護によって安定化されたジアルメンの合成に活用する。安定ジアルメンと小分子との反応を検討し、さらにジアルメンの触媒化を行う。

4. 研究成果

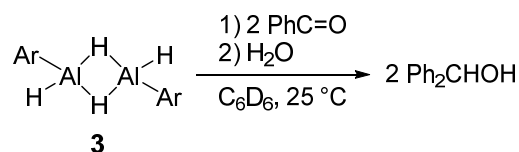
(1) ジアルメンによる水素分子活性化

マスクドジアルメン **1** と水素分子との反応

を検討したところ、25 °C・1気圧という温和な条件で、水素分子の活性化が定量的に進行することを見出した。得られたジヒドロアルマン **3** の構造は、¹H, ¹³C NMR, IR, HRMS、および単結晶 X線構造解析により明らかにした。ジヒドロアルマン **3** は、固体状態では水素架橋二量体構造をとっていたが、溶液中では単量体との平衡状態にあることが分かった。

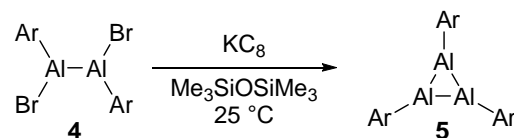


ジヒドロアルマン **3** とベンゾフェノンとの反応では、定量的にジフェニルメタノールが生じ、ジヒドロアルマン **3** がヒドリド源としての反応性を有することが明らかになった。



(2) ジアルメンの合成検討

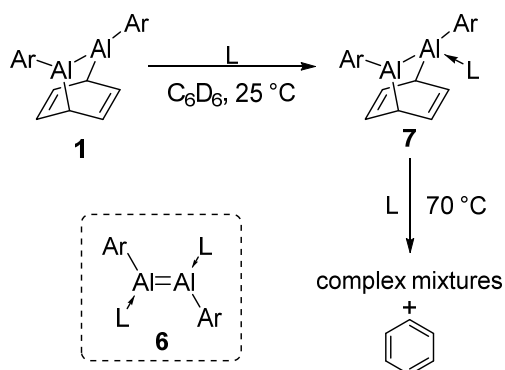
種々の非配位性溶媒中で、ジアルメン **2** の合成を検討した。ジプロモジアルマン **4** の還元を、ヘキサンやシクロヘキサン等を反応溶媒として行なった際には、複雑な混合物となり生成物の同定には至らなかった。一方、ヘキサメチルジシロキサンを溶媒とした場合、アルミニウム三核クラスター **5** が赤色結晶として低収率で得られた。**5** は溶液中では複雑な混合物へ分解してしまうために、構造・反応性を詳細に解析することはできなかったが、単結晶 X線構造解析とラマンスペクトルから構造を確認した。また、M06-2X などの DFT 計算では、単結晶で見られた三核クラスター構造が再現されなかったことから、結晶中でのパッキング力などが **5** の構造の安定化に寄与しているものと考えている。なお、このような三核クラスター構造が観測されたことから、目的とするジアルメンの安定化には、さらにかさ高い置換基の開発が必要と考えられる。



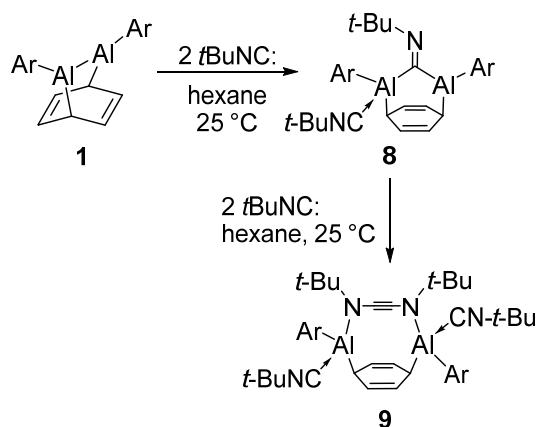
(3) ジアルメンとルイス塩基との反応

分子内配位を活用した安定ジアルメンを合成するために、マスクドジアルメン **1** と種々のルイス塩基 L から、ジアルメン-ルイス塩基錯体 **6** の合成を検討した。ピリジン類、ホスフィン類、N-ヘテロ環状カルベン類など

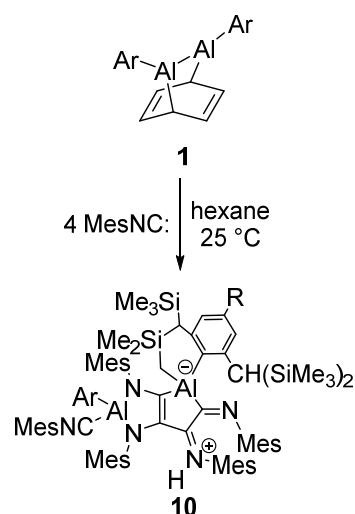
様々なルイス塩基 L をマスクジアルメン 1 に作用させたところ、マスクジアルメン - ルイス塩基錯体 7 が生じるのみで、目的のジアルメン - ルイス塩基錯体 6 は観測されなかった。さらに加熱条件下でルイス塩基との反応を行なった場合は、遊離のベンゼンが確認されたため、ジアルメン - ルイス塩基錯体 6 の生成が示唆されたが、アルミニウムを含む生成物の同定には至らなかった。



一方、ルイス塩基として *t*BuNC: を作用させたところ、*t*BuNC: がマスクジアルメンの Al-Al 結合へ挿入した 8 を経由し、*t*BuNC: の二量化が進行してアルキン誘導体 9 が生成した。また、イソニトリルとして MesNC: を用いた際には、最大 4 分子のイソニトリルが還元的にカップリングした 10 が生じるといふ、ユニークな反応が進行することを見出した。



以上、本研究では目的としたジアルメン触媒反応は達成できなかったが、ジアルメンによる水素分子やイソニトリルの活性化反応を見出し、ジアルメンの少分子変換反応への応用が可能であることを明らかにすることができた。



5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 12 件)

1) Synthesis and Structure of Lewis Base-coordinated Phosphanylalumanes Bearing P-H and Al-Br Moieties, Tomohiro Agou, Shin Ikeda, Takahiro Sasamori and Norihiro Tokitoh, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2018**, 1984-1987 (2018). (査読有)

2) Synthesis and Characterization of N-Heterocyclic Carbene-Coordinated Silicon Compounds Bearing a Fused-Ring Bulky Eind Group, Naoki Hayakawa, Kazuya Sadamori, Shinsuke Mizutani, Tomohiro Agou, Tomohiro Sugahara, Takahiro Sasamori, Norihiro Tokitoh, Daisuke Hashizume and Tsukasa Matsuo, *Inorganics*, **6**, 30 (2018). (査読有)

3) Synthesis of a new highly-fluorinated *cis*-1,2-cyclopentanediol and its application for fluorinated oligoesters, Tomohiro Agou, Ryo Ohata, Yoshiyuki Mizuhata, Norihiro Tokitoh, Hiroki Fukumoto and Toshio Kubota, *J. Fluorine Chem.*, **210**, 78-82 (2018). (査読有)

4) 特異な配位様式を持った有機アルミニウム化合物の反応性、吾郷友宏、時任宣博、有機合成化学協会誌、75 巻、pp. 723-724 (2017). (査読有)

5) Synthesis and Structure of an Iron-Bromoalumanyl Complex with a Tri-coordinated Aluminum Center, Tomohiro Agou, Tatsuya Yanagisawa, Takahiro Sasamori and Norihiro Tokitoh, *Bull. Chem. Soc. J.*, **89**, 1184-1186 (2017). (査読有)

6) Stereochemically Defined Various Multisubstituted Alkenes Bearing a Tetrafluoroethylene (-CF₂CF₂-) Fragment, Yukiho Sakaguchi, Shigeyuki Yamada, Tsutomu Konno, Tomohiro Agou, Toshio Kubota, *J. Org. Chem.*, **82**, 1618-1631 (2017). (査読有)

7) Activation of Dihydrogen by Masked Doubly Bonded Aluminum Species, Koichi Nagata, Takahiro Murosaki, Tomohiro Agou, Takahiro Sasamori, Tsukasa Matsuo and Norihiro Tokitoh, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 12877-12880 (2016). (査読有)

8) Synthesis and Structure of Lewis-Base-Free Phosphinoaluminum Derivatives, Tomohiro Agou, Shin Ikeda, Takahiro Sasamori and Norihiro Tokitoh, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2016**, 623-627 (2016). (査読有)

9) Reactivities of a barrelene-type dialumane as an equivalent of an Al=Al doubly-bonded species, Tomohiro Agou, Koichi Nagata, Takahiro Sasamori and Norihiro Tokitoh, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **191**, 588-590 (2016). (査読有)

10) Synthesis and properties of stable alumoles, Norihiro Tokitoh, Tomohiro Agou, Tatsuya Wasano and Takahiro Sasamori, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **191**, 584-587 (2016). (査読有)

11) Formation of a Diaminoalkyne Derivative by Dialumane-mediated Homocoupling of t-Butyl Isocyanide, Koichi Nagata, Tomohiro Agou, Takahiro Sasamori and Norihiro Tokitoh, *Chem. Lett.*, **44**, 1610-1612 (2015). (査読有)

12) Ring Expansion to 1-Bromo-1-alumacyclonona-2,4,6,8-tetraene by Insertion of Two Alkyne Molecules into the Al-C Bonds, Tomohiro Agou, Tatsuya Wasano, Takahiro Sasamori, Jing-Dong Guo, Shigeru Nagase and Norihiro Tokitoh, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 9568-9571 (2015). (査読有)

[学会発表](計 34 件)

1) Hunting of Elusive Al=Al Doubly-bonded Species, Tomohiro Agou, 3rd International Symposium of Quantum Beam Science at Ibaraki University, 30 May-2 June, 2018, Mito.

2) 低配位アルミニウム化合物のユニークな反応性およびフッ素の特徴を活かした電子不足化合物の合成、吾郷友宏、有機元素化学セミナー、2018年5月12日、名古屋。

3) 低酸化状態のアルミニウム化学種が示すユニークな構造と反応性、吾郷友宏、第1回産総研化学研究シンポジウム、2017年11月2日、つくば。

4) Reactions of a Barrelene-type Dialumane Bearing Bulky Aryl Substituents with Lewis Bases, Tomohiro Agou, Koichi Nagata, Takahiro Sasamori and Norihiro Tokitoh, The 14th International Symposium on Inorganic Ring Systems, July 26-July 31, 2015, Regensburg, Germany.

5) Synthesis and Properties of Stable

Alumoles, Norihiro Tokitoh, Tomohiro Agou, Tatsuya Wasano and Takahiro Sasamori, The 14th International Symposium on Inorganic Ring Systems, July 26-July 31, 2015, Regensburg, Germany.

6) Reactivities of a Barrelene-type Dialumane as an Equivalent of an Al=Al Doubly-bonded Species, Tomohiro Agou, Koichi Nagata, Takahiro Sasamori and Norihiro Tokitoh, The 14th International Symposium on Inorganic Ring Systems, July 26-July 31, 2015, Regensburg, Germany.

7) Synthesis and Properties of a Dialumane Featuring a Barrelene-type Scaffold, Norihiro Tokitoh, Koichi Nagata, Tomohiro Agou and Takahiro Sasamori, The 11th International Conference on Heteroatom Chemistry, July 14-July 19, 2015, Caen, France.

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

出願状況(計 1 件)

名称: 含フッ素シクロアルカンジオールおよび製造方法

発明者: 吾郷友宏、大畑僚、福元博基、久保田俊夫

権利者: 茨城大学、日本ゼオン株式会社

種類: 特許

番号: 特願 2017-237198

出願年月日: 2017 年

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

<http://functionalmaterial.biochem.ibaraki.ac.jp/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吾郷友宏 (AGOU, Tomohiro)

茨城大学・工学部・准教授

研究者番号: 90466798