

Title	Syntheses and Properties of Stable Alumoles(Abstract_要旨)
Author(s)	Wasano, Tatsuya
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	2015-03-23
URL	http://dx.doi.org/10.14989/doctor.k18825
Right	学位規則第9条第2項により要約公開
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	none

(続紙 1)

京都大学	博士 (理学)	氏名	和佐野 達也
論文題目	Syntheses and Properties of Stable Alumoles (安定なアルモールの合成と性質解明)		
(論文内容の要旨)			
<p>13族元素を組み込んだヘテロール (ヘテラシクロペンタジエン) は、13族元素上の空のp軌道とブタジエン部位のπ^*軌道との軌道相互作用に起因してユニークな性質の発現が期待される。しかし、アルミニウムなどの高周期13族元素を含むヘテロールは、合成例がほとんど無く性質は未解明であった。特に、含アルミニウムヘテロールであるアルモールについては、ルイス塩基錯体としての合成が報告されているのみであり、アルモールを安定に合成単離した例は無かった。本研究では、アルモールの性質解明を目的とし、安定なアルモール類の合成を行い、それらの反応性を検討した。</p> <p>かさ高い置換基である 2,4,6-tri-tert-butylphenyl基(以下、Mes*基と略す)をアルミニウム上に導入することでルイス塩基の配位が抑制されると考え、ジリチオブタジエン誘導体に対しMes*AlCl₂をトルエン中で作用させ、初めてのルイス塩基配位の無いアルモール1が不活性雰囲気下で安定な無色結晶として得ることに成功した。理論計算を用いて1の電子状態に関し考察を行い、アルミニウム上の空の3p軌道とブタジエン部位のπ^*軌道との軌道相互作用によってLUMO準位が低下し、HOMO-LUMOギャップが縮小していることを明らかにした。次に、1の化学還元反応を検討し、金属リチウムを作用させることでアルモールジアニオンのリチウム塩2を得ることに成功した。結晶中、2はアルモール環の上下にリチウムイオンが結合した接触イオン対構造をとっており、各種スペクトル測定から溶液中でもイオン対構造を保っていることが示唆された。また、2のアルモール環のC-C結合交替は1に比べ減少していることが分かった。理論計算による考察の結果、2の安定性には、対カチオンであるリチウムイオンの配位が重要であることが示された。同様の方法によってガリウム類縁体であるガロール3とそのジアニオン種4の合成も達成し、それぞれ1および2と類似した構造を有することを明らかにした。</p> <p>アルミニウム上にハロゲン基を導入したアルモールは、ハロゲン基の電子求引性・π供与性効果に起因した特異な性質が期待されるとともに、アルミニウム上での置換反応による新規アルモール誘導体合成へ利用できることから、ハロゲン置換アルモールの合成を検討した。ジリチオブタジエン誘導体に対しAlX₃ (X = Cl, Br)を作用させることで、クロロアルモール5またはブロモアルモール6を不活性雰囲気下で安定な無色結晶として得た。アルモール5,6は結晶中では二量体構造をとっていたが、温度可変NMR測定およびルイス塩基との錯形成実験から、溶液中では単量体との平衡混合物として存在することが示唆された。ブロモアルモール6は、Mes*Liとの反応では1を、THF中でLiN(SiMe₃)₂を作用させた際には対応するアミノアルモールのTHF錯体7を与えたことから、置換アルモール合成の有用な出発物となることが示された。次に、6と多重結合化合物との反応性を検討し、ベンゼン溶媒中で3-ヘキシンを作用させた際に、6のブタジエン部位と3-ヘキシンの形式的カップリング体であるベンゼン誘導体8が生成することを見出した。さらに、3-ヘキシンを溶媒として6との反応を行ったところ、8に加え、新規な含アルミニウム9員環化合物である10-アルミナシクロノナ1,3,5,7-テトラエン誘導体9が生成することを見出した。これらの結果から、ハロゲン置換アルモールの反応性に関する知見を得ることができた。</p>			

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

13族元素を組み込んだヘテロールは、13族元素上の空のp軌道とブタジエン部位の π^* 軌道との軌道相互作用に起因してユニークな性質の発現が期待されるが、アルミニウムなどの高周期13族元素を含むヘテロールは、合成例自体がほとんど無く性質は未解明であった。筆者は本博士課程において、含アルミニウムヘテロールであるアルモールの性質解明を目的として研究を行い、安定なアルモール類の合成を行うと共に、それらの反応性を検討した。

筆者は、かさ高い置換基である 2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl基(以下、Mes*基と略す)をアルミニウム上に導入することでルイス塩基の配位が抑制されると考え、ジリチオブタジエン誘導体に対しMes*AlCl₂を作用させることで、初めてのルイス塩基配位の無いアルモール**1**を安定な化合物として合成・単離することに成功し、その構造をX線結晶構造解析により明らかにした。さらに、理論計算を用いてアルモール**1**の電子状態に関する詳細な考察を行い、アルミニウム上の空の3p軌道とブタジエン部位の π^* 軌道が有効に相互作用することで、LUMO準位が低下しHOMO-LUMOギャップが縮小することを示した。さらに**1**の化学還元反応を検討し、金属リチウムとの反応によってアルモールジアニオンのリチウム塩**2**の合成に成功した。X線結晶構造解析および各種スペクトル測定の結果から、結晶状態および溶液中のいずれにおいても、化合物**2**がアルモール環の上下にリチウムイオンが結合した逆サンドイッチ型の接触イオン対構造をとっていることを明らかにしている。理論計算を用いた考察の結果、**2**の安定性にはリチウムイオンの配位が重要であることを見出した。同様の合成法により、ガリウム類縁体であるガロール**3**およびガロールジアニオン**4**の合成にも成功し、それらの構造が**1**または**2**に類似していることを明らかにした。

さらに筆者は、アルミニウム上に反応性官能基であるハロゲン基を導入したハロゲン置換アルモールの合成と性質解明についても検討を行い、ジリチオブタジエン誘導体に対しAlX₃ (X = Cl, Br)を作用させることで、クロロアルモール**5**およびブromoアルモール**6**を安定な化合物として合成した。アルモール**5,6**は結晶中では二量体構造をとっていたが、溶液中では単量体への解離平衡が存在することを温度可変NMR測定およびルイス塩基との錯形成実験から提唱している。筆者はブromoアルモール**6**の反応性についても詳細に検討し、Mes*Liとの反応ではMes*置換アルモール**1**を、THF中でLiN(SiMe₃)₂との反応では対応するアミノアルモールのTHF錯体**7**を得たことから、**6**が置換アルモール合成における有用な前駆体であることを実証した。次に、**6**と多重結合化合物との反応性を検討し、ベンゼン溶媒中で3-ヘキシンを作用させることで**6**のブタジエン部位と3-ヘキシンの形式的カップリング体であるベンゼン誘導体**8**が生成することを見出した。さらに、3-ヘキシンを溶媒として**6**との反応を行うことで、**8**に加え、新規な含アルミニウム9員環化合物である10-アルミナシクロノナ1,3,5,7-テトラエン誘導体**9**が生成することを見出した。これらの結果から、ハロゲン置換アルモールの反応性に関する新しい知見を得た。

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27年1月13日、論文内容とそれに関連した事項について口頭試問を行い、その結果合格と認めた。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。

要旨公表可能日： 年 月 日以降