

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 13247 号
------	---------------

氏 名 杉田 健悟

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)

論文審査担当者

主査	名古屋大学	教授	山下 誠
委員	名古屋大学	教授	大井 貴史
委員	名古屋大学	教授	斎藤 進
委員	名古屋大学	講師	伊藤 淳一

論文審査の結果の要旨

杉田健悟君が提出した論文「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)」は、同君の所属する研究室において最近報告されたジアルキルアルミニウムを中心とするアニオン種の反応性を明らかにするために、不飽和炭化水素類との反応、3族金属錯体との反応、4族金属錯体との反応を行い、その結果を系統的にまとめたものであり、以下の5章から構成されている。

第1章では、カルベンと等電子体の関係にある13族元素の低酸化数分子性化合物の性質に関してこれまでに行われてきた研究を俯瞰している。その中で、既知の低酸化数アルミニウムアニオンの反応性について詳細にまとめている。求核性のアルミニウムアニオンは2018年に最初の例が報告された化学種であり、比較的新しい化合物であるため、全ての報告を網羅した序論として本章を構成しており、本博士論文研究の目的と意義について述べている。

第2章では、ジアルキルアルマニルアニオンと不飽和炭化水素の反応性を解明するため、ナフタレン・アントラセン・ジフェニルアセチレン・ジボリルアセチレン・(E)-および(Z)-スチルベンとの反応について述べている。ナフタレンおよびアントラセンとの反応では、(1+4)型の付加環化が進行し、アルミニウムが置換したベンゾノボルネン誘導体を与えることをX線結晶構造解析およびNMRスペクトル測定により明らかにした。ジフェニルアセチレン・ジボリルアセチレンとの反応では、(1+2)型の付加環化が進行、アルミナシクロプロペンが得られることを明らかとした。前者の反応では得られたアルミナシクロプロペンの加水分解を行うことで、その炭素原子の塩基性も見いだしている。スチルベンは(E)体および(Z)体のどちらを用いても、2つのフェニル基がtransに位置する同じ生成物を与えることを見いだすと共に、DFT計算を用いてその反応機構を明らかとした。これらにより、ジアルキルアルマニルアニオンが低酸化数のアルミニウム化合物として反応することを明らかとした。

第3章では、ジアルキルアルマニルアニオンのトランスメタル化による、3族金属アルマニル錯体の合成と性質の解明を述べている。アルマニルアニオンに対して、カチオン性のイットリウム錯体 $[Y(CH_2SiMe_3)_2(thf)_3][BPh_4]$ を反応させると、Al-Y結合を有するアルマニルイットリウム錯体が得られることを明らかとした。X線結晶構造解析およびNMRスペクトル測定により、この化合物は固体中でも溶液中でもAl-Y結合を有することを見いだすと共に、DFT計算によりHOMOがAl上に存在すること、LUMOはAlとYの空軌道が重なって形成されていること、Al-Y結合はAl原子が負電荷を有するように分極していること、を明らかとした。また、紫外可視吸収スペクトルによりこのアルマニルイットリウム錯体は可視光領域に吸収を示すこと、TD-DFT計算によりその吸収はHOMO-LUMO遷移に帰属できることを示し、アルマニル配位子のσ供与性の高さ空軌道が共存することによりこれらの光学特性が発現したものと考察している。この研究はアルマニルアニオンが前周期金属錯体に対して与える置換基効果を明らかにした初めての研究であると言える。

第4章では、ジアルキルアルマニルアニオンと4族金属錯体の反応により、電子移動反応を経由した低酸化数4族金属錯体得られることを述べている。アルマニルアニオンに対して $Ti(O^iPr)_4$ を反応させると、 $R_2Al(\mu-O^iPr)_2Ti(O^iPr)_2$ 錯体が得られることをX線結晶解析により明らかとしたが、その組成を考えるとこの錯体は不対電子を有することになる。実際にこの錯体はNMR分光法には不活性であり、ESR測定により特徴的な6重線を示した。ESRスペクトルのシミュレーションを行うことで、不対電子はTiおよびAlの両方の原子核と超微細結合をしていることが明らかとなった。紫外可視吸収スペクトルを測定したところ、特徴的な吸収が621 nmおよび903 nmに観測され、TD-DFT計算によりこれらの吸収は不対電子を含有する半占軌道の関係する遷移に帰属できることを明らかとしている。この反応はアルマニルアニオンが1電子還元剤として作用した初めての例であり、電気陰性度の低いアルミニウムのアニオンが強い還元性を持つことを示したものである。

第5章では本研究の結論を与えている。

以上のように本論文では、アルマニルアニオンの反応性について系統的に明らかとしている。これらの結果は典型元素化学における基礎的な理解を深めるだけでなく、新しいアルミニウム化合物の合成のための反応へ向けて広く活用可能な指針を与える重要な知見であり、工学の発展に寄与することが大きいと判断できる。よって、本論文の提出者である杉田健悟君は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格があると判断した。