

審査の結果の要旨

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。このような背景のもと申請者 北沢 裕は、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) の化学の研究を行い、高活性求電子種に迫る種々の知見を見出した。

本論文では第 1 章にてリチウムカチオンの超活性化を実現し、その新規な反応性に関して論述している。第 2 章ではカルボランアニオンを基軸としてその弱配位性アニオン種としての機能を高進化した新規アニオン種の開発について述べている。さらに、第 3 章では実験化学・計算化学の両面からの詳細な検討を行い、超強酸中での高活性多価カチオン種の解析について詳述している。

第 1 章 カルボランアニオンを基軸としたリチウムカチオン超活性化

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。一方、金属カチオンは、電気陰性度が小さく、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、北沢は弱配位性アニオン種としてカルボランアニオン ( $CB_{11}H_{12}^-$  (1)) に着目した。この分子は、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。本研究では、1 に加え、六臭素化カルボランアニオン ( $CB_{11}H_6Br_6^-$  (2)) ならびに、TFPB<sup>-</sup> ( $B[C_6F_5]_4^-$ )、BARF<sup>-</sup> ( $B[3,5-(CF_3)_2C_6H_3]_4^-$ )、OTf<sup>-</sup>、NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 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した。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、および <sup>7</sup>Li 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した。

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。

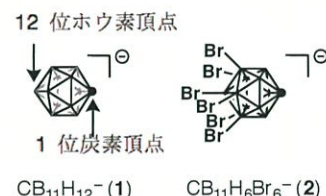
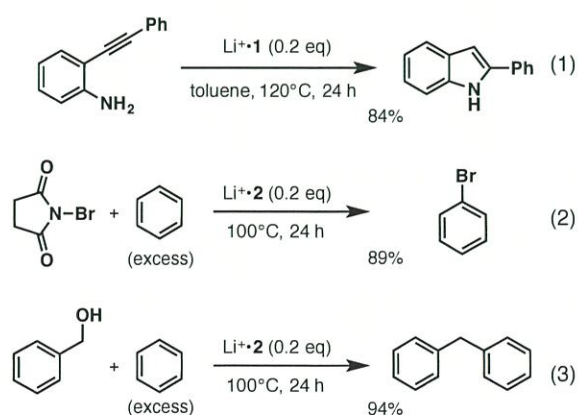


Figure 1 カルボランアニオン



## 第 2 章 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の化学を切り拓く可能性を秘めているが、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。そこで北沢は、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  $[(CB_{11}H_{11})_2I]^-$  (**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  $[(CB_{11}H_{11})_2]^{2-}$  (**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 1)。

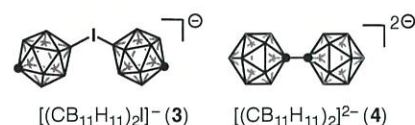


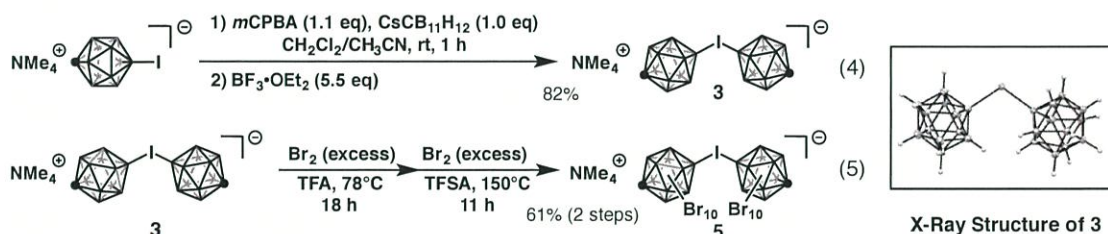
Figure 2 新規設計した分子群

(Octyl) <sub>3</sub> N <sup>+</sup> -H <sup>+</sup> ...Anion <sup>⊖</sup>	
Anion <sup>⊖</sup>	$\nu_{NH}$ in solid /cm <sup>-1</sup>
$[(CB_{11}H_{12})_2I]^-$ ( <b>3</b> )	3178
$CB_{11}H_{12}^-$ ( <b>1</b> )	3149
$[(CB_{11}H_{11})_2]^{2-}$ ( <b>4</b> )	3138
$B_{12}H_{12}^{2-}$	3082
$CF_3SO_3^-$ (TfO <sup>-</sup> )	3056

Table 1 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

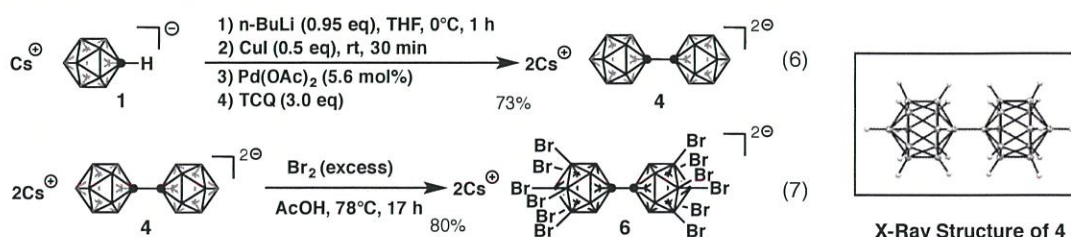
超原子価元素の導入により“カルボランアニオンを 2 つ分子内に持つモノアニオン種”ジカルボランニルヨード (**3**) をデザインした。種々検討の結果、12 位ヨウ素化カルボランアニオンの酸化反応を利用する **3** の合成法を確立した (eq. 4)。X 線結晶構造解析により、ヨウ素は目的とする 12 位ホウ素頂点間に連結していることを確認した (Scheme 1 右図)。配位能について、**3** はカルボランアニオン (3149 cm<sup>-1</sup>) をはるかに凌駕する値 (3178 cm<sup>-1</sup>) を示した。そこで、さらなる高進化を期待し、**3** 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)



Scheme 1 モノアニオン型分子の合成と X 線結晶構造

### 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 ( $B_{12}H_{12}^{2-}$ ; 3082 cm<sup>-1</sup>, Table 1) 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。そこで、北沢は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。当研究室で開発したクロスカップリング反応を改良し、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<sup>-1</sup>) は  $B_{12}H_{12}^{2-}$  (3082 cm<sup>-1</sup>) 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)。



Scheme 2 ジアニオン型分子の合成と X 線結晶構造

### 第3章 カルボランアニオンを基軸としたリチウムカチオン超活性化

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。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・電子状態の詳細は不明である。本研究ではトリフルオロメタンスルホン酸 (以下 TFSA) 中にて Gitonic 型ジカチオン種が例外的に定量生成するとされている、1-ニトロナフタレン (7)、ニトロスチレン (8) に着目し (Figure 3)、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、超求電子化学種の詳細な解析に取り組んだ。

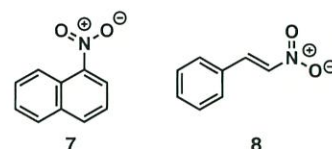
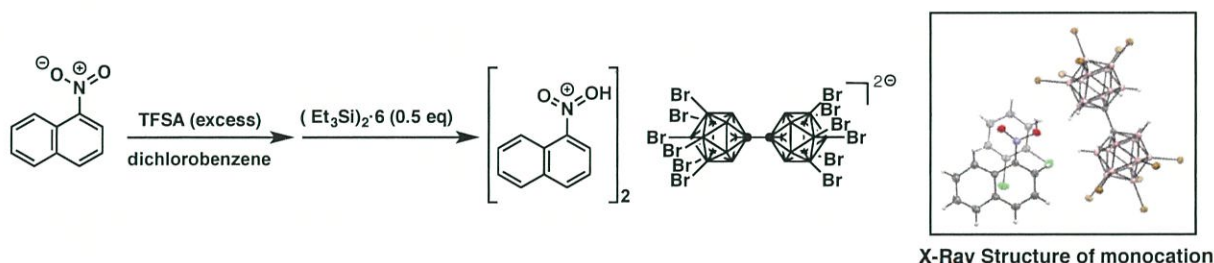


Figure 3

種々検討の結果、TFSA 中、7 に対して、新しく合成したジアニオン種 6 のシリリウム塩を加えることで、結晶を得た。X線結晶構造解析の結果、予想外にも1-ニトロナフタレンのモノカチオン種であった (Scheme 3)。これまで提唱されてきたジカチオン種とは異なるが、さらなる NMR 解析・UV-vis スペクトル測定等から TFSA 中での化学種と一致していることも確認された。



Scheme 3 1-ニトロナフタレン (7) モノカチオン種の単離と X 線結晶構造

さらにニトロスチレンにおいても詳細な解析を行い、TFSA 中にてモノカチオン種で存在していることを強く示唆した。特に、分子の動的挙動にも注目し、低温 NMR 測定によるコアレス温度法からニトロスチレンのフェニル基は少なくとも室温で自由回転していることが確かめられた。一方で、ジカチオン種のフェニル基回転における活性化エネルギーは DFT 計算から 52.5 kcal/mol と非常に高いことが明らかとなった (Figure 4)。

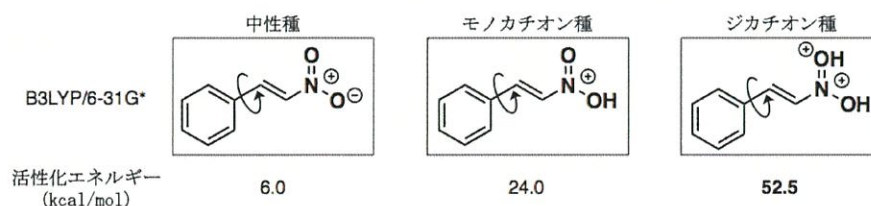


Figure 4 フェニル基回転における活性化エネルギーの比較

本研究により、提唱されてきたジカチオン種などの高活性種は、系中においては極めて微量に生成するのみであり、一般的には見ることのできない不安定活性種であることが示された。さらに、超強酸溶液中での分子種の詳細な解析法を提示し、超求電子種の化学に新たな展開を与えると期待される。

以上、北沢は独自の発想をもとに、カルボランアニオンを基軸として新たな超強酸の化学の礎を築いた。よって本論文は、博士 (薬科学) の学位請求論文として合格と認められる。