

報告番号	甲 第 14035 号
------	-------------

主 論 文 の 要 旨

論文題目 炭素置換アルマニルアニオンの合成と性質の解明
(Synthesis and Property of an Alkyl-Substituted Alumanyl Anion)

氏 名 車田 怜史

論 文 内 容 の 要 旨

本研究では炭素置換基を有するアルマニルアニオンを合成し、性質の解明を行った。

Chapter 1: General Introduction

第一章では、アルミニウムのアニオン種であるアルマニルアニオンと等電子構造であり有機合成において重要な役割を果たす中性炭素二価化学種のカルベン、およびアルミニウムと同じく 13 族元素であるホウ素のアニオン種であるボリルアニオンの性質や有機合成への応用について詳細に記し、本研究の背景とした。

Chapter 2: Synthesis and Properties of Alkyl-Substituted Alumanyl Anion

第二章では炭素置換基を有するアルマニルアニオンの合成を記す。アルマニルアニオンは非共有電子対由来の塩基性と空の 3p 軌道をアルミニウム中心に同時に有する高反応性化学種であるが、本研究以前に報告されていたアルマニルアニオンは窒素置換基による π 電子供与や電子求引性有機効果および分子内でのルイス塩基の配位による電子的安定化の利用により合成されていた。一方で、炭素置換基は先に示したような電子的安定化効果を持たないため、これを利用することでアルマニルアニオンの真の性質を明らかにできると考えた。そこで、アルミニウムと同じく第三周期元素であるケイ素やリンの低酸化数化学種の安定化に実績のある嵩高いシリル基を 4 つ有する環状アルキレン配位子を利用することとした。実際に環状ジアルキルアルミニウムのハロゲン化物を合成し、続く段階的な還元反応により炭素置換アルマニルアニオンを赤色の結晶として得た。 ^1H NMR スペク

トルは対称性の高い C_{2v} 対称のパターンのシグナルを与え、単結晶 X 線構造解析によりアルミニウムが平面三配位をとる構造を明らかにした。環状配位子の 2 つの炭素と中心アルミニウムがなす C-Al-C 結合角は約 90° であり、環状配位子による結合角の規制を通した非共有電子対の s 性を上昇させることによる安定化が存在しているといえる。DFT 計算からアルマニルアニオンの非共有電子対および空の 3p 軌道に相当する分子軌道は、それぞれ HOMO および LUMO+8 にみられたことからカルベンと似た電子構造を持つことが明らかになった。また、NBO 解析からアルミニウムの空の 3p 軌道に対する軌道相互作用による安定化は 9-15 kcal/mol 程度と僅かであると見積もられた。一方で、炭素置換アルマニルアニオンは赤色の結晶であったため紫外可視光吸収を測定すると、468 nm に吸収を与え、TD-DFT 計算からこの遷移にはアルミニウム上の非共有電子対と空の 3p 軌道が関与していることが明らかになった。また、この吸収は他の電子的安定化を受けているアルマニルアニオンよりも長波長側に観測されており、アルマニルアニオンの真の性質が反映された結果といえる。

Chapter 3: Reactivity of Alkyl-Substituted Aluminum Anion

第二章では炭素置換アルマニルアニオンの反応性を記す。2018 年に初のアルマニルアニオンが合成されて以来、反応性の調査が行われてきた。それらは、a) 求核置換 b) トランスメタル化 c) 酸化的付加 d) 環化付加 e) 還元 の 5 つに大別される。所属研究室では炭素置換アルマニルアニオンの b), c) および e) に相当する反応性が調査されていた。本章では a) および b) について、炭素置換であることの特徴とともに記す。求核置換に関しては、アルキル求電子剤であるメチルトリフラーに対する反応により対応するメチルアルマンを与えることから明らかにした。酸化的付加は種々の芳香族化合物に対して進行した。ヘキサフルオロベンゼンに対しては、1-, 4-位の C-F 結合に酸化的付加を起こしジアルミニウム化学種を与えた。ヘキサフルオロベンゼンの等量を増やすことで、モノアルミニウム化体も観測されたが、10 等量まで増やしてもジアルミニウム化は完全には抑制されなかった。これは、2 回目の C-F 酸化的付加が 1 回目で導入されたアルミニウム部位により加速されたことを表しており、 S_NAr 型の酸化的付加においてアルミニウム部位が強い電子求引性基として作用したためといえる。一方で、ベンゼンとの反応では C-H 酸化的付加が進行したが、他の電子的安定化アルマニルアニオンとベンゼンの同様な反応よりも遥かに穏やかな条件で反応が進行することから、電子的安定化を持たない炭素置換アルマニルアニオンの高反応性を反映する結果となった。トルエンとの反応では、完全な選択性でメタ位 C-H を切断することを明らかにした。この選択性の起源を明らかにするために詳細な反応機構を調査した。炭素置換アルマニルアニオンをトルエンおよび重水素化トルエンに溶解させ分解する速度を見積もったところ、Kinetic Isotope Effect (KIE) は 1.51 と見積もられた。関連する反応としてホウ素のアニオン種によるベンゼンの脱プロトン化は、B-H-C が直線上に並ぶ構造の遷移状態を経て進行するが、この反応の KIE が 2.8 と報告されている。すなわち、アル

マニルアニオンとトルエンの反応は、脱プロトン化とは異なる機構を経るといえる。DFT 計算からこの反応は、マイゼンハイマー型の間体を経由する S_NAr 型の反応であることが明らかになった。律速段階はアルマニルアニオンの求核付加であり、その遷移状態は小さい KIE を反映するベント型の構造であった。遷移状態の分子軌道を見ると、アルミニウムが結合した炭素から見て 2,4,6-位に負電荷を有することが分かった。ここで、パラ位 C-H 切断の遷移状態では 4 位に置換した電子供与性のメチル基による電子反発により不安定化を受け一方で、メタ位切断ではこの不安定化がなく低エネルギーであることが選択性の起源となった。一方で、続くヒドリド脱離の遷移状態の構造を詳細に解析すると、脱離するヒドリドとアルミニウムの間には相互作用が存在していると分かり、アルミニウムのルイス酸性による反応の加速効果の存在が明らかになった。さらに、他の一置換ベンゼンとの反応を検討したところ、フルオロベンゼンにはメタ位 C-H に酸化的付加が進行したが、C-F 結合切断も競合した。アニソールとの反応では、フェノキシドが脱離する S_N2 反応が進行する一方で、ジフェニルエーテルに対してはメタ位 C-H 切断が進行した。

Chapter 4: Synthesis and Properties of (Dialkyl)(Diaryl)Alumaborane Possessing Electronically Non-Stabilized Al-B σ -bond

第四章では、電子的安定化のないアルマボランの合成および性質について記す。中性の 3 配位 13 族元素化合物は空の軌道由来のルイス酸性を有するが、窒素置換基からの π 電子供与、ルイス塩基の配位あるいは分子間での 3 中心 2 電子結合の形成によりルイス酸性が低下する。炭素置換の 13 族元素化合物はこの安定化が存在しないために高いルイス酸性を有する。また、2 つの 13 族元素を隣接させると、空の軌道の重なり合いによりルイス酸性が向上することが B-B 結合を有するジボランを用いて調査されている。アルマボランは Al-B 結合を有する化合物であり、ジボランと同様な軌道の重なり合いにより高ルイス酸性を有すると考えられるが、それまでに合成されたものはいずれも窒素置換基やルイス塩基あるいは分子間での 3 中心 2 電子結合による安定化を受けていた。すなわち、アルマボランの真の性質は明らかになっていなかったため、電子的安定化を与えない炭素置換のみを有するアルマボランの合成および性質の解明に着手した。炭素置換アルマニルアニオンと炭素置換ホウ素求電子剤であるジメシチルフルオロボランを反応させると、ホウ素へのアルミニウムの求核置換が進行するとともに脱離するフルオリドがアルミニウム配位することで、Al-B 結合を有する(ボリル)(フルオロ)アルミナートが生成した。続いてアルミニウム上に残存するフルオリドをトリメチルシリルトリフラート作用によりフルオロシランとして脱離させることで(ジアルキル)(ジアリール)アルマボランを得た。その 1H NMR スペクトルは対称性の高い C_{2v} 対称のパターンのシグナルを与え、単結晶 X 線構造解析によりアルミニウムとホウ素がともに平面三配位をとる構造を明らかにした。また、アルミニウムとホウ素の平面は約 60° ねじれていた。電子構造を理解するために DFT 計算を行うと、最安定化構造は結晶構造をよく再現する約 60° の二面角を有していた。このとき、HOMO は

Al-B σ 結合である一方でホウ素とアルミニウムの空の軌道はそれぞれ LUMO と LUMO+1 に寄与していた。二面角を変化させて計算を行うと、20°ねじれているときに最も LUMO が低下し、アルミニウムとホウ素間に重なった空の軌道を与えた。なお、この構造は最安定化構造より 0.3 kcal/mol だけ不安定であり、溶液中でこの配座を容易にとれるといえる。さらに NBO 解析からは僅かに Al-B 結合が Al⁺および B⁻に分極していることが分かった。一方で、紫外可視光吸収スペクトルを測定すると、452 nm に吸収が見られており、他の電子的安定化アルマボランが無色であることと対照的な結果であった。TD-DFT 計算によりこの吸収は HOMO-LUMO 遷移に帰属可能であり、電子的安定化を受けていないアルマボランに特徴的な性質といえる。続いてアルマボランの反応性を調査した。CO との反応では C≡O 三重結合およびホウ素上のメシチル置換基のベンジル C-H 結合が切断された生成物が得られた。この反応の最初の段階は、CO のアルミニウムあるいはホウ素への配位であるが、DFT 計算からホウ素へ配位する経路が有利であることが分かった。一方で、アルマボランとジメチルスルホキシドとの反応では脱酸素が進行した。この反応においてもスルホキシドの酸素がホウ素あるいはアルミニウムに配位する 2 つの経路が存在するため、DFT 計算を行うと、アルミニウムへの配位を経る方が有利であると分かった。以上をまとめると、CO との反応では軌道相互作用支配で軌道エネルギーの低いホウ素へ配位、ジメチルスルホキシドとの反応ではクーロン相互作用支配で負に帯電した酸素が電氣的に陽性なアルミニウムへ配位といったそれぞれ異なる機構を経ることが明らかになった。

Chapter 5: Conclusion

第五章では炭素置換アルマニルアニオンの合成、反応性の調査、新規化合物の合成といった一連の研究についてまとめ結論とした。