

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 27 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550048

研究課題名(和文) ボトムアップアプローチに基づいた電子欠損性アルミニウムクラスターの合成と物性解明

研究課題名(英文) Synthesis and Properties of Electron-deficient Aluminum Cluster Compounds Based on Bottom-up Approach

研究代表者

吾郷 友宏 (Agou, Tomohiro)

京都大学・化学研究所・助教

研究者番号：90466798

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：反応活性分子であるアルミニウム間二重結合化学種を温和な条件で発生させる新規有機アルミニウム化合物である「バレン型ジアルマン」を合成し、不飽和化合物や遷移金属錯体との反応を検討することで、電子欠損性の有機アルミニウムやアルミニウム-金属混合錯体の合成を行った。バレン型ジアルマンとアルキン類との反応では、アルミニウム間結合を有し、形式的に2環状共役骨格を持つ電子欠損型のAl₂C₂四員環化合物が得られた。また、白金錯体との反応では、直線二配位構造のアルミニウムと白金が直接結合した特異な金属間結合錯体の合成に成功した。

研究成果の概要(英文)：We have synthesized barrelene-type organoaluminum compounds bearing an Al-Al single bond and elucidated their reactivities as synthetic equivalents of highly reactive Al=Al doubly-bonded species. Reactions of the barrelene-type organoaluminum compounds with unsaturated compounds as well as transition metal complexes afforded the corresponding electron-deficient organoaluminum species and complexes bearing aluminum-transition metal bonds.

研究分野：有機典型元素化学

キーワード：アルミニウム 有機典型元素化学 有機金属化学 分子活性化 低配位化学種

1. 研究開始当初の背景

近年、かさ高い置換基によって反応性部位を立体保護することで、高周期典型元素を含む多重結合や低原子価化学種といった、従来単離困難とされてきた化学種が通常の条件で取り扱い可能な化合物として合成されている。しかし低配位状態の13族元素化学種については合成例がほとんど無く、特にアルミニウム間二重結合ジアルメン (Al=Al) に関しては、低温マトリックスでの観測や理論計算による検討がなされてきたものの、物性や反応性は明らかにされていない。かさ高いアリール基を導入したジアルメン ArAl=AlAr (Ar: かさ高いアリール基) に関しては、トルエンやアルキンを用いた捕捉反応から発生が報告されているものの、安定化合物としての単離には至っていない (Power et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 2667 (2003). Cui et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 2245 (2006).)。また、これらの短寿命中間体として発生したジアルメンについて、他の分子に対する反応性はほとんど検討されておらず、Al=Al 二重結合の性質は未解明であった。

2. 研究の目的

本研究では、これまでに安定な化合物の例が無く、構造・性質に関して未解明の点が多いジアルメンを穏和な条件で発生させる方法を確立し、さらに様々な有機・無機小分子との反応を検討することで、Al=Al 二重結合の反応性を明らかにすることを目的とする。

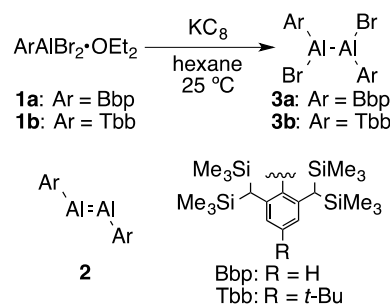
3. 研究の方法

高反応性化学種であるジアルメンを安定化するために、アルミニウム上にかさ高いアリール基を導入することで、反応活性なアルミニウムまわりを立体保護する。まずジアルメンの発生条件を検討し、定量的なジアルメンの発生方法を確立する。穏和な条件で発生させたジアルメンと、不飽和化合物やルイス塩基、金属錯体との反応を検討し、ジアルメンの反応性を明らかにする。さらに、配位安定化や錯形成といった手法と立体保護を組み合わせることで、安定な化合物としてのジアルメンの合成・単離を検討する。

4. 研究成果

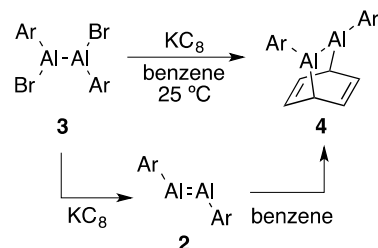
(1) かさ高いアリール基を有するジブプロモアルミニウムエーテル錯体 ArAlBr₂·OEt₂ (1) (Ar = Bbp (1a), Tbb (1b)). Bbp = 2,6-[CH(SiMe₃)₂]-C₆H₃. Tbb = 2,6-[CH(SiMe₃)₂]-4-*t*-Bu-C₆H₂) を還元することで、ジアルメン ArAl=AlAr (2) の発生を検討した。化合物 1 に対し二当量の KC₈ を作用させた場合には複雑な混合物を与えたが、ヘキサンまたはジエチルエーテル中で一当量の KC₈ を作用させたところ、Al-Al 単結合の形成が進行し、1,2-ジブプロモジアルメン Ar(Br)Al-Al(Br)Al (3) が無色固体として得られた (Scheme 1)。ジアルメン 1 の Al-Al

結合は、既報のジアルメン R₂Al-AlR₂ (R: アルキル、アリール、またはシリル基) の Al-Al 単結合長に比べ顕著に短縮しており、ラマンスペクトル測定の結果からも 3 の Al-Al 結合が強まっていることが示唆された。その他の各種スペクトル測定や理論計算から、3 の Al-Al 結合の短縮はプロモ基の M および I 効果によるものであることが分かった。このようなジアルメンの構造に対する置換基効果の大きさは、Al-Al 結合の弱さを反映したものであると考えられる。



Scheme 1

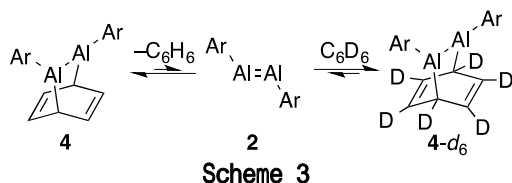
(2) 上記 (1) の反応で得られたジアルメン 3 を、ベンゼン中二当量の KC₈ により還元したところ、バレン骨格を有する二環式ジアルメン 4 が暗赤色固体として定量的に得られた (Scheme 2)。バレン型ジアルメン 4 は、3 の還元的脱臭素化により発生したジアルメン 2 が溶媒として用いたベンゼンと Diels-Alder 反応を起こして生成したものと考えられる。Power らも、*in situ* で発生したジアルメンがトルエンによって捕捉されることで 4 に類似したバレン型ジアルメンが得られることを報告している。ベンゼンやトルエンといった芳香族化合物は通常 Diels-Alder 反応に不活性であることから、これらの結果はジアルメンの高い反応性を示唆するものである。



Scheme 2

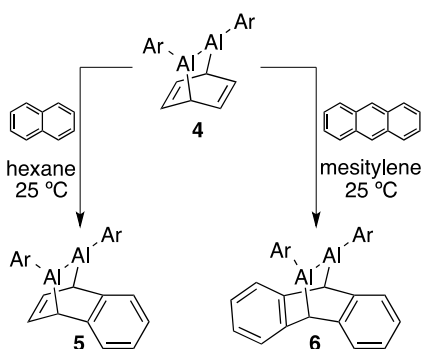
バレン型ジアルメン 4 はヘキサンやメシチレンといった溶媒中では不安定であり、ベンゼンの発生を伴って未同定の有機アルミニウム化合物へと分解した。一方、4 はベンゼン中では比較的安定であり、また、重ベンゼン中ではベンゼンの発生と同時に ²H NMR スペクトルにおいて新たなシグナルが検出されたことから、4 の 1,4-シクロヘキサジエン部位が C₆D₆ に置き換わった 4-d₆ が生じていることを見出した。これらの結果から、4 の逆

Diels-Alder 反応によって活性種であるジアルメン 2 が再発生していることが示唆された (Scheme 3)。従って、4 はジアルメン 2 の合成等価体としての反応性を有しており、4 を用いることでジアルメンと他の分子との反応性検討が可能となると考えた。



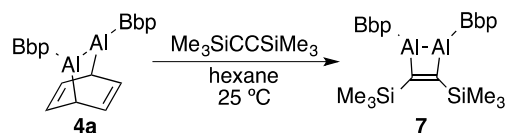
(3) パレレン型ジアルマン 4 に対しナフタレンまたはアントラセンを作用させたところ、室温で反応が進行し、2 とアレーンの [2+4]付加体に対応するジアルマン 5 または 6 が定量的に生成した (Scheme 4)。この結果から、パレレン型ジアルマン 4 の逆 Diels-Alder 反応が温和な条件で進行し、ジアルメン 2 が生成することが示唆された。なお、メチレンとジアルメン 2 との付加体は得られなかった。この原因は分かっていないが、アルミニウム周りの立体障害に起因したものではないかと考えている。

ジアルマン 5, 6 はヘキサン中室温で安定であり、重ベンゼン中에서도付加したナフタレン・アントラセン部位の交換反応は観測されなかったことから、4 に比べジアルマン供与体としての反応性が低下していることが分かった。このような反応性の違いは、ベンゼンとナフタレン・アントラセンの芳香族安定化効果の差に起因して、逆 Diels-Alder 反応の速度が変化したためと考えられる。

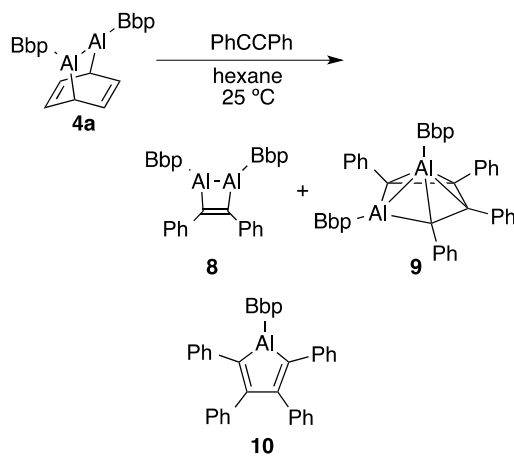


(4) パレレン型ジアルマン 4a とアルキン類との反応を検討した。末端アルキンやアルキル置換アルキンでは反応は速やかに進行したが、複雑な混合物となり生成物を同定することはできなかった。一方、かさ高いアルキンであるビス(トリメチルシリル)アセチレンを作用させた場合、室温で数分以内に反応は完結し、ジアルメン 2a とアルキンの [2+2]付加体である 1,2-ジアルマシクロブテン 7 が定量的に得られた (Scheme 5)。Cui らはかさ

高いジヨードアルミニウム $ArAlI_2$ とビス(トリメチルシリル)アセチレンの混合物を還元することで、7 と類似の 1,2-ジアルマシクロブテンを合成しているが、実際の反応活性種はジアルメンではなく、アルキンのラジカルアニオンであるとされている。一方、今回の反応では、4a から系中で発生したジアルメン 2a がアルキンと形式的な [2+2]付加反応したものと考えられる。

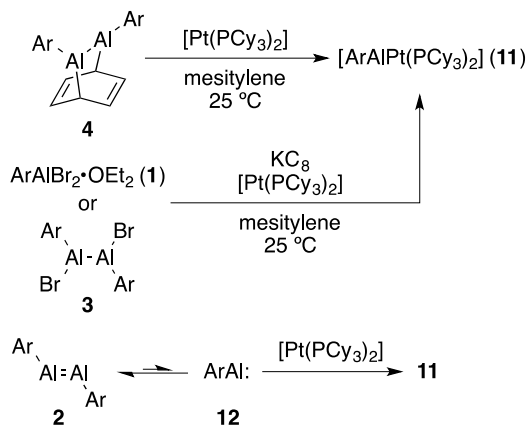


ジフェニルアセチレンとの反応では、7 の類縁体である Al_2C_2 四員環化合物 8 に加え、二分子のアルキンが 2a と反応した化合物 9 が生成した (Scheme 6)。化合物 9 は、炭素-アルミニウム混合クラスターの一つであるテトラカルバ-*nido*-ヘキサアルマンの初めての例である。結晶構造解析や理論計算の結果から、中心の Al_2C_4 部位にはカルボランなどの電子欠損性クラスター化合物の特徴である多中心結合の存在が示された。化合物 8 に対しジフェニルアセチレンを作用させた際には 9 は得られなかったことから、9 は 8 経由の生成物ではないことが分かった。本反応の機構は現在のところ不明であるが、アルモール 10 を中間体とした反応機構が考えられる。



(5) ジアルメン 2 の錯形成による安定化を企図し、パレレン型ジアルマン 4 と白金 0 価錯体 $[Pt(PCy_3)_2]$ (Cy: シクロヘキシル基) との反応を行ったところ、反応は室温で進行しアルミレン白金錯体 11 が暗赤色固体として定量的に得られた (Scheme 7)。アルミレン錯体 11 は、アルミニウムジプロミド 1 やジアルマン 3 を $[Pt(PCy_3)_2]$ 存在下で還元することでも得られた。錯体 11 の生成機構は未解明であるが、4 の逆 Diels-Alder 反応または 1,3 の還元でジアルメン 2 がいったん生じた

後、一価化学種であるアルミレン **12** へと解離し、[Pt(PCy₃)₂]で捕捉されたものと考えられる。錯体 **11** は二配位状態のアルミニウムと金属が結合した初めての化合物であり、Al-Pt 結合が既報の結合長の値に比べ短縮していたことから、Al-Pt 原子間にポリレン錯体と同様の多重結合の存在が示唆された。理論計算からも、Al-Pt 間に結合と結合に対応する軌道を確認でき、Al-Pt 多重結合錯体であると考えられる。



以上、本研究ではかさ高いアリール基を用いて反応性の高いアルミニウム化学種を安定化することで、低配位・低原子価状態のアルミニウム化合物のユニークな反応性を見出した。今後は、本研究の成果を元にして、低配位アルミニウム化学種による分子活性化反応を検討する予定である。

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 8 件)

1. Synthesis and Structures of a Stable Gallole Free of Lewis Base Coordination and Its Dianion, T. Agou, T. Wasano, T. Sasamori, N. Tokitoh, *J. Phys. Org. Chem.*, **28**, 104-107 (2015). DOI: 10.1002/poc.3344. 査読有
2. Syntheses and Structures of Stable 1-Aminoalumole Derivatives, T. Agou, T. Wasano, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Organometallics*, **33**, 6963-6966 (2014). DOI: 10.1021/om501055f. 査読有
3. Reaction of a Dialumene-Benzene Adduct with Diphenylacetylene: Formation of 3,4-Dialuminacyclobutene and 5,6-Dialuminabicyclo[2.1.1]hex-2-ene Derivatives, T. Agou, K. Nagata, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chem. Asian J.*, **9**, 3099-3011 (2014). DOI:

10.1002/asia.201402798. 査読有

4. Synthesis, structure and reactivity of a 1-bromoalumole, T. Wasano, T. Agou, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chem. Commun.*, **50**, 8148-8150 (2014). DOI: 10.1039/C4CC03470H. 査読有
5. Syntheses and Structures of Terminal Arylalumylene Complexes, K. Nagata, T. Agou, N. Tokitoh, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 3881-3884 (2014). DOI: 10.1002/anie.201310559. 査読有
6. Synthesis of a Dialumene-Benzene Adduct and Its Reactivity as a Synthetic Equivalent of a Dialumene, T. Agou, K. Nagata, N. Tokitoh, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 10818-10821 (2013). DOI: 10.1002/anie.201305228. 査読有
7. Syntheses and Structures of an Alumole and Its Dianion, T. Agou, T. Wasano, P. Jin, S. Nagase, N. Tokitoh, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 10031-10034 (2013). DOI: 10.1002/anie.201304143. 査読有
8. Synthesis, Structure, and Properties of a Stable 1,2-Dibromodialumane(4) Bearing a Bulky Aryl Substituent, T. Agou, K. Nagata, H. Sakai, Y. Furukawa, N. Tokitoh, *Organometallics*, **31**, 3806-3809 (2012). DOI: 10.2021/om300237q. 査読有

〔学会発表〕(計 23 件)

1. かさ高いアリール基を有するジアルメーン-ベンゼン付加体と Lewis 塩基との反応、長田浩一・吾郷友宏・笹森貴裕・時任宣博、日本化学会第 95 春季年会、日本大学(船橋市)、2015 年 3 月 26-29 日
2. 1-アミノアルモール誘導体の合成と構造、和佐野達也・吾郷友宏・笹森貴裕・時任宣博、日本化学会第 95 春季年会、日本大学(船橋市)、2015 年 3 月 26-29 日
3. ハロゲン置換アルモールの合成とアルキン類との反応、和佐野達也・吾郷友宏・笹森貴裕・時任宣博、日本化学会第 95 春季年会、日本大学(船橋市)、2015 年 3 月 26-29 日
4. かさ高い置換基を有するジアルメーン-ベンゼン付加体とアルキン類との反応、長田浩一・吾郷友宏・笹森貴裕・時任宣博、第 41 回有機典型元素化学討論会、宇部市、2014 年 11 月 27-29 日
5. Synthesis and Structures of Alumylene-Platinum Complexes, K. Nagata, T. Agou, T. Sasamori, N. Tokitoh, The 26th International Conference on Organometallic Chemistry, Sapporo, July 13-18, 2014.
6. Synthesis and Properties of a

- 1-Bromoalumole, T. Agou, T. Wasano, T. Sasamori, N. Tokitoh, The 26th International Conference on Organometallic Chemistry, Sapporo, July 13-18, 2014.
7. 有機アルミニウム化合物の新しい構造・反応性、吾郷友宏、統合物質創製化学推進事業第5回若手研究会、千歳市、2014年6月21-22日。
 8. Synthesis and Structure of a Gallole Dianion Bearing a Bulky Aryl Substituent, N. Tokitoh, T. Agou, T. Wasano, The International Symposium on Reactive Intermediates and Unusual Molecules 2014, Hiroshima, April 1-6, 2014. 招待講演
 9. ハロゲン置換アルモールの合成、和佐野達也・吾郷友宏・時任宣博、日本化学会第94春季年会、名古屋大学(名古屋市) 2014年3月27-29日。
 10. かさ高いアリアル基を有するアルミレン白金錯体の合成と構造、長田浩一・吾郷友宏・時任宣博、日本化学会第94春季年会、名古屋大学(名古屋市) 2014年3月27-29日。
 11. かさ高い置換基を用いたホスファアルメンの合成検討、池田 慎・吾郷友宏・時任宣博、日本化学会第94春季年会、名古屋大学(名古屋市) 2014年3月27-29日。
 12. 有機アルミニウム化合物の新しい構造及び反応性、吾郷友宏、第26回有機金属若手研究者の会、名古屋大学(名古屋市) 2014年3月26日。
 13. Reactivity of Dialumene-Benzene Adducts as Synthetic Equivalents of Subvalent Aluminum Species, T. Agou, K. Nagata, N. Tokitoh, Institute for Chemical Research International Symposium 2014, Uji, March 10-12, 2014.
 14. Synthesis and Properties of Alumole and Its Dianion, T. Wasano, T. Agou, N. Tokitoh, The 3rd CSJ Chemistry Festa 2013, Tokyo, December 21-23, 2013.
 15. 安定なアルモール及びそのジアニオンの合成と性質、和佐野達也・吾郷友宏・時任宣博、第60回有機金属化学討論会、学習院大学(東京) 2013年9月12-14日。
 16. かさ高い置換基を有するホスファアルメンの合成研究、池田 慎・吾郷友宏・時任宣博、第60回有機金属化学討論会、学習院大学(東京) 2013年9月12-14日。
 17. ジアルメン-ベンゼン付加体の合成と反応：ジアルメン等価体としての反応性、長田浩一・吾郷友宏・時任宣博、第24回基礎有機化学討論会、学習院大学(東京) 2013年9月5-7日。
 18. Synthesis and Structures of an Alumole Dianion and Its Gallium Analogue, T. Wasano, T. Agou, N. Tokitoh, The 15th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, Taipei, Taiwan, July 28-August 2, 2013.
 19. Synthesis and Properties of a Lewis Base-Free Alumole, T. Agou, T. Wasano, N. Tokitoh, The 15th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, Taipei, Taiwan, July 28-August 2, 2013.
 20. ジアルメン-ベンゼン付加体とアセチレン類との反応、長田浩一・吾郷友宏・JIN Peng・永瀬 茂・時任宣博、日本化学会第93春季年会、立命館大学(草津市) 2013年3月20-25日。
 21. Synthesis, Structure, and Properties of a Stable 1,2-Dibromodialumane, T. Agou, K. Nagata, H. Sakai, Y. Furukawa, N. Tokitoh, The 12th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry, Kyoto, November 12-16, 2012.
 22. 1,2-ジアリアルジアルメンの捕捉反応、長田浩一・吾郷友宏・時任宣博、第59回有機金属化学討論会、大阪大学(吹田市) 2012年9月13-15日。
 23. Synthesis and Properties of a Stable 1,2-Dibromodialumane, T. Agou, K. Nagata, H. Sakai, Y. Furukawa, N. Tokitoh, The 25th International Conference on Organometallic Chemistry, Lisboa, Portugal, September 2-7, 2012.
- 〔図書〕(計1件)
1. T. Kawashima, T. Agou, J. Yoshino, "Chemical Sensors: Main Group Compounds for Anion Detection", in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, 2nd Ed., Vol. 1, Ed. by T. Chivers, Elsevier, pp. 1053-1068 (2013).
6. 研究組織
研究代表者
吾郷 友宏 (AGOU, Tomohiro)
京都大学・化学研究所・助教
研究者番号：90466798