

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 14035 号
------	---------------

氏 名 車田 怜史

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)

論文審査担当者

主査	名古屋大学	工学研究科	教授	山下 誠
委員	名古屋大学	工学研究科	講師	伊藤 淳一
委員	名古屋大学	工学研究科	教授	忍久保 洋
委員	東北大学	理学研究科	教授	岩本 武明

論文審査の結果の要旨

車田怜史君提出の論文「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)」は、従来合成例の全く無かったアルキル置換アルミニウムアニオンの合成、構造、性質を系統的に明らかにしている。各章の概要は以下の通りである。

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ポ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、本研究の背景としている。

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している。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。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。

第三章では炭素置換アルマニルアニオンの反応性を記している。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ト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。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結合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KIEおよびDFT計算により詳細な反応機構を調査している。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。

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している。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チルフルオロボランを反応させると、Al-B結合を有する(ポリル)(フルオロ)アルミナートが生成した。続いてMe₃SiOTfを作用させることによりAl上に残存するフッ化物イオンをフルオロシランとして脱離させることで目的の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。電子構造を理解するためにDFT計算を行うと、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。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。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。DFT計算を行うと、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。

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、本博士論文の結論を与えている。

以上のように本論文ではアルキル置換アルミニウムアニオンの特徴的な性質を系統的に明らかにしている。本論文により得られた結果は、基礎化学的に重要であるのみならず、含アルミニウム化合物の多様な合成などの応用において重要な知見であり、工学の発展に寄与するところが大きいと判断できる。よって、本論文の提出者である車田怜史君は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格があると判断した。