

論文の内容の要旨

論文題目 カルボランアニオンを 基軸とした超強酸の化学

氏名 北沢 裕

高活性求電子種（カチオン種）の創製・解析とその利活用は、有機化学・構造化学といった基礎学理のみならず、合成化学・物質科学・応用化学に波及する重要課題である。カチオンの制御には、対アニオンをいかにデザインするかが最大の鍵となる。当研究室では、近年、カルボランアニオンの合成化学・分光学・理論化学を展開してきた¹。本研究では、カルボランアニオンを基軸とした新たな超強酸（Brønsted 酸、Lewis 酸）の化学に挑戦した。

1. カルボランアニオンを基軸とした超 Lewis 酸性リチウムカチオンの創製

Brønsted 酸の化学では超強酸の出現により、新反応開発や高活性求電子種の捕捉などが大きく進展した²。一方、金属カチオン（広義では Lewis 酸）は、電気陰性度が低く、完全にアニオンフリーな状態をつくるのが困難なことから“超強酸”の化学はほぼ未開拓である。そこで、弱配位性アニオン種としてカルボランアニオン ($\text{CB}_{11}\text{H}_{12}^-$ (1)) に着目した³。この

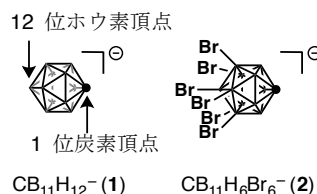


Figure 1 カルボランアニオン

分子は分子全体にアニオン（電子）が非局在化しているため、求核性・塩基性ともに極めて低く、“裸のカチオン”を生成できる可能性がある。実際にプロトン“超活性化”すること

で単分子として世界最強の酸の創製が実現されている⁴。本研究では、**1** に加え、六臭素化カルボランアニオン ($\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Br}_6^-$ (**2**)) ならびに、TFPB⁻ ($\text{B}[\text{C}_6\text{F}_5]_4^-$)、BARF⁻ ($\text{B}[3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_4^-$)、OTf、NTf₂⁻、BF₄⁻、ClO₄⁻ の各リチウム塩を各種モデル反応、物理化学・分光学的解析により比較し、リチウムカチオンの超活性化を目指した。

これまでのリチウム塩では不活性であった eq. 1-3 に示す反応に適用したところ、カルボランアニオン (**1**, **2**) を基盤とするリチウム錯体が極めて有効に促進することを見いだした。これら反応の促進には、アニオンの熱力学的安定性とともな化学的耐久性も重要であることが明らかになった。UV-vis スペクトルを用いた各種リチウム塩によるトリチルカチオン生成の解析 (Table 1)、および液体 SO₂ 中における ⁷Li NMR によるリチウムカチオンの Lewis 酸性度定量評価を行い、カルボランアニオンの高い安定性、ならびにその修飾化による化学的耐久性の向上などを明らかにすることができた。

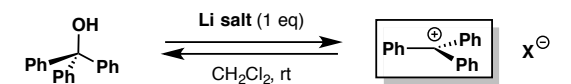
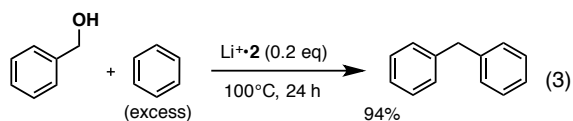
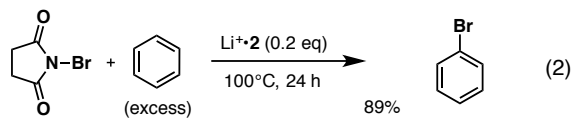
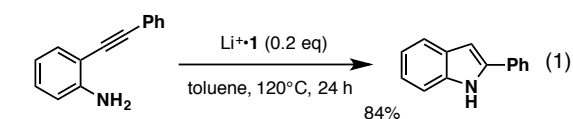
以上のようにカルボランアニオンのアニオン安定性、化学的耐久性、構造拡張性を利用する

ことによりリチウムカチオンの未開拓な反応性を引き出すことに成功した。今後は、多種多様な金属カチオンの化学へと展開したいと考えている。

2. カルボランアニオンを基軸とした新規弱配位性アニオン種の創製

上述のように、カルボランアニオンは新たな超強酸 (Brønsted 酸、Lewis 酸) の化学を切り拓く可能性を秘めている。一方で、様々なカチオンの化学に展開するための構造多様性、ならびにそれを実現するための修飾化法の開発はいまだ黎明期にある。そこで本研究では、カルボランアニオンを基軸とした、① 最強の単分子酸創製を目指した新たなアニオン設計：超原子価結合を利用した新規モノアニオン種 $[(\text{CB}_{11}\text{H}_{11})_2\text{I}]^-$ (**3**) の創製、② 多価カチオン種の活性化を志向した新規ジアニオン種 $[(\text{CB}_{11}\text{H}_{11})_2]^{2-}$ (**4**) の設計を行った (Figure 2)。

アニオンの配位能評価はアンモニウム塩の N-H 伸縮測定で行った (Table 2)⁵。本測定では、伸縮振動の値が高いほど高活性なプロトンの生成を示す。



Entry	Li salt	Abs (λ = 410 nm)	Entry	Li salt	Abs (λ = 410 nm)
1	LiOTf	ND	5	LiTFPB	1.14
2	LiNTf ₂	ND	6	LiBARF	0.28
3	LiBF ₄	ND	7	LiCB ₁₁ H ₁₂ (Li ⁺¹)	0.16
4	LiClO ₄	ND	8	LiCB ₁₁ H ₆ Br ₆ (Li ⁺²)	1.24

Table 1 UV/vis 測定

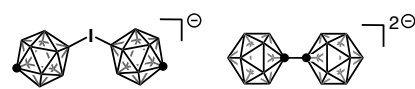


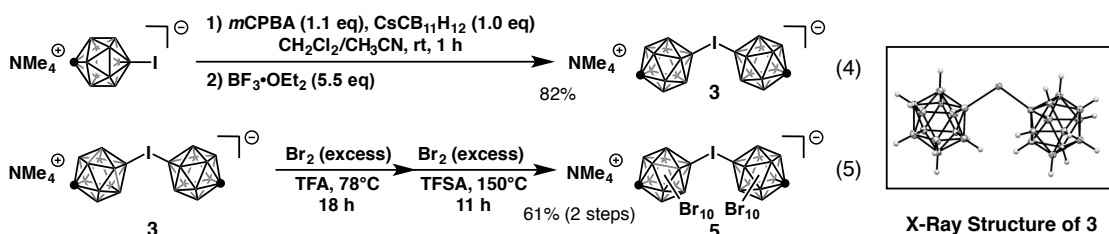
Figure 2 新規設計した分子群

(Octyl) ₃ N ⁺ -H ⁺ ⋯Anion ⁻	
Anion ⁻	νNH in solid /cm ⁻¹
$[(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})_2\text{I}]^-$ (3)	3178
$\text{CB}_{11}\text{H}_{12}^-$ (1)	3149
$[(\text{CB}_{11}\text{H}_{11})_2]^{2-}$ (4)	3148
$\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$	3082
CF_3SO_3^- (TfO ⁻)	3056

Table 2 赤外分光法による配位能評価

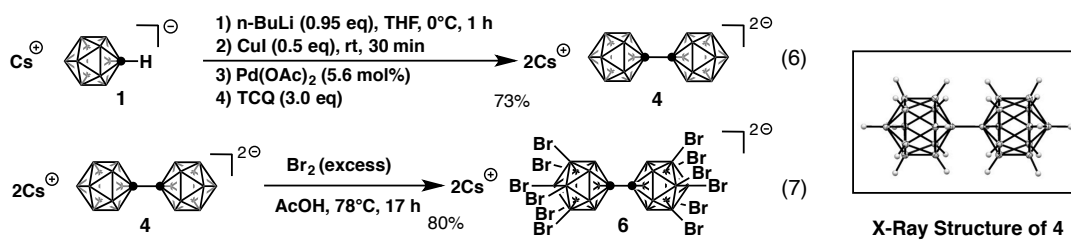
① 超原子価結合を利用した新規モノアニオン構造の創製

これまでのカルボランアニオンの化学では、その骨格へのハロゲン化、メチル化など置換基導入によってそのアニオン性・特性の制御が行われてきた。今回、筆者は超原子価元素の導入により“カルボランアニオンを2つ分子内に持つモノアニオン種”ジカルボラニルヨーダン (**3**) をデザインした。この分子は、超原子価結合の利用によって、1価のアニオンが分子全体に広がった特異な構造を有する。種々検討の結果、12位ヨウ素化カルボランアニオンの酸化反応を利用する **3** の合成法を確立した (eq. 4)。X線結晶構造解析により、ヨウ素は目的とする12位ホウ素頂点間に連結していることを確認した (Scheme 1 右図)。**3** はカルボランアニオン (3149 cm^{-1}) をはるかに凌駕する値 (3178 cm^{-1}) を示し、近年 (2013年) まで単分子として最強の酸の対アニオン $\text{CB}_{11}\text{HCl}_{11}^-$ (3180 cm^{-1}) と同等の値を示すことが明らかになった⁶。そこで、**3** のハロゲン化についても検討したところ、残りのホウ素頂点をすべて臭素化することに成功した (eq. 5)。現在、**5** の N-H 伸縮測定を行っている。



② 新規ジアニオン分子の設計・評価

カルボランアニオンを多価カチオンの化学へと展開するためには、多価のカルボランアニオンの創出が鍵となる。カルボランアニオン類縁体にもジアニオン種 ($\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$; 3082 cm^{-1} , Table 2) が知られているが、一般に同等の電子構造下での単純な価数の増加は求核性・塩基性の増加を招く⁷。そこで、カルボランアニオン同士を直接結合させた二量体分子 **4** をデザインした。しかしながら、カルボラン分子の二量化反応は全く知られていなかった。そこで、当研究室で開発したクロスカップリング反応^{1-a}を改良し、1位炭素頂点上でのホモカップリング反応を開発した (eq. 6)。得られた **4** の X 線結晶構造解析により、1位炭素頂点同士が連結した構造であることを確認した (Scheme 2 右図)。赤外分光法による配位能評価から、**4** (3138 cm^{-1}) は $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ (3082 cm^{-1}) と比べて、より安定なアニオン種であることが明らかとなった。さらにハロゲン化 (臭素化) も可能であり、電子密度が高いホウ素頂点周辺を効果的に遮蔽することが可能であった (eq. 7)。現在、**6** の N-H 伸縮測定を行っている。



Scheme 2 ジアニオン型分子の合成と X 線結晶構造

3. カルボランアニオンを基軸とした超強酸中における高活性多価カチオン種の解析

超強酸中で分子が高次にプロトン化されるとマルチカチオン型超求電子種が生成することがある⁸。中でも 1 つの官能基に 2 つのプロトンが付加した Gitonic 型ジカチオン種は、Olah ら、首藤らを中心に 1990 年前後に精力的に研究が行われ、新しいカチオンの化学・合成化学が拓かれた。反応速度解析などを用いて、反応活性種である Gitonic 型ジカチオン種の存在が提唱されてきた。それらの業績が高く評価され、Olah 教授に 1994 年のノーベル化学賞が授与されている。一方で、Gitonic 型ジカチオン種の単離・構造解析は極めて困難とされ、溶液中での詳細な化学構造・電子状態には未だ議論の余地が残されている。本研究では、新規にデザインしたカルボランアニオン種ならびに理論計算・分光学的手法を組み合わせ、超強酸中における超求電子化学種の詳細な解析に取り組んだ。

【総括】本研究では、カルボランアニオンの立体・電子・構造特性を活用し、合成化学・理論化学・分光学を組み合わせ、超強酸の化学に取り組んだ。1) リチウムカチオンの超活性化に成功し、未踏の反応性を引き出すことに成功した。金属カチオンの超活性化による新たな“超 Lewis 酸”の化学の可能性を示した。2) さらに、理論分子設計と合成化学の融合により、カルボランアニオンの安定性・配位能力・価数を制御し、弱配位性アニオン種としての機能を高進化した新たな分子の創製に成功した。本研究を通じて、最強の単分子酸の創製、多価の有機・金属カチオンの超活性化への新たな展開を示すことができた。3) 最後に、これらアニオン種的设计・合成・活用を基盤として、超求電子種の化学に挑み、詳細な解析を行った。本研究を契機に、さらなる超強酸 (Brønsted 酸、Lewis 酸) の化学の進展が期待される。

【参考文献】 1) [a] Kanazawa, J.; Takita, R.; Jankowiak, A.; Fujii, S.; Kagechika, H.; Hashizume, D.; Shudo, K.; Kaszyński, P.; Uchiyama, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8017. [b] Otsuka, M.; Takita, R.; Kanazawa, J.; Miyamoto, K.; Muranaka, A.; Uchiyama, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15082. [c] Kitazawa, Y.; Otsuka, M.; Kanazawa, J.; Takita, R.; Uchiyama, M. *Synlett* **2015**, *26*, 2403. 2) Olah, G. A. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2413. 3) Michl, J. *et al. Chem. Rev.* **2013**, *113*, PR179. 4) Reed, C. A. *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1131. 5) Reed, C. A. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8500. 6) Reed, C. A. *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5352. 7) 単位体積あたりの電荷の増加に従い配位能が増加することが知られている: Strauss, S. H. *et al. Chem. Rev.* **1993**, *93*, 927. 8) Book: Olah, G. A.; Klumpp, D. A. *Superelectrophiles and their chemistry*; Wiley-Interscience: Hoboken, N J 2008.