

## 新しい化学反応の開拓へ！ ～ アルミニウムが強塩基となる分子を発見 ～

名古屋大学大学院工学研究科の 車田 怜史 博士後期課程学生、山下 誠 教授らの研究グループは、陽性元素として知られるアルミニウムが非常に強い塩基として作用する分子を新たに発見しました。

化学の最も基本的な反応として知られる中和反応は酸と塩基の反応ですが、この反応は塩基が持つ電子を酸が受け取ることで起こります。元素周期表にある様々な元素には、酸になりやすい元素や塩基になりやすい元素が存在し、一般的にはイオン化傾向<sup>注1)</sup>の高い金属元素は電子を放出しやすく酸になりやすい傾向があります。中でも陽性元素として知られるアルミニウムは典型的な酸として知られていますが、アルミニウムが強塩基として作用する例はありませんでした。

今回の研究では、立体的に大きなアルキル基を2つ有するアルミニウム化合物に電子を与えて還元することで、アルミニウム上に負電荷を有する化合物を合成しました。このアルミニウム化合物が非常に高い塩基性を持つことを実験的に明らかにすると共に、ベンゼン環とアルミニウムを直接つなぐための新しい反応にも応用できることを見出しました。本研究により、従来では得られなかったアルミニウム化合物を多数合成できるようになったため、新しい結合様式、新しい化学反応の開拓へつながる成果であると言えます。

この研究成果は、令和元年 11 月 26 日付（日本時間 1 時）英国科学雑誌 *Nature Chemistry* オンライン版に掲載されました。

この研究は、平成 29 年度から始まった文部科学省科学研究費補助金基盤研究(A)の支援のもとで行われたものです。

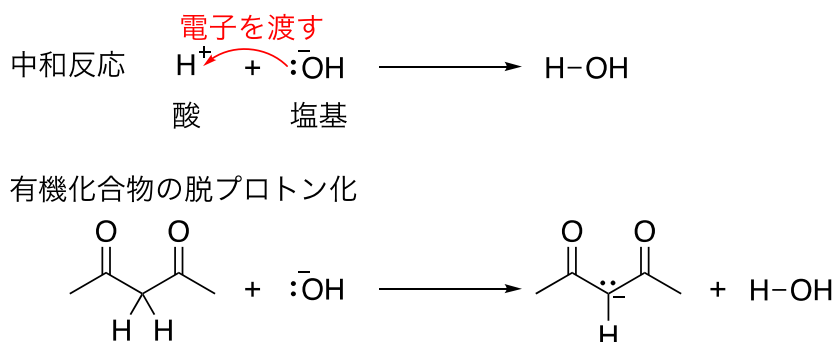
### 【ポイント】

- ・ 電氣的に陽性な元素であるアルミニウムが負電荷を持つ化合物を合成した
- ・ 得られたアルミニウムアニオンが強塩基性を示すことを明らかにした

## 【研究背景と内容】

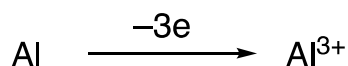
中和反応では塩基である水酸化物イオンが持っている電子を、酸に含まれる水素イオン(プロトン<sup>注2)</sup>)に渡しながらか新しく結合を作ることによって水分子が生成されます(図1上)。これと同様に、様々な有機化合物からプロトンを引き抜く反応も多く知られています(図1下)。このとき、有機化合物の種類によってはプロトンが引き抜かれにくい化合物が存在します。

図1. 中和反応と有機化合物の脱プロトン化反応  
(黒い点は電子を示す)



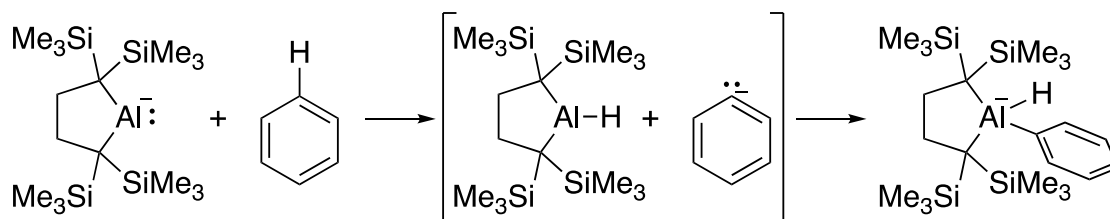
一方、イオン化傾向の高い Al (アルミニウム) 原子は電子を失って陽イオンになりやすいため(図2)、通常は電子をたくさん持つ塩基として作用することはありません。

図2. Al原子は電子を失って酸化されやすい



今回の研究では、Al 原子に立体的に大きなアルキル基を持たせた分子を合成することで、強引に Al 原子に電子を持たせて陰イオン(アニオン)にすることに成功しました(図3)。この分子は非常に引き抜かれにくいプロトンを持つことで知られるベンゼンからの脱プロトン化反応を起こすことを合わせて明らかにしました。他にも、この分子を用いて Al 原子と炭素原子の結合を作る新しい方法も発見しました。

図3. 今回合成したAl含有分子の構造とベンゼンの脱プロトン化反応



### 【成果の意義】

これまでに Al アニオンは 2 例のみが報告されていましたが、そのいずれもが電氣的に陰性な窒素原子を結合させることで電子的な安定化を行っていたのに対し、本研究ではそのような安定化が全く無い Al アニオンを合成したため、Al アニオンの真の性質である強い塩基性を明らかにできたこととなります。今回の Al アニオンを用いた反応は、既報の 2 例と同様に負電荷を持つ Al 原子が他の原子に電子を与える形式であり、従来とは逆の考え方の反応が可能になるため、合成できる化合物の数が格段に増えます。この手法により、新しい Al 含有化合物を合成できれば、新しい触媒、新しい有機材料などの合成法の発展につながると期待されます。

### 【用語説明】

注 1) イオン化傾向：水中における金属元素のイオンへのなりやすさ

注 2) プロトン：陽子。水素原子は 1 個の陽子と 1 個の電子からなるため、これが電子 1 個を失ってできる水素イオン  $H^+$  は陽子そのものであるため、水素イオンはしばしばプロトンと呼ばれる。

### 【論文情報】

雑誌名：*Nature Chemistry*

論文タイトル：An Alkyl-substituted Aluminium Anion with Strong Basicity and Nucleophilicity

著者：車田 怜史、高森 周平、山下 誠

DOI: <https://www.nature.com/articles/s41557-019-0365-z>