

(続紙 1)

京都大学	博 士 (理 学)	氏名	長田 浩一
論文題目	Synthetic Studies on the Al=Al Doubly Bonded Species and Elucidation of Their Reactivity		
(論文内容の要旨)			
アルミニウム間二重結合化学種であるジアルメン(R-Al=Al-R)は、安定な化合物として合成単離された例はなく、その性質は未解明であった。ジアルメンは低いπ型のLUMOを有することから高いルイス酸性・反応性を持つと考えられ、その合成は非常に挑戦的な課題である。一方、より高周期の13族元素間二重結合化学種(R-M=M-R; M = Ga, In, Tl)については、かさ高い置換基を導入することで安定な化合物として単離がなされていることから、ジアルメンについても適切な立体保護を施すことでその合成が可能であると期待される。申請者は博士後期課程において、アルミニウム間二重結合化学種であるジアルメンの合成と性質解明を目的として以下の研究を行った。 かさ高いアリール基(Ar)を導入したArAlBr₂・OEt₂の還元的脱臭素化を種々検討したところ、目的のジアルメンArAl=AlArは得られなかったが、1,2-ジブロモジアルマンAr(Br)Al-Al(Br)Arの生成を見出し、反応条件を最適化することで良好な収率でその単離に成功した。得られた、1,2-ジブロモジアルマンをベンゼン中KC₈で還元したところ、目的のジアルメンとベンゼンとの[2+4]環化付加生成物に相当するバレン型ジアルマンが定量的に得られた。一方、この1,2-ジブロモジアルマンの還元をヘキサメチルジシロキサン中で行なったところ、アルミニウム三員環化合物であるシクロトリアルマン(ArAl)₃を20%の収率で単離することに成功した。これらの化合物は、発生したジアルメンが二量化した後にアルミレン(ArAl:)が脱離することで生成したものと考えられる。これらの反応結果からジブロモジアルマンの還元によりジアルメンが発生することが示唆された。 次に、バレン型ジアルマンからのレトロ[2+4]環化付加反応による、ジアルメン発生を検討した。バレン型ジアルマンに対しナフタレンまたはアントラセンを作用させたところ、反応は室温で進行し、ジアルメンとこれらのアレーンとの[2+4]環化付加体が生成した。また、ビス(トリメチルシリル)アセチレンとの反応では、ジアルメンとアルキンとの[2+2]環化付加体が得られた。これらの結果は、バレン型ジアルマンのレトロ[2+4]環化反応によりジアルメンが穏和な条件で生じることを示しており、バレン型ジアルマンがジアルメンの良好な前駆体として利用できることを明らかにした。 次に、バレン型ジアルマンをジアルメンの前駆体として活用することで、ジアルメンの反応性の検討を行った。まず、ジアルメンと白金のπ錯体の合成を目的とし、バレン型ジアルマンと白金0価錯体[Pt(PCy₃)₂]との反応を行った。しかしながら、予想したπ錯体ではなく、アルミレン-白金錯体[ArAlPt(PCy₃)₂]が生成した。本錯体はアルミニウム部位が二配位の構造を持つ初めてのアルミレン錯体であり、Al-Pt間多重結合錯体であることを示唆する結果を得た。さらに、バレン型ジアルマンと水素分子との反応では、ジアルメンと2当量の水素分子が反応したジヒドロアルマン二量体[ArAlH(μ-H)]₂が生成し、ジアルメンが水素分子活性化を可能とする高反応性化学種であることを明らかにした。 また、バレン型ジアルマンとルイス塩基との反応によって、ジアルメンのルイス塩基錯体の合成を試みたが、予想したジアルメンのルイス塩基錯体ではなく、バレン型ジアルマンのルイス塩基錯体を得られた。ルイス塩基としてイソシアニド類を用いた際には、イソシアニドがホモカップリング反応したジアミノアルキン誘導体が良好な収率で得られ、ジアルマンを用いたユニークな分子変換が可能であるという新規かつ重要な知見を得た。			

(論文審査の結果の要旨)

アルミニウム間二重結合化学種であるジアルメン($R-Al=Al-R$)は、安定な化合物として合成単離された例はなく、その性質は未解明であった。ジアルメンは低い π 型のLUMOを有することから高いルイス酸性・反応性を持つと考えられ、その合成は非常に挑戦的な課題である。一方、より高周期の13族元素間二重結合化学種($R-M=M-R$; $M = Ga, In, Tl$)については、かさ高い置換基を導入することで安定な化合物として単離がなされていることから、ジアルメンについても適切な立体保護を施すことでその合成が可能であると期待される。申請者は博士後期課程において、アルミニウム間二重結合化学種であるジアルメンの合成と性質解明を目的として以下の研究を行った。

かさ高いアリール基(Ar)を導入した $ArAlBr_2 \cdot OEt_2$ の還元的脱臭素化を種々検討したところ、目的のジアルメン $ArAl=AlAr$ は得られなかったが、1,2-ジブロモジアルマン $Ar(Br)Al-Al(Br)Ar$ が生成していることを見出し、反応条件を最適化することで良好な収率でその単離に成功した。さらに、1,2-ジブロモジアルマンをベンゼン中 KC_8 で還元したところ、目的のジアルメンとベンゼンとの[2+4]環化付加生成物に相当するバレレン型ジアルマンが定量的に得られた。一方、この1,2-ジブロモジアルマンの還元をヘキサメチルジシロキサン中で行なったところ、アルミニウム三員環化合物であるシクロトリアルマン($ArAl$)₃を20%の収率で単離することに成功した。これらの化合物はジアルメンが二量化しアルミレン($ArAl:$)が脱離することで生成したものと考えられる。これらの結果から、ジブロモジアルマンの還元によりジアルメンが発生することが示唆された。

次に、バレレン型ジアルマンからのレトロ[2+4]環化付加反応による、ジアルメン発生を検討した。バレレン型ジアルマンに対しナフタレンまたはアントラセンを作用させたところ、反応は室温で進行し、ジアルメンとこれらのアレーンとの[2+4]環化付加体が生成した。また、ビス(トリメチルシリル)アセチレンとの反応では、ジアルメンとアルキンとの[2+2]環化付加体が得られた。これらの結果は、バレレン型ジアルマンのレトロ[2+4]環化反応によりジアルメンが穏和な条件で生じることを示しており、バレレン型ジアルマンがジアルメンの良好な前駆体として利用できることを明らかにした。

次に、バレレン型ジアルマンをジアルメンの前駆体として活用することで、ジアルメンの反応性の検討を行った。まず、ジアルメンと白金からなる π 錯体の合成を目的とし、バレレン型ジアルマンと白金0価錯体 $[Pt(PCy_3)_2]$ との反応を行った。しかしながら、予想した π 錯体ではなく、ルイス塩基配位のない初めてのアルミレン-白金錯体 $[ArAlPt(PCy_3)_2]$ が得られ、Al-Pt間多重結合錯体であることを示唆する結果を得た。さらに、バレレン型ジアルマンと水素分子との反応による水素分子活性化反応を検討したところ、ジアルメンと2当量の水素分子が反応したジヒドロアルマン二量体 $[ArAlH(\mu-H)]_2$ が生成し、ジアルメンが水素分子活性化を可能とする高反応性化学種であることを明らかにした。

また、バレレン型ジアルマンとルイス塩基との反応において、ジアルメンのルイス塩基錯体の合成を試みたが、予想したジアルメンのルイス塩基錯体ではなく、バレレン型ジアルマンのルイス塩基錯体を得られた。ルイス塩基としてイソシアニド類を用いた際には、イソシアニドの多量化反応が進行し、イソシアニドがホモカップリング反応したジアミノアルキン誘導体が良好な収率で得られ、ジアルマンを用いたユニークな分子変換が可能であることを見出した。

よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成28年1月12日に論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。