

単離可能なヒドロアルミレン錯体：1 価のアルミニウムヒドリド 化学種 Al(I)H が配位した遷移金属錯体の合成と構造

(東北大院理) ○佐藤 啓太・小室 貴士・橋本 久子

Isolable Hydroalumylene Complexes: Synthesis and Structures of Transition-Metal Complexes Ligated by Monovalent Aluminum Hydride Species Al(I)H (*Graduate School of Science, Tohoku University*) ○Keita Sato, Takashi Komuro, Hisako Hashimoto

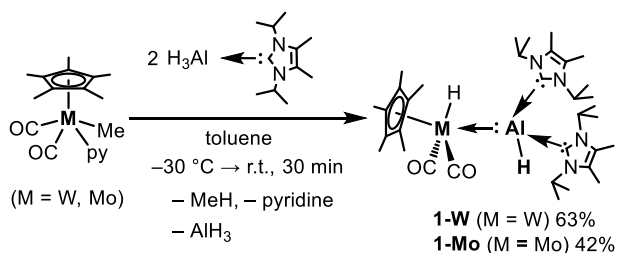
Monovalent aluminum hydride species “hydroalumylene (:AlH)” is the most fundamental species of this class (:AlR), but its property is almost unknown due to a lack of isolated examples.¹⁾ Recently, we succeeded in isolating and characterizing a hydroalumylene complex for the first time. In this complex, the :AlH moiety is stabilized by two Lewis base molecules and an unsaturated transition metal fragment (Lewis acid).

The reaction of a methyltungsten complex with AlH₃•NHC gave Cp*(CO)₂(H)W ←:Al(H)(NHC)₂ (**1-W**) (Scheme 1). In this reaction, the aluminum center was reduced via Al–H oxidative addition and hydrogen migration. X-ray crystal structure analysis of **1-W** confirmed that the Al(H)(NHC)₂ fragment is coordinated to tungsten (W–Al: 2.583(4) Å). The ¹H NMR spectrum of **1-W** shows a broad signal of AlH at 6.0 ppm. The synthesis of molybdenum analogue **1-Mo** will also be reported.

Keywords : Hydroalumylene; Monovalent aluminum species; N-Heterocyclic carbene; Tungsten complex; Synthesis

最も基本的なアルミニウム 1 価化学種である「ヒドロアルミレン(:AlH)」は、単離された例がほとんどなく、その性質の大部分は未解明である¹⁾。本研究では、ヒドロアルミレン錯体の単離およびキャラクタリゼーションに初めて成功した。この錯体では、:AlH 部位が 2 つのルイス塩基および配位不飽和な遷移金属フラグメント(ルイス酸)により安定化されている。

メチルタングステン錯体と H₃Al•NHC との反応により、Al–H 酸化的付加および水素転位を経るアルミニウムの還元が起こり、ヒドロアルミレン錯体 Cp*(CO)₂(H)W ←:Al(H)(NHC)₂ (**1-W**)が収率 63%で得られた(Scheme 1)。**1-W** の X 線結晶構造解析により、AlH(NHC)₂ フラグメントがタングステンにアルミレンとして配位していることが確認された(W–Al: 2.583(4) Å)。**1-W** の ¹H NMR スペクトルでは、AlH に帰属されるブロードなシグナルが 6.0 ppm に観測された。本発表では、モリブデン類縁錯体 **1-Mo** の合成についても併せて報告する。



Scheme 1 ヒドロアルミレン錯体 **1** の合成

- 1) (a) M. Driess et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9732.
- (b) H. Braunschweig et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 16954.