

かさ高いフェロセニル基を有するハロアルマンおよびジハロアルマン誘導体の合成と構造

(筑波大院数理¹・筑波大数理物質, TREMS²) ○安済 統瑚¹・笹森 貴裕²

Synthesis and Structures of Haloalumanes and Dihaloalumanes Bearing a Bulky Ferrocenyl Group (¹Graduate School of Science and Technology, University of Tsukuba, ² Department of Chemistry, Institute of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, and TREMS)

○Togo Anzai,¹ Sasamori Takahiro²

In general, trivalent haloalumane derivatives are known to exhibit higher order structure with halogene bridging due to stabilization of the vacant 3p orbital of the Al atom by the intermolecular coordination of the lone pair of the halogene atom. Thus, the inherent high-electrophilicity of trivalent tricoordinated alumanes should be weakened. In this study, we aimed to synthesize trivalent tricoordinated haloalumanes existing as monomers by kinetic and thermodynamic stabilization with bulky ferrocenyl ligands. As a result, we have succeeded in the synthesis of ferrocenyl dihaloalumane and solvent-coordination-free bis(ferrocenyl)haloalumane derivatives by the reaction of (Fc*Li)₂, a bulky ferrocenyl lithium dimer, with various aluminium halides. In particular, during the formation of bis(ferrocenyl)-bromoalumane and -iodoalumene, the unexpected 1,1'-migration at *ipso*-position of Al atom were observed to give the corresponding isomers. We will report the structure and reactivity of the obtained bis(ferrocenyl)haloalumane derivatives.

Keywords : Aluminium; Ferrocene; Bis(ferrocenyl)haloalumane; Ferrocenyldihaloalumane

一般に、三価のハロアルマン誘導体は、空の 3p 軌道に由来する高い Lewis 酸性により、架橋構造をもつ高次構造を有し安定化されており、三価三配位アルマン本来の高い求電子性が弱められている。今回我々は、かさ高いフェロセニル基による速度論的安定化と熱力学的安定化によって、単量体として存在する三価三配位ハロアルマン類の合成を目的とし検討を行った。その結果、かさ高いフェロセンのリチオ体である (Fc*Li)₂ と種々のハロゲン化アルミニウムとの反応により、かさ高いフェロセニル基を有する、フェロセニルジハロアルマンおよび溶媒配位のないビス (フェロセニル) ハロアルマン誘導体の合成に成功した。特に、ビス (フェロセニル) ブロモアルマンおよびビス (フェロセニル) ヨードアルマンの合成の際に、Fc*基の 1,1' 位でアルミニウム置換位置が転位した生成物が得られたことから、反応系中で特異な構造異性化が進行することがわかった。本発表では、これら得られたビス (フェロセニル) ハロアルマン誘導体の構造および反応性について報告する。

