

報告番号	甲 第 13247 号
------	-------------

主論文の要旨

論文題目 **Reactivity of An Alkyl-substituted Al Anion**
(アルキル置換アルミニウムアニオンの反応性)

氏 名 杉田 健悟

論文内容の要旨

Chapter 1. General introduction

カルベンは中心炭素上に二つの共有結合と一つの孤立電子対を持つ二価の 6 電子炭素化学種である。カルベンと等電子構造かつ炭素中心を他の典型元素に置き換えた化合物はカルベンアナログと呼ばれている。周期表で一つ隣の 13 族元素置換のカルベンアナログとして一つの共有結合と一つの配位結合からなる塩基安定化ポリレンやアルミレンが報告されている。さらに、ホウ素やアルミニウム上に二つの共有結合を持つ化合物は中心元素上に負電荷を有する。これらはそれぞれ、ボリルアニオンおよびアルマニルアニオンと呼ばれる。6 電子系ボリルアニオンは 2006 年に初めて単離され、現在に至るまで多くの反応性がすでに明らかになっている。アルマニルアニオンは 2018 年に塩基安定化を受けた 8 電子系塩基安定化アルマニルアニオン種が単離され、2019 年には 6 電子系アルマニルアニオンの単離が報告されているが窒素や酸素原子による安定化を受けたアルミニウムアニオンの合成および反応性の調査に限定されている。

所属研究室では、アルキル置換アルマニルカリウム(以下、**1**)の合成を報告しており、**1**は求電子剤への求核置換反応、室温下でのベンゼンの脱プロトン化、ヘキサフルオロベンゼンへの芳香族求核置換反応が進行するため、プレnstedd 塩基として振舞うことがすでに明らかになっている。本研究では **1** の新しい反応性の明らかにする目的で、種々基質との検討を行った結果、3 つの新しい反応性を示すことを明らかにしたので概要を以下に示す。

Chapter 2. Reactivity of Dialkylaluminumpotassium toward Unsaturated Hydrocarbons

低酸化数の中性およびアニオン性アルミニウム化合物は不飽和炭化水素との反応により、アルミニウム含有(1+2)および(1+4)環化体を与えることが知られている。しかしながら、低酸化数アルミニウム化合物による環化反応において、二種類の反応性を示す化合物は 2 例のみであり、またアルケンへの付加においては立体選択性に関する議論は行われていない。本章では、**1** と不飽和炭化水素との反応検討を行ったところ、(1+4)および(1+2)環化反応の進行を明らかにした上で得られた化合物の構造および計算化学によってその反応機構について言及する。**1** に対し、ナフタレンおよびアントラセンを作用させたところ(1+4)環化付加が進行し、アニオン性 4 配位アルミニウムで架橋したベンゾノルボルナジエン誘導体を与えた。同様に、ジフェニルアセチレンおよびジボリルアセチレンとの反応では(1+2)環化反応が進行し、それぞれジフェニルアルミナシクロプロペン、ジボリルアルミナシクロプロペンを与えた。(E)-および(Z)-スチルベンとの反応では ¹H NMR より同一生成物のシグナルを与え、反応生成物に[2.2.2]-Cryptand を作用させて再結晶を行うと、フェニル基が互いにトランスの位置に配置している *trans*-ジフェニルアルミナシクロプロパンを与えた。環化生成物の生成は各種 NMR 測定、元素分析および単結晶 X 線構造解析により明らかにした。DFT 計算により、**1** とナフタレン、ジフェニルアセチレン、(E)-および(Z)-スチルベンとの反応の機構の調査を行った。まず、全ての基質は **1** のカリウム上のトルエンと配位子交換が進行し、反応が開始する。ナフタレンとの反応では、(1+2)環化反応が進行し、三員環中間体を生じる。その後アルミニウム中心の転位による環拡大によって(1+4)環化体が生成していることがわかった。ジフェニルアセチレンおよび(E)-スチルベンとの反応では、アルミニウム中心が協奏的に二重結合および三重結合へ付加して、三員環生成物を与えることが明らかになった。(Z)-スチルベンとの反応では、**1** の二重結合への付加が進行した後、カルボアニオン遷移状態を経由して、C-C 単結合の回転を伴いながらカルボアニオンが三配位アルミニウム中心へ付加することでより熱力学的に安定なトランス体のアルミナシクロプロパンを与えていることが明らかになった。

Chapter 3. Synthesis and Photophysical Properties of An Aluminylttrium complex

遷移金属錯体上のアルミニウム配位子はアルミニウム自身の電子欠損性を補填するため、アルミニウム上が 4 配位かそれ以上を取りながら錯形成するケースが多く報告されている。3 配位のアルミニウムを配位子として持つ錯体は数多ある錯体の中で 9 例のみである。つまり、合成手法がかなり限定的である。一方で、求核的にアルミニウム配位子を導入する例は塩基安定化を受けた 8 電子系アルマニルアニオンを用いたアルマニル錯体の合成のみである。今回、**1** とカチオン性のジアルキルイットリウム錯体を低温下で混合することでアルマニルイットリウム錯体(以下、**2**)を単離した。**2** は求核的に三配位のアルマニル配位子を導入した初めての遷移金属錯体であり、かつ従来存在しなかったアルミニウム-イットリウム間で二中心二電子結合を持つ化合物である。**2** の生成は各種 NMR 測定、

元素分析および単結晶 X 線構造解析によって明らかにした。2 の DFT 計算により HOMO は Al-Y の σ 結合上に局在し、LUMO はアルミニウムの 3p 軌道とイットリウムの 4d の重なり軌道であった。イットリウム上の置換基が同じ既報のジアミノボリリットリウム錯体と HOMO-LUMO ギャップの比較を行ったところ、2 の HOMO レベルは上昇し、LUMO レベルが低下することが明らかになった。2 のシクロヘキサン中の紫外可視吸収スペクトルを測定したところ、二つの極大吸収波長 351 nm ($\epsilon = 3700$) および 420 nm ($\epsilon = 2400$) を示し、TD-DFT 計算により、432 nm の吸収は HOMO から LUMO への遷移であることがわかった。2 は π 電子を持たないにも関わらず、可視光領域に吸収を示した。これはジアルキルアルマニル配位子の高い σ ドナー性と空の軌道同士の重なりによる電子親和性の向上に起因すると考えられる。2 の Al-Y 単結合の性質を明らかにするため、Atoms in Molecules 計算を行ったところ、bond critical point における Al-Y 結合は原料の 1 の Al-K 結合よりも低いイオン性の結合であることが明らかになった。

Chapter 4. Single Electron Transfer Reaction toward Group 4 Metal Complexes

一電子還元反応による三価の 4 族金属錯体の合成法としては、アルカリ金属による還元反応、二価錯体と四価錯体の均化反応およびシリルアミドの *N*-ヘテロ環芳香環の脱離を伴う電子移動反応が報告されている。今回、アルミニウムアニオン 1 と第 4 族金属錯体との反応検討を行ったところ、金属上が一電子還元を受けた三価の錯体の生成を明らかにした。0.5 等量のジルコノセンジクロリドとの反応では、ジルコニウム上の一電子還元反応とシクロペンタジエニル基の脱プロトン化反応が進行し、カチオン性の三価のジルコニウム二量体が得られた。また、チタンテトライソプロポキシドとの反応では、チタン上が一電子還元を受けたジアルコキシアルミナートが配位したカチオン性三価のチタン錯体を得られた。いずれの錯体の構造は単結晶 X 線構造解析により明らかにした。得られたチタン錯体の DFT 計算により錯体上の不対電子はチタン:アルミニウム比、約 6.5:1 で局在化しており、実際 ESR 測定により、分子内のアルミニウムとの超微細分裂を観測した。

Chapter 5. Conclusion of This Thesis

ジアルキルアルマニルアニオン(1)と不飽和炭化水素との反応では、1 が低酸化数アルミニウム化合物として酸化的環化反応が進行する反応性を明らかにした。カチオン性イットリウム錯体との反応では、1 はアルミニウム求核剤として振舞い、今までに存在しなかった Al-Y 結合化合物を与えた。2 の DFT 計算および紫外可視吸収スペクトルから遷移金属元素と典型元素の空軌道を活用した新しい物性を明らかにした。第 4 族金属との反応では金属上の一電子還元反応が進行し、今まで報告例の無かったアルミニウムアニオンの新しい反応性を明らかにした。