

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 21 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620028

研究課題名(和文) アルミニウム - ハロゲン結合を有するアルモールの合成と性質の解明

研究課題名(英文) Synthesis and Properties of Alumoles Having an Aluminum-Halogen Bond

研究代表者

時任 宣博 (Tokitoh, Norihiro)

京都大学・化学研究所・教授

研究者番号：90197864

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：アルミニウム上にハロゲン置換基を導入した新規アルモール誘導体である1-ブロモアルモールおよび1-クロロアルモールの合成に成功し、それらの構造をX線結晶構造解析により明らかにすることができた。ハロゲン置換アルモールと種々の求核剤やアルキン類との反応性を検討し、アルミニウム上での置換反応による官能基化アルモールの合成や、Al-C結合へのアルキン挿入による環拡大反応といったユニークな反応を見出した。

研究成果の概要(英文)：We have succeeded in the synthesis and structural determination of 1-bromo- and 1-chloroalumoles. Their reactions with nucleophiles afforded the various functionalized alumoles. We have also revealed the insertion of alkyne molecules into the Al-C bonds of the alumoles

研究分野：有機化学

キーワード：アルミニウム 電子不足共役系 アルモール アルキン 4 電子系 有機典型元素化学 有機金属化学

1. 研究開始当初の背景

n 型有機半導体への応用や、不活性結合活性化反応開発の観点から、電子不足な共役化合物に関する研究が盛んに行われている。電子不足な化合物の開発にあたり、電子欠損性元素である 13 族元素を電子系骨格に組み込むことで、高い電子受容能・ルイス酸性を有するヘテロ共役化合物が合成可能と考えられる。また、4 電子系に代表される反芳香族分子も電子受容体の基本骨格として注目されており、13 族元素と反芳香族骨格を複合化することで、両者の協働効果により非常に電子不足な共役電子系が得られると考えられる。

最近、含ホウ素 4 電子系分子であるポロール (ボラシクロペンタジエン) に関する研究が盛んに行われており、ホウ素の空の 2p 軌道とブタジエン部位の *軌道との共役に起因し電子受容能やルイス酸性が向上することが見出されている。さらに、ポロールのホウ素原子上に変換可能な官能基としてハロゲン置換基を有したハロポロールが、既存のポロール環構築法では得られない官能基化ポロールの合成に有用であることが報告されている (H. Braunschweig et al., *Chem. Commun.*, **47**, 10903 (2011))。

一方、ポロールの高周期元素類縁体に関する研究例は少なく、特にアルミニウム類縁体であるアルモールに関して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った。筆者は最近、初めての安定アルモール **1** の合成に成功し、その還元によるジアニオン種 **2** の単離を報告している (*Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 10031 (2013)) (Figure 1)。しかしながら、アルモールを始めとする高周期 13 族元素ヘテロールは例が限られており、これらの性質・反応性解明のためには、より汎用的なヘテロール骨格構築法の開発が必要と考えられる。

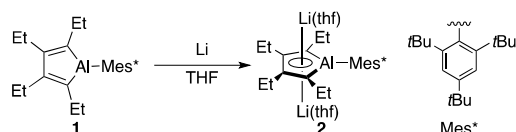


Figure 1. Stable alumole **1** and its dianion **2**.

2. 研究の目的

本研究では、アルモールの性質解明と機能性分子への応用を目標として、アルモール骨格とアルミニウムハライド部位を組み合わせた新規含アルミニウム共役分子であるハロアルモール **3** の合成を行う (Figure 2)。ハロゲン置換基は誘起効果によってアルモール環の電子不足性・ルイス酸性を高めるのみならず、アルミニウム部位に対し電子供与することで安定化する効果も存在するため、アルモールの反応性を維持しつつ合成単離が可能な程度の安定性を有したアルモール誘導体が得られると考えられる。さらに、

Al-X 部位の化学変換による官能基化アルモールのモジュラー合成を検討し、アルミニウムと電子系を複合化した機能性分子の基本骨格としての展開を図る。

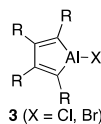
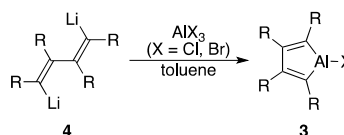


Figure 2. 1-Haloalumoles **3**.

3. 研究の方法

本研究計画ではアルミニウム上にハロゲン置換基を有する新規アルモール誘導体であるハロアルモール **3** の合成と性質解明を行う。筆者が既に報告した安定アルモールの合成法を活用し、1,4-ジリチオブタジエン誘導体 **4** とハロゲン化アルミニウムとの反応によって、アルミニウム上に反応活性なハロゲン置換基を残したハロアルモール **3** の合成を検討する (Scheme 1)。



アルキル基 = Et, *i*Pr, CH₂(*t*-Bu), etc.
シリル基 = SiMe₃, SiMe₂(*t*-Bu), etc.

Scheme 1. Synthesis of 1-haloalumole **3**.

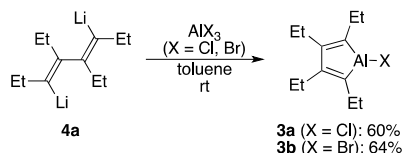
ハロアルモールではアルミニウム上に立体保護基が存在しないため、筆者が報告した安定アルモール **1** に比較して化学的な安定性が低下すると予想されるため、ブタジエン部位の置換基 R として電子供与性のアルキル・シリル基を導入し合成を検討する。アルモールの多量化などの副反応が問題となった際には、ブタジエン部位の置換基をかさ高いものとして、アルミニウム部位を遠隔的に立体保護し安定ハロアルモールの合成を行う。安定なハロアルモールの合成法を確立した上で、ブタジエン部位への共役系置換基の導入による共役拡張ハロアルモールの合成についても検討する。

得られたハロアルモールの構造や電子状態を各種の機器分析法や理論計算によって明確化した上で、ハロアルモールの反応性を検討する。還元剤やルイス塩基との反応性を既存の安定アルモール及び他の 13 族元素ヘテロール類と比較検討することで、ハロアルモールのアルミニウム部位におけるルイス酸としての機能を評価し、ハロゲン置換基の効果を明らかにする。さらに、アルミニウム部位での置換反応や遷移金属錯体との反応を行い、官能基化アルモールの合成への展開を図る。

4. 研究成果

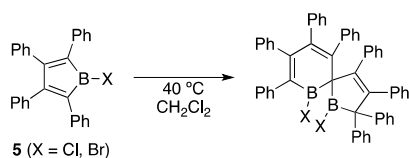
- 1-ハロアルモールの合成
- 1,4-ジリチオブタジエン誘導体 **4a** (R = Et)

と AlX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) との反応をトルエン中
で行うことで、1-ハロアルモール 3 の合成に
成功した (Scheme 2)。



Scheme 2. Synthesis of 1-chloro- (3a) and
1-bromo- (3b) alumoles.

クロロ体 3a、プロモ体 3b のいずれも無色の
固体であり、酸素・水に対しては極めて敏感
であるが、熱的な安定性は高い化合物であっ
た。Scheme 3 に示すように、ホウ素類縁体
である 1-ハロボロール 5 では溶液中 40 程度
で Diels-Alder 反応を経由して二量化するこ
とが報告されている (H. Braunschweig *et al.*,
Chem. Eur. J., **16**, 12229 (2010);
Organometallics, **30**, 3210 (2011))、1-ハ
ロアルモール 3a, 3b は重トルエン中 100 まで
加熱しても分解は見られなかった。



Scheme 3. Thermal dimerization of
1-haloboroles.

1-ハロアルモール 3a, 3b の X 線結晶構造解
析と低温 NMR 測定から、固体状態および低温
溶液中では 2 つのアルミニウム間がブタジエ
ン部位の炭素によって橋架けされた二量体
構造をとっていることが明らかとなった
(Figure 3)。ブタジエン部位の電子が、
もう一方のアルミニウムの空の 3p 軌道に配
位することで二量化しており、ハロゲン化ア
ルミニウム類で一般的なハロゲン橋架け二
量体構造ではなく、トリフェニルアルミニウ
ムなどの共役置換基を持つ有機アルミニウ
ム類と類似した二量化形式であった。理論計
算からも 1-ハロアルモールでは実験に観測
された配位型二量体の方が、ハロゲン橋架
け二量体に比べて安定であることが示唆さ
れた。一方、温度可変 NMR 測定の結果から溶
液中では単量体と二量体との平衡が存在す
ることが示唆された。

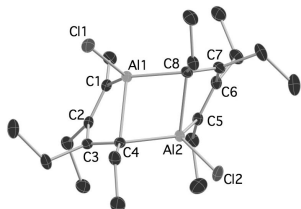
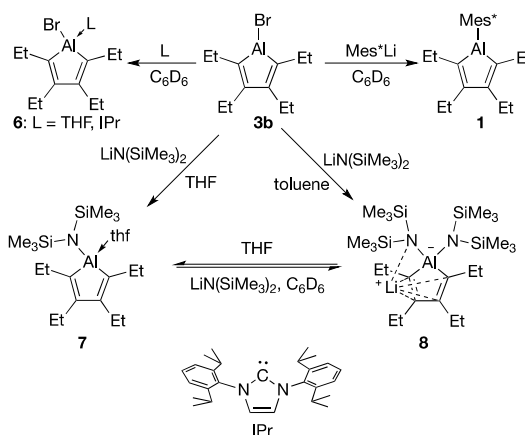


Figure 3. Dimeric structure of
1-chloroalumole 3a in the crystalline
state.

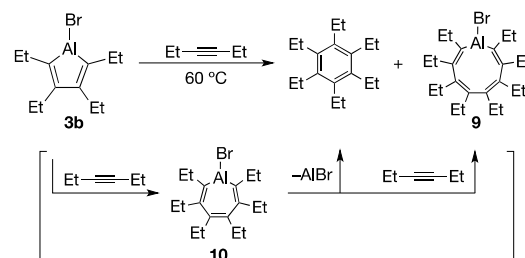
1-ハロアルモールの反応性

1-プロモアルモール 3b に対し、THF や *N*-
ヘテロ環状カルベンである IPr を作用させた
ところ、アルミニウム部位にルイス塩基が配
位した錯体 6 が定量的に生成した (Scheme 4)。
アルミニウム部位での置換反応について検
討を行なったところ、2,4,6-トリ-*t*-ブチル
フェニルリチウム (Mes^*Li) との反応ではア
ルモール 1 が得られた。また、 $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$
を作用させることで 1-アミノアルモールの
THF 錯体 7 および $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ 錯体 8 が生成し
た。これらの結果は、1-プロモアルモール 3b
が官能基化アルモールの合成前駆体として
有用であることを示唆している。



Scheme 4. Reactivity of 1-bromoalumole 3b
with various nucleophiles.

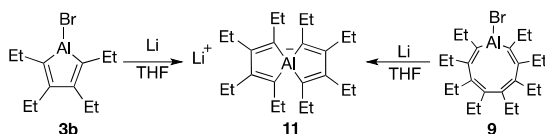
ボロール誘導体と種々の不飽和化合物と
の環化付加反応や挿入反応が報告されてい
る。そこで、1-プロモアルモール 3b と種々
の多重結合化合物との反応を検討したとこ
ろ、二分子の 3-ヘキシンがアルモール環の
Al-C 結合に挿入した 9 員環化合物 9 の生成を
見出した (Scheme 5)。本反応ではヘキサエ
チルベンゼンも同時に得られており、理論
的・実験的な検討の結果から、7 員環化合
物 10 を鍵中間体としてヘキサエチルベンゼ
ンおよび 9 が生じる機構を明らかにした。



Scheme 5. Reaction of 1-bromoalumole 3b
with 3-hexyne.

筆者は安定アルモール 1 のリチウム還元に
よって、アルモールジアニオンのリチウム塩
2 が得られることを報告している。同様の反
応条件で 1-プロモアルモール 3b の還元を検
討したところ、予想に反して二分子の 1-プロ

モアルモール **3b** が反応したスピロビアルモール **11** が生成した (Scheme 6)。上述の 9 員環化合物 **9** をリチウムで処理した場合にも同一のスピロビアルモール **11** が生じることを見出している。現在、これらの反応の機構解明に向けて検討を行なっている。



Scheme 6. Unprecedented formation of spirobialumole **11**.

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)

Norihiro Tokitoh, Tomohiro Agou, Tatsuya Wasano, and Takahiro Sasamori, Synthesis and Properties of Stable Alumoles, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 191 (2016), 584–87

<http://dx.doi.org/10.1080/10426507.2015.1128911>

Tomohiro Agou, Koichi Nagata, Takahiro Sasamori, and Norihiro Tokitoh, Reactivities of a Barrelene-Type Dialumane as an Equivalent of an Al=Al Doubly-Bonded Species, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 191 (2016), 588–90

<http://dx.doi.org/10.1080/10426507.2015.1128912>

Tomohiro Agou, Shin Ikeda, Takahiro Sasamori, and Norihiro Tokitoh, Synthesis and Structure of Lewis-Base-Free Phosphinoalumane Derivatives, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2016 (2016), 623–27

<http://dx.doi.org/10.1002/ejic.201501141>

Koichi Nagata, Tomohiro Agou, Takahiro Sasamori, and Norihiro Tokitoh, Formation of a Diaminoalkyne Derivative by Dialumane-Mediated Homocoupling of *t*-Butyl Isocyanide, *Chemistry Letters*, 44 (2015), 1610–12

<http://dx.doi.org/10.1246/cl.150688>

Tomohiro Agou, Tatsuya Wasano, Takahiro Sasamori, Jing-dong Guo, Shigeru Nagase, and Norihiro Tokitoh, Ring Expansion to 1-Bromo-1-Alumacyclonona-2,4,6,8-Tetraene by Insertion of Two Alkyne Molecules into the Al–C Bonds, *Angewandte Chemie International Edition*, 54 (2015), 9568–71

<http://dx.doi.org/10.1002/anie.201504468>

Takahiro Sasamori, Tomohiro Sugahara,

Tomohiro Agou, Jing-Dong Guo, Shigeru Nagase, Rainer Streubel, and Norihiro Tokitoh, Synthesis and Characterization of a 1,2-Digermabenzene, *Organometallics*, 34 (2015), 2106–9

<http://dx.doi.org/10.1021/om501204u>

Tomohiro Agou, Tatsuya Wasano, Takahiro Sasamori, and Norihiro Tokitoh, Syntheses and Structures of a Stable Gallole Free of Lewis Base Coordination and Its Dianion, *Journal of Physical Organic Chemistry*, 28 (2015), 104–7

<http://dx.doi.org/10.1002/poc.3344>

Takahiro Sasamori, Tomohiro Sugahara, Tomohiro Agou, Koh Sugamata, Jing-Dong Guo, Shigeru Nagase, and Norihiro Tokitoh, Reaction of a Diaryldigermene with Ethylene, *Chemical Science*, 6 (2015), 5526–30

<http://dx.doi.org/10.1039/C5SC01266J>

Tomohiro Agou, Tatsuya Wasano, Takahiro Sasamori, and Norihiro Tokitoh, Syntheses and Structures of Stable 1-Aminoalumole Derivatives, *Organometallics*, 33 (2014), 6963–66

<http://dx.doi.org/10.1021/om501055f>

Tomohiro Agou, Koichi Nagata, Takahiro Sasamori, and Norihiro Tokitoh, Reaction of a Dialumene-Benzene Adduct with Diphenylacetylene: Formation of 3,4-Dialuminacyclobutene and 5,6-Dialuminabicyclo[2.1.1]hex-2-Ene Derivatives, *Chemistry - An Asian Journal*, 9 (2014), 3099–3101

<http://dx.doi.org/10.1002/asia.201402798>

Koichi Nagata, Tomohiro Agou, and Norihiro Tokitoh, Syntheses and Structures of Terminal Arylalumylene Complexes, *Angewandte Chemie International Edition*, 53 (2014), 3881–84

<http://dx.doi.org/10.1002/anie.201310559>

Tatsuya Wasano, Tomohiro Agou, Takahiro Sasamori, and Norihiro Tokitoh, Synthesis, Structure and Reactivity of a 1-Bromoalumole, *Chemical Communications*, 50 (2014), 8148

<http://dx.doi.org/10.1039/c4cc03470h>

[学会発表] (計 14 件)

柳澤達也・吾郷友宏・笹森貴裕・時任宣博、かさ高い置換基を有するハロアルマニル鉄錯体の合成と構造、日本化学会第 96 春季年会、同志社大学・京田辺、2016/3/26

長田浩一・吾郷友宏・Guo Jing-Dong・笹森貴裕・永瀬 茂・時任宣博、ジアルメン等価体としての性質を持つパレレン型ジアルマンによる水素分子の活性化反応、日本化学会第 96 春季年会、同

志社大学・京田辺、2016/3/25
吾郷友宏・和佐野達也・笹森貴裕・グオ
ジンドン・永瀬 茂・時任宣博、1-八口
アルモールの合成と性質、第 26 回基礎
有機化学討論会プログラム、愛媛大学・
松山、2015/9/24

Tokitoh, N.; Wasano, T.; Agou, T.;
Sasamori, T., Synthesis and Properties of
Stable Alumole, The 14th International
Symposium on Inorganic Ring Systems
(IRIS-14), Regensburg, Germany,
2015/7/31

Nagata, K.; Agou, T.; Sasamori, T.; Tokitoh,
N., Reactions of a Barrelene-type
Dialumane Bearing Bulky Aryl
Substituents with Lewis Bases, The 14th
International Symposium on Inorganic
Ring Systems (IRIS-14), Regensburg,
Germany, 2015/7/30

Agou, T., Nagata, K.; Sasamori, T.; Tokitoh,
N., Reactivities of a Barrelene-type
Dialumane as a Equivalent of an Al=Al
Doubly-bonded Species, The 14th
International Symposium on Inorganic
Ring Systems (IRIS-14), Regensburg,
Germany, 2015/7/27

Tokitoh, N.; Nagata, K.; Sasamori, T.;
Agou, T., Synthesis and Properties of a
Dialumene Featuring a Barrelene-type
Scaffold, The 11th International
Conference on Heteroatom Chemistry
(ICHAC-11), Caen, France, 2015/6/18

長田浩一・吾郷友宏・笹森貴裕・時任宣
博、かさ高いアリアル基を有するジアル
メン-ベンゼン付加体と Lewis 塩基との
反応、日本化学会第 95 春季年会、日本
大学・船橋、2015/3/27

和佐野達也・吾郷友宏・笹森貴裕・時任
宣博、1-アミノアルモール誘導体の合成
と構造、日本化学会第 95 春季年会日本
化学会第 95 春季年会、日本大学・船橋、
2015/3/27

長田浩一・吾郷友宏・笹森貴裕・時任宣
博、かさ高い置換基を有するジアルメン
-ベンゼン付加体とアルキン類との反応、
第 41 回有機典型元素化学討論会、宇部、
2014/11/27

吾郷友宏・和佐野達也・笹森貴裕・時任
宣博、高周期 13 族元素ヘテロールの合
成と構造、第 41 回有機典型元素化学討
論会、宇部、2014/11/27

Agou, T.; Wasano, T.; Sasamori, T.; Tokitoh,
N., Synthesis and Properties of a
1-Bromoalumole, XXVI International
Conference on Organometallic Chemistry
(ICOMC 2014), Sapporo, Japan, 2014/7/17
Nagata, K.; Agou, T.; Sasamori, T. Tokitoh,
N., Syntheses and Structures of
Alumylene-Platinum Complexes, XXVI
International Conference on

Organometallic Chemistry (ICOMC 2014),
Sapporo, Japan, 2014/7/15

Tokitoh, N.; Agou, T.; Wasano, T.,
Synthesis and Structure of a Gallole
Dianion Bearing a Bulky Aryl Substituent,
The International Symposium on Reactive
Intermediates and Unusual Molecules 2014
(ISRIUM2014), Hiroshima, Japan,
2014/4/6

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等
<http://boc.kuicr.kyoto-u.ac.jp/www/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者
時任 宣博 (TOKITOH, Norihiro)
京都大学・化学研究所・教授
研究者番号： 9 0 1 9 7 8 6 4

(2) 研究分担者
なし

(3) 連携研究者
なし