

## 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：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13953

研究課題名(和文) アルミニウムと共役電子系の複合化に立脚した反応開拓

研究課題名(英文) Development of Molecular Transformation Through the Synergy of Aluminum and Conjugated Systems

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) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、アルモールを始めとした含アルミニウム共役電子系化合物の創製と、小分子活性化に基づく物質変換反応への応用を検討した。アルモールを配位子とした遷移金属錯体の開発においては、アルモール-鉄錯体の合成に成功し、その構造を明らかにすることができた。また、アルモールと種々の小分子との反応を検討したが、アルキンやニトリルなどの一部の分子については反応の進行を確認したものの、水素や一酸化炭素といった無機小分子との反応の進行は認められなかった。さらに、アルミニウムとリンを含む共役電子系化合物としてAl=P二重結合化合物であるホスファアルメンの合成についても検討を行い、その前駆体を得ることに成功した。

研究成果の概要(英文)：We have investigated the synthesis and reactivity of alumole (aluminacyclopentadiene)-transition metal complexes as potential catalysts for small molecule activation reactions. Reactivity of stable alumoles with various small molecules were also investigated, while inorganic small molecules, such as dihydrogen and carbon monoxide, did not react with the alumoles under ambient conditions. We have investigated the synthesis of phosphaalumenes, Al=P conjugated systems.

研究分野：有機典型元素化学

キーワード：アルミニウム アルモール 共役電子系 触媒反応 分子活性化 ホスファアルメン

### 1. 研究開始当初の背景

アルモール(アルミナシクロペンタジエン)はボロールの高周期元素類縁体であり、古くから合成や構造について関心が持たれていたが、安定なアルモールの例は無かった。筆者はこれまでの研究において、安定なアルモールの合成に初めて成功すると共に、二電子還元によって芳香族性ジアニオンへの変換が可能であることを報告している。また、アルミニウム上置換基としてハロゲン基を導入した1-ハロアルモールの合成に成功し、このものと種々のアルキン類との反応性について報告してきた。

### 2. 研究の目的

本研究では、アルモールを鍵反応剤とした種々の小分子の結合活性化反応を開発する。さらに、アルモールを配位子とした遷移金属錯体を合成し、アルモールと遷移金属の反応性の相乗効果による分子変換反応を開発する。

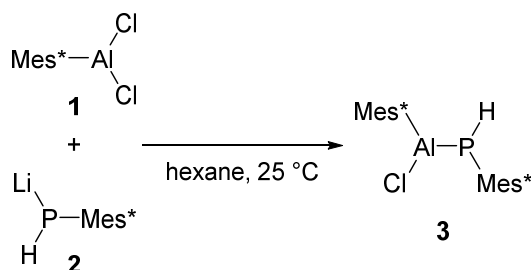
### 3. 研究の方法

筆者がすでに報告した安定アルモールを原料として、種々の遷移金属錯体との錯形成を行い、合成したアルモール-金属錯体の構造と反応性を明らかにする。また、ハロアルモールと水素や一酸化炭素などの小分子との反応を引き続き検討し、アルモールを鍵反応剤とした小分子活性化反応を開発する。さらに、アルミニウムとリンを含む共役電子系化合物であるホスファアルメンの合成と分子活性化への応用を検討する。

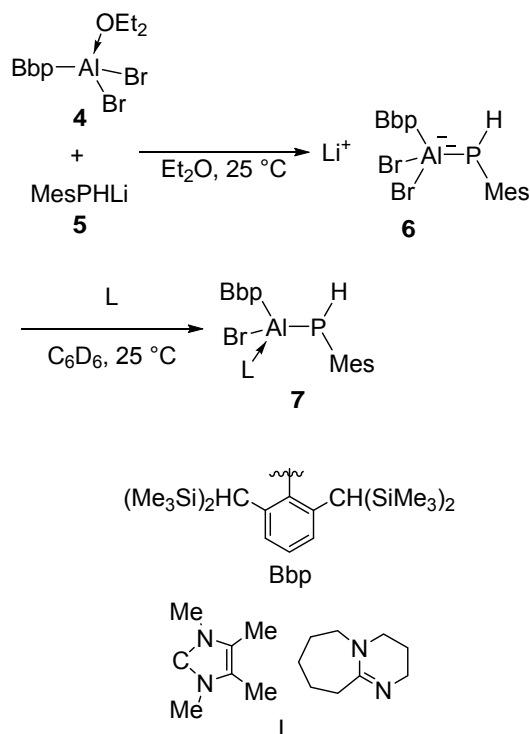
### 4. 研究成果

#### (1) ホスファアルメンの合成検討

ホスファアルメンはこれまでに安定な化合物としての合成単離例が無く、その構造や反応性には関心が持たれてきた。本研究では、かさ高い置換基を用いた立体保護によって、安定なホスファアルメンの合成を検討した。立体保護基として2,4,6-トリ(*t*-ブチル)フェニル基(Mes\*基)を導入したジクロロアルミニウム1とリチウムホスフィド2を反応させたところ、ホスファアルマン3の合成に成功した。3は、P-HおよびAl-Cl結合を持つホスファアルマンの初めての例である。3の脱HCl反応によるホスファアルメン Mes\*Al=P Mes\*の合成を検討したところ、P原子上の水素原子の脱プロトン反応が困難であり、目的のホスファアルメン Mes\*Al=P Mes\*を得るには至らなかった。

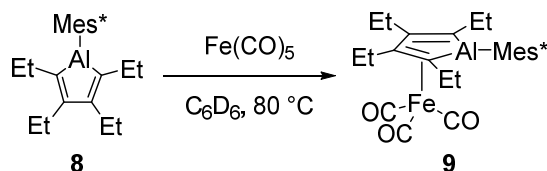


また、ルイス塩基の配位安定化を利用したホスファアルメンの合成についても検討を行った。Bbp基を有するジプロモアルマン4とリチウムホスフィド5の反応では、アルミニウムアート錯体6が生成した。6に*N*-ヘテロ環状カルベンまたはDBUを作用させたところ、アルミニウム上にこれらのルイス塩基が配位したホスファアルマン-ルイス塩基錯体7が得られた。しかしながら、7の脱プロトン化が進行せず、目的としたホスファアルメン-ルイス塩基錯体 Bbp(L)Al=P Mes を得るには至らなかった。



#### (2) アルモール金属錯体の合成と構造

筆者が報告した安定アルモール8と種々の金属錯体との錯形成を検討したところ、Fe(CO)<sub>5</sub>との反応によってピアノ椅子型錯体9が生成し、その構造を<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C NMR, IRスペクトル、および単結晶X線構造解析により明らかにした。錯体9は、アルモール8が4-ジエン配位子としてFeに配位した構造をとっておりAl部位は三配位構造であるため、Al部位のルイス酸としての反応性が期待されるが、ルイス塩基との反応は確認されなかった。これは、Mes\*基のかさ高さのために、Al部位の反応性がマスクされたためと考えられる。今後は、Al部位の立体障害を減少させたアルモールについて、金属との錯形成を検討する必要がある。



## 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 12 件)

- 1) Synthesis and Structure of Lewis Base-coordinated Phosphanylaluminanes 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-Bromoaluminum 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 (-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-) 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, 3<sup>rd</sup> 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 14<sup>th</sup> 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 14<sup>th</sup> 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 14<sup>th</sup> 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 11<sup>th</sup> 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