

# 電子欠損性アルミニウムクラスターの精密合成と機能解明

## Precise Synthesis of Electron-Deficient Aluminum Clusters and Elucidation of Their Properties

京都大学化学研究所 助教 吾郷 友宏

Institute for Chemical Research, Kyoto University, Tomohiro Agou

### 1. はじめに

クラスターとは金属や典型元素が数～数十原子集積した分子性物質であり、孤立原子・分子とも元素単体とも異なる新たな物質群として注目されている。クラスターの構成元素としては、遷移金属元素または典型元素、あるいはそれらを混合して用いることが可能であり、最近ではケイ素やリンなどの高周期典型元素を集積したクラスターについても活発に研究がなされている<sup>1</sup>。典型元素の中でも13族元素を集積したクラスターでは、13族元素が有する空のp軌道間の相互作用によってクラスター全体に広がったπ結合性LUMOが形成されることから、高い電子受容能の発現が予想されそれらの性質には興味を持たれる。13族元素クラスターについては、ホウ素からなるボラン類、および炭素を組み合わせたカルボラン類に関し幅広い研究が行われており、クラスターのサイズや形状、およびクラスター置換基に応じて様々な性質が発現することが知られている。

ホウ素クラスターの多種多様な性質から、アルミニウムに代表される高周期13族元素を集積したクラスター化合物に関して、それらの性質がホウ素類縁体と似ているのか異なっているのか、また異なるとしたらどのような差異があるのかに興味を持たれる。しかしながら、高周期13族元素クラスターに関する研究の多くは、13族元素のハロゲン化物の還元によって偶発的に得られたクラスターの各論的分析に留まっており、狙ったサイズ・形状のクラスターを精密に合成し、それらの性質を系統的に解明するまでには至っていない<sup>2</sup>。アルミニウムクラスターの性質解明には、サイズと構造を制御

可能な合成手法の構築と、それらの性質を分子科学的手法により詳細に解析していくことが求められる。そこで、**Figure 1**に示すように最小のクラスター単位であるAl<sub>2</sub>クラスターを出発点として三核・四核といった分子スケールのクラスターを合成し、それらの構造・性質を詳細に解析することで、クラスター結合エネルギーや電子受容能といった基礎的な物性解明を目指すこととした。

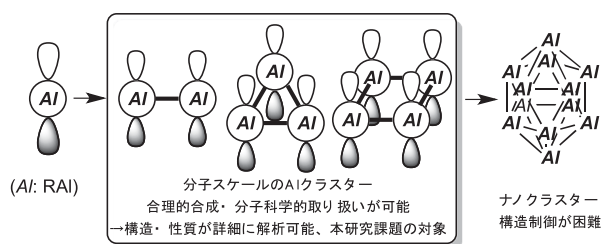
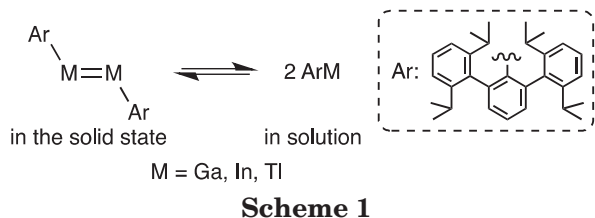


Figure 1

上述のAl<sub>2</sub>クラスターはアルミニウム間に二重結合を有するジアルメンと呼ばれる高周期典型元素間多重結合の一つであり、その性質には古くから関心を持たれてきた。一般に13族元素を含む不飽和化合物は高い反応性のため合成が非常に困難であるが、最近になって安定な化合物が報告されるようになってきている。Powerらは**Scheme 1**に示すように、かさ高いアリール基を保護基とすることで、ガリウム、インジウム、及びタリウム間の二重結合化合物の合成に成功している<sup>3</sup>。これらの二重結合は、対応する13族元素間単結合に比べ結合長が長く、溶液中では容易に単量体であるメタリレン(ArM, M = Ga, In, Tl)への解離が起こることが見出されている。また、ガリウム間二重結合化合物については、水素、アンモニアといった

ガス分子の活性化反応や、アルケンやアルキンとの環化付加反応が容易に進行することが報告されており、高周期 13 族元素間二重結合の特異な反応性に関心が持たれている。

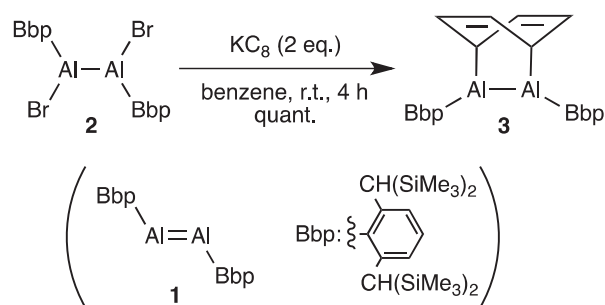


ジアルメンに関しては、これまでに安定な化合物としての合成例は無く、過渡的に発生したジアルメンの捕捉反応がわずかに二例報告されているのみであり<sup>4</sup>、ジアルメンの性質はほとんど分かっていない。本研究課題では、電子欠損性のアルミニウムクラスター化合物の精密合成法開発を念頭に、まずその最小単位であるジアルメンの合成と性質解明を目的として検討を行った。以下、ジアルメンの発生と捕捉の検討を中心に報告する。

## 2. 実験結果

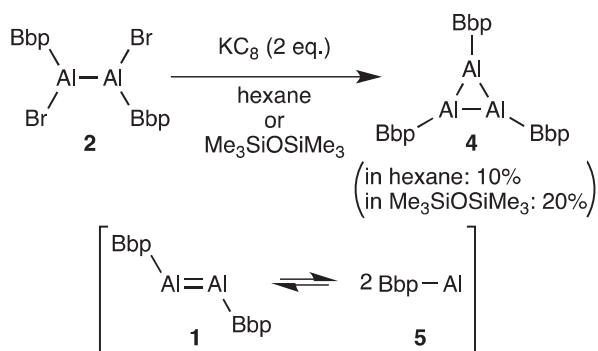
既に報告している Bbp 基(2,6-ビス[ビス(トリメチルシリル)メチル]フェニル基)を有する 1,2-ジブROMOジアルマン<sup>2</sup>の還元的脱臭素化によって、ジアルメン $\mathbf{1}$ の合成を試みた。ベンゼン中、室温で $\mathbf{2}$ に対し2当量の $\text{KC}_8$ を作用させたところ、ジアルメン $\mathbf{1}$ は観測されず、化合物 $\mathbf{3}$ が赤色固体として定量的に生成した(**Scheme 2**)。化合物 $\mathbf{3}$ の構造は、X線結晶構造解析によって決定した。化合物 $\mathbf{3}$ は、 $\mathbf{1}$ とベンゼンとの Diels-Alder 反応によって生成したものと考えられる。ベンゼン分子は 2,5-シクロヘキサジエン-1,4-ジイル基として $\text{Al}_2$ 部位に結合しており、形式的にはベンゼンは二電子還元されたジアニオンとなっていることが示唆される。6 $\pi$ 芳香族であるベンゼンは反応性が低い化合物であり、Diels-Alder 反応を進行させるには、電子不足なジエノフィルや遷移金属錯体化が必要とされている。今回の検討では、ジアルメン $\mathbf{1}$ が大きく低下した LUMO を有す

ため、ベンゼンの $\pi$ 軌道との効果的な軌道相互作用が可能となり、通常は起こりにくい Diels-Alder 反応が進行したものと考えられる。



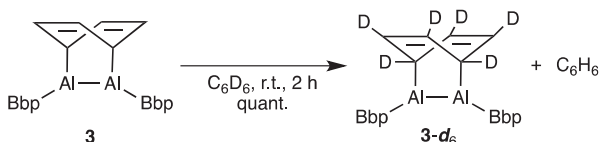
上記の結果から、芳香族炭化水素よりも反応性の低い溶媒を用いることで、ジアルメン $\mathbf{1}$ を単離可能であると考えた。ヘキサン中、 $\text{KC}_8$ を用いて $\mathbf{2}$ の還元を検討したところ、赤色の固体が得られたが複雑な混合物であった。この生成物をヘキサンから再結晶したところ、微量の赤色の単結晶が得られた。X線結晶構造解析から、この生成物は3つのアルミニウムからなる三角形クラスター化合物であるシクロトリアルマン $\mathbf{4}$ であることが分かった(**Scheme 3**)。溶媒をヘキサメチルジシロキサン( $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$ )に代えて同様の反応を行ったところ、やはり複雑な混合物となったが、再結晶によって化合物 $\mathbf{4}$ を20%の収率で単離することができた。化合物 $\mathbf{4}$ は、 $\mathbf{2}$ の還元で生じたジアルメン $\mathbf{1}$ が解離することでアルミレン $\mathbf{5}$ を生じた後、 $\mathbf{1}$ と $\mathbf{5}$ の会合、または三分子の $\mathbf{5}$ が会合することで生成したものと考えている。なお、 $\mathbf{4}$ の単結晶を重シクロヘキサンに溶解し $^1\text{H NMR}$ スペクトルを測定したところ、非常に複雑な混合物となっていることが分かった。この溶液を再び濃縮・静置したところ、微量の $\mathbf{4}$ の単結晶が回収された。これらの結果から、 $\mathbf{4}$ の三核クラスター構造は結晶中でのみ安定であり、溶液中では $\mathbf{1}$ や $\mathbf{5}$ といった活性種への分解を経由して、様々なアルミニウム化合物の混合物を与えることが示唆される。理論化学計算でも、 $\mathbf{4}$ のような中性のシクロトリアルマンは安定構造ではなく、対応するジアルメンとアルミレンへと解離することが示されている<sup>6</sup>。結晶中では、パッキン

グ力や、置換基間の van der Waals 引力などの弱い相互作用が集積されることにより、**4** の構造が安定化されたものと考えられる。



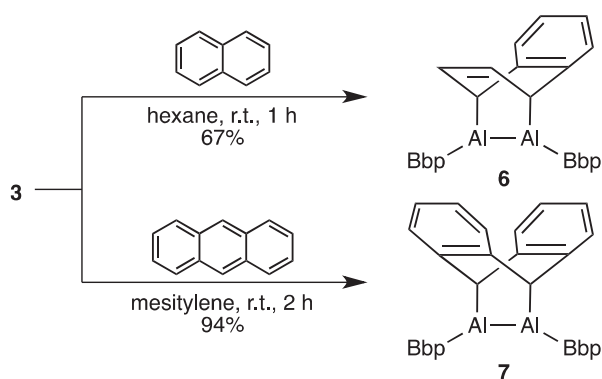
**Scheme 3**

化合物 **3** の溶液中での構造について知見を得るため、重ベンゼン溶液中の NMR スペクトル測定を行った。室温の <sup>1</sup>H NMR スペクトルでは、Bbp 基のシグナルには変化が見られないのに対し、5 ppm 付近のベンゼン環のシグナルが徐々に減少するとともに、フリーのベンゼン分子が増加するという現象が見られた。これは **Scheme 4** に示すように、**3** のベンゼン環が溶媒として用いた重ベンゼンと交換していることを示唆する結果である。この溶液から溶媒を除き、残渣をベンゼンに溶かした後に NMR スペクトルを測定したところ、**3** のスペクトルが再び観測されたことから、ベンゼンと重ベンゼンとの交換は可逆であることが分かった。一方、ヘキサン・シクロヘキサンといった飽和炭化水素や、芳香族でもメシチレンのようなかさ高い溶媒中では、**3** のベンゼン環の交換は見られなかった。加えて、重メチルシクロヘキサン中での **3** の温度可変 <sup>1</sup>H NMR スペクトルから、室温付近では **3** から部位からベンゼンが解離することで、ジアルメン **1** が過渡的に発生していることが示唆された。そこで、次に **3** と種々の試剤の反応による **1** の捕捉を検討した。



**Scheme 4**

付加体 **3** 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、**3** のベンゼン部位がこれらのアレーンに置き換わった付加体 **6,7** がオレンジ色の固体として定量的に得られた (**Scheme 5**)。単結晶 X 線構造解析から、付加体 **6,7** は **3** と同様に、ジアルメン **1** がアレーンに対し [2+4] 環化した形式の構造であることを確認した。付加体 **3** では、重ベンゼン中でベンゼン環の交換が見られたのに対し、付加体 **6,7** ではアレーン部位と重ベンゼンとの交換は観測されなかった。



**Scheme 5**

また、アルケンまたはアルキンなどの不飽和炭化水素を用いたジアルメン **1** の捕捉についても検討した。アルケン、ブタジエン、末端アルキン、及びジアルキルアルキンの場合は複雑な混合物となり生成物を同定できなかったが、ビス(トリメチルシリル)アセチレンを室温で作用させた場合には単一の生成物が赤色固体として得られた。X 線結晶構造解析から、この生成物はジアルメン **1** とアルキンの [2+2] 環化付加体 **8** であることが分かった (**Figure 2**)。ナフタレン付加体 **6** とビス(トリメチルシリル)アセチレンとの反応でも同じ生成物 **8** が得られたが、加熱 (50 °C) が必要であり、また反応時間を延長しても反応の完結には至らなかった。

一方、ベンゼン付加体 **3** に対しジフェニルアセチレンを作用させた場合には、**8** と同様の Al<sub>2</sub>C<sub>2</sub> 四員環 **9** が主に生成したが、同時に微量の新規化合物の生成が確認された。粗生成物をヘキサンから再結晶したところ、この新規化合物が優先的に結晶化し、単結晶 X 線構造解析

からビシクロ [2.1.1] ヘキサ -2- エン骨格を中心に有する化合物 **10** であることが分かった。化合物 **10** はジアルメン **1** に対し二分子のジフェニルアセチレンが付加した後、骨格の異性化が起きた形式の化合物である。なお、過剰量のビス (トリメチルシリル) アセチレンと **3** との反応も検討したが、**10** に対応する化合物 **11** は得られなかった。

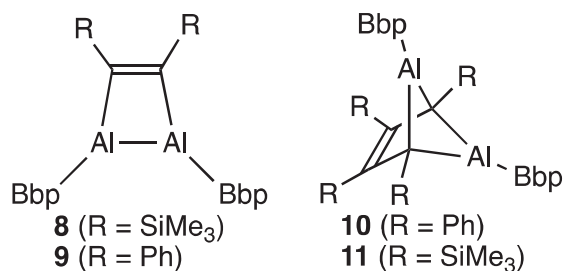
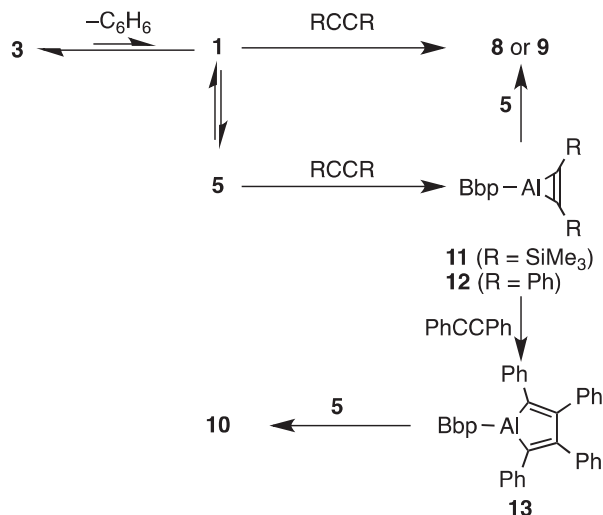


Figure 2

ジアルメン **1** と 2 分子のアルキンとの反応生成物 **10** の生成機構を明らかにするため、以下の検討を行った。まず、Al<sub>2</sub>C<sub>2</sub> 四員環 **8,9** に対し過剰量のアルキン RCCR (R = SiMe<sub>3</sub>, Ph) を作用させたところ、**10,11** の生成は見られなかった。いったんこれらの四員環化合物が生成すると、反応はこの段階でストップし、二分子目のアルキンの付加は起こらないと考えられる。また、化合物 **3** とジフェニルアセチレンとの反応の条件を検討したところ、**3** の濃度が低く、また反応温度が高いほど、**9** の生成が抑制され、**10** の生成率が向上することが分かった。最終的には、50 °C に加熱したジフェニルアセチレンのヘキサン溶液に対し、**3** のヘキサン溶液をゆっくりと滴下したところ、**9** の生成はほとんど見られず、**10** を収率 48% でオレンジ色の結晶として得ることができた。

これらの結果から、ベンゼン付加体 **3** とアルキン類との反応について、Scheme 6 に示す機構を考えた。



Scheme 6

最初に、**3** からベンゼンが解離することで、中間体としてジアルメン **1** が生成する。アルキンの反応性または濃度が高い場合、活性な **1** がアルキンによって即座に捕捉されることで、[2+2] 環化付加体 **8,9** が生成する。一方、アルキンの反応性や濃度が低いために **1** の捕捉反応速度が遅い場合には、捕捉反応よりも先に **1** が単量体であるアルミレン **5** へと解離し、このものがアルキンと反応することで、AlC<sub>2</sub> 三員環中間体 **12,13** が生成する。化合物 **12** (R = SiMe<sub>3</sub>) では、トリメチルシリル基のかさ高さのため、もう一分子のアルキンとの反応は進行せず、代わりに **5** と反応することで **8** を与えると考えられる。一方、**13** (R = Ph) はもう一分子のジフェニルアセチレンと反応して AlC<sub>4</sub> 五員環中間体 **14** となり、これが **5** と反応することで **10** を与えるという経路である。なお、化合物 **14** のような AlC<sub>4</sub> 五員環 (アルモール) は、有機アルミニウム化学種の関連するいくつかの反応において中間体として提唱されている。なお、これまでに安定なアルモール誘導体としてはアルミニウム上にジエチルエーテルが配位した錯体が報告されているのみであったが、我々はごく最近ルイス塩基の配位なしに安定なアルモールの合成に成功している。今後は、これらの付加体の生成機構を明らかにするため、中間体の直接観測および捕捉実験や、理論化学計算による反応機構解析を行なっていく予定である。



### 3. まとめ

本研究課題において我々は、アルミニウムクラスターの最小単位であり、アルミニウム間二重結合化合物であるジアルメンの合成を目的として研究を行った。現在のところジアルメンの単離には至っていないが、ジアルメンの捕捉生成物と考えられるアレーン付加体およびシクロトリアルマンの単離に成功し、それらの構造を明らかにした。また、アレーン付加体と種々の不飽和炭化水素との反応から、アレーン付加体がジアルメンの等価体としての性質を有することを見出した。この結果は、アレーン付加体がアルミニウムクラスターの合成において  $\text{Al}_2$  ユニットとして利用しうることを示唆するものであり、今後はアレーン付加体を活用したアルミニウムクラスターのボトムアップ合成を検討していく予定である。また、本研究課題では合成単離できなかったジアルメンに関しても、置換基の立体的・電子的効果をチューニングすることで、その合成・単離を引き続き検討する。

### 謝辞

本研究は京都大学化学研究所の長田浩一氏、時任宣博教授との共同研究です。理論化学計算に関しては、京都大学福井謙一記念研究センターの J. D. Guo 博士、P. Jin 博士、永瀬 茂シニアリサーチフェローのご協力を頂きました。また一部の X 線結晶構造解析は、SPring-8 の BL38B1 ビームラインで行いました（課題番号 2012A1285）。本研究を援助していただいた公益財団法人京都技術科学センターに感謝致します。

### 参考文献

1. *Molecular Clusters of the Main Group Elements* (Eds: M. Driess, H. Nöth). Wiley, Weinheim, Germany, **2004**.
2. *The Group 13 Metals Aluminum,*

*Gallium, Indium, and Thallium* (Eds: S. Aldridge, A. J. Downs). Wiley, Chichester, U.K., **2011**.

3. a) N. J. Hardman, R. J. Wright, A. D. Phillips, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2842; b) R. J. Wright, A. D. Phillips, A. D. Hardmann, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8538; c) R. J. Wright, A. D. Phillips, S. Hino, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4794.
4. a) R. J. Wright, A. D. Phillips, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10784; b) C. Chui, X. Li, C. Wang, J. Zhang, J. Cheng, X. Zhu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2245.
5. T. Agou, K. Nagata, H. Sakai, Y. Furukawa, N. Tokitoh, *Organometallics* **2012**, *31*, 3806.
6. G. N. Srinivas, A. Anoop, E. D. Jemmis, T. P. Hamilton, K. Lammertsma, J. Leszczynski, H. F. Shaefer, III, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 16397.
7. Xi, Z.; Li, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2950.
8. a) H. Hoberg, R. Krause-Gönig, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *127*, C29; b) C. Krüger, J. C. Sekutowski, H. Hoberg, R. Krause-Gönig, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *141*, 141.

### 研究成果発表

1. 長田浩一、吾郷友宏、JIN, Peng、永瀬茂、時任宣博、第 93 日本化学会春季年会、3F3-50.
2. 長田浩一、吾郷友宏、時任宣博、第 39 回有機典型元素化学討論会、O-27.
3. 長田浩一、吾郷友宏、時任宣博、第 58 回有機金属化学討論会、P3C-25.
4. T. Agou et al., manuscript in preparation.