

平成 30 年 6 月 15 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2014～2017

課題番号：26708004

研究課題名(和文)二配位ホウ素カチオンによる超ルイス酸分子化学

研究課題名(英文)Development of Super Lewis Acid Chemistry Based on Two-Coordinate Boron Cation

研究代表者

庄子 良晃 (Shoji, Yoshiaki)

東京工業大学・科学技術創成研究院・准教授

研究者番号：40525573

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、これまで安定には存在し得ないと考えられてきた、ホウ素上に芳香環のみが置換した2配位ホウ素カチオン(=ボリニウムイオン)である Mes2B⁺ の初めての単離および大量合成に成功した。また、Mes2B⁺ を用いて、前例のない二酸化炭素のC=O二重結合切断反応を始めとする、種々の特異な小分子活性化反応を開発した。さらに、Mes2B⁺ がカーボンナノチューブなどのナノカーボン類や遷移金属ジカルコケニドに対する優れたホールドーパントとして作用することを見出した。これらの成果は、単離可能な超ルイス酸分子による新たな「超ルイス酸分子化学」の基盤となると期待できる。

研究成果の概要(英文)：In this study, we succeeded in the first isolation and large-scale synthesis of Mes2B⁺, which is a 2-coordinated boron cation (= borinium ion) bonded only with aromatic groups. This class of compound had been thought to be too unstable to isolate. By using Mes2B⁺, we developed a variety of unique small-molecule activation reactions including unprecedented C=O double bond cleavage reaction of carbon dioxide. Furthermore, we found that Mes2B⁺ serves as an excellent hole dopant for carbon nanotubes and transition metal dicarboxonide-based thin film materials. These findings will provide a foundation for a new "super Lewis acid molecule chemistry" based on isolatable super Lewis acid molecules.

研究分野：有機典型元素化学、超分子化学

キーワード：ホウ素、ボリニウムイオン、ルイス酸、超ルイス酸、小分子活性化、ホールドーピング、ナノカーボン、
薄膜材料

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ホウ素化合物は、ヒドロホウ素化や鈴木-宮浦カップリングなど多様な反応に用いられ、有機化学において重要な役割を果たしてきた。ホウ素化合物の性質や反応性は、ホウ素の低い電気陰性度とホウ素化合物の高い電子欠損性に特徴づけられる。例えば、中性ホウ素化合物は通常平面3配位構造をとり、ホウ素上に空の2p軌道を有し、この空軌道が電子対を受け取るため、強いルイス酸性を示す(図1)。3配位のホウ素化合物からさらに結合を取り去った2配位のホウ素カチオン種は「ポリニウムイオン」と呼ばれる(図1)。ポリニウムイオンは、仮想的な「炭素ジカチオン」と等電子構造をもち、ホウ素原子が形式的に価電子を4つしかもたない、「超ルイス酸」ともいふべき異常な電子欠損種である(図1)。

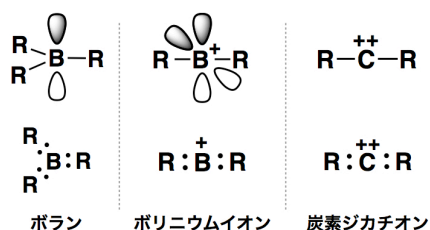


図1. ホウ素と炭素の化学種.

研究開始当初、ポリニウムイオンの単離例は極めて限られており、いずれの例も、ホウ素上にアミノ基などの電子供与基が置換し、ホウ素が電子的に安定化された誘導体であった(H. Nöth *et al.*, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 399)。このような分子設計は、ポリニウムイオンの単離こそ可能にするものの、ポリニウムイオン本来の高い電子欠損性や反応性は抑制されることになる。しかし、ホウ素上の置換基として、アミノ基などの強い電子供与性置換基をもたないポリニウムイオンは、安定に単離することはできないと考えられてきた。

2. 研究の目的

ポリニウムイオンにおいて、ホウ素が受ける電子的安定化を可能な限り抑えた誘導体を開発することで、その極めて高いルイス酸性を活かした新たな反応化学が拓ける可能性が高い。このような観点から、本研究では、ホウ素上に電子供与性の低いアリール基のみが置換した新たな誘導体を開発し、その反応性について検討することを目的とした。

3. 研究の方法

新たなポリニウムイオン誘導体を合成する上で、図2に示す分子設計戦略を立てた。具体的には、(1) ホウ素上のアリール基として、メシチル基(2,4,6-トリメチルフェニル基)を導入し、ホウ素を立体的に保護するとともに、メシチル基からホウ素への

π 電子供与によりポリニウムイオンを安定化し、また、(2) ポリニウムイオンの対アニオンとして、配位性が低く化学的に安定なカルボランアニオン $[\text{HCB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$ (C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 121) やテトラアリールボラート $[(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{B}]^-$ を用いることとした。

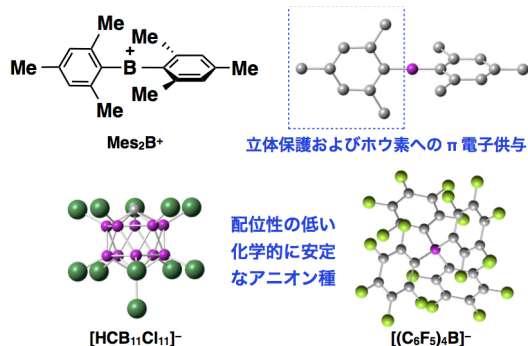


図2. ポリニウムイオンの設計戦略.

上記の設計戦略に基づき、新規ポリニウムイオン Mes_2B^+ を合成し、その構造、性質、および反応性を多面的に検討した。

4. 研究成果

・ジアリールポリニウムイオンの合成

ポリニウムイオン Mes_2B^+ の合成にあたって、シリルカチオンを用いたジメチルフルオロボラン Mes_2BF からのフッ化物イオン引き抜き反応を検討した(図3)。トリエチルシリルカチオン Et_3Si^+ のカルボラン $[\text{HCB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$ 塩と Mes_2BF を、オルトジクロロベンゼン(ODCB)中、室温で混合したところ、反応は速やかに進行し、目的とする Mes_2B^+ の $[\text{HCB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$ 塩が無色透明結晶として収率86%で得られた(図3)。同様の手法で、 Mes_2B^+ の $[(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{B}]^-$ 塩が収率92%で得られた(図3)。いずれの Mes_2B^+ 塩についても、単結晶構造解析により分子構造を厳密に決定することができた(図4)。当初の予想とは異なり、得られた Mes_2B^+ 塩は、室温、アルゴン下で、安定に長期間保存することができた。さらに、 $[\text{HCB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$ 塩に至っては、結晶試料をアルゴン下で320℃まで加熱しても分解することはなかった。

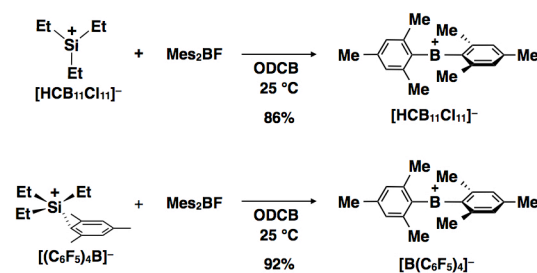


図3. ポリニウムイオン Mes_2B^+ の合成.

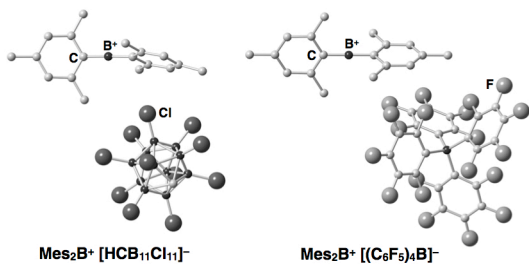


図4. 二つの Mes₂B⁺ 塩の結晶構造.

・ Mes₂B⁺ の電子構造

新たに合成に成功した Mes₂B⁺ は、C-B⁺-C 結合をもつ初めてのポリニウムイオン塩である。そこで、密度汎関数 (DFT) 法を用いた理論計算により、その電子構造について検討した (図5)。

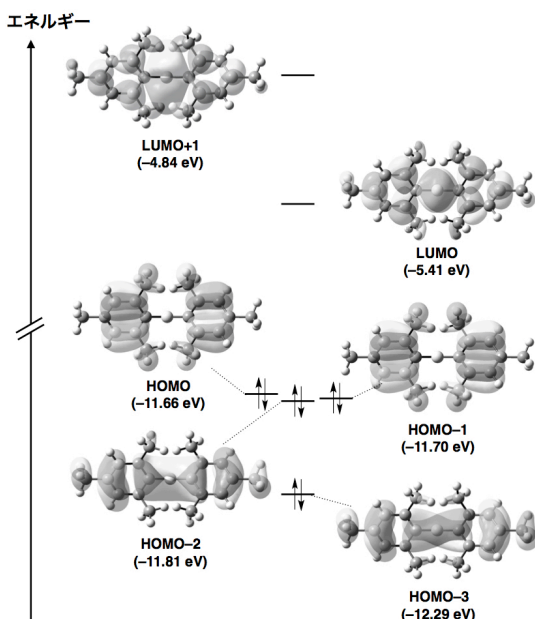


図5. Mes₂B⁺ の分子軌道 (M062X/6-31+Gd).

HOMO-3 および HOMO-2 には、メシチル基からホウ素への電子供与の寄与が見られる。HOMO-1 および HOMO はメシチル基に局在化していた。一方、LUMO および LUMO+1 には、ホウ素上の空の 2p 軌道の寄与が見られる。これら空軌道のエネルギー準位は、同じ計算レベルで算出したジアミノポリニウムイオン (R₂N)⁺B⁺ の空軌道準位 (-3.73 eV) よりも顕著に低く、Mes₂B⁺ が高い電子受容性を有していることが示唆される。実験的には、重 ODCB 中、Mes₂B⁺ の ¹¹B NMR ケミカルシフトが 93.3 ppm に観測される。これは、既報のジアミノポリニウムイオンの ¹¹B NMR ケミカルシフト (20-60 ppm) よりも大幅に低地場シフトしている。さらに、Mes₂B⁺ イオンの最適化構造に基づき算出した気相中の ¹¹B NMR ケミカルシフトは、計算レベルで若干の差があるものの、約 90-100 ppm と、重 ODCB 中での実験値 (93.3 ppm) をよく再現してい

た。これらの結果は、Mes₂B⁺ が高いルイス酸性を有していること、および、溶液中でもそのホウ素中心が溶媒や対アニオンの配位を受けていないことを強く示唆している。これはすなわち、反応開発において、溶媒や対アニオンに邪魔されず、Mes₂B⁺ そのものの反応性を利用できるということを意味している。

・ Mes₂B⁺ による CO₂ 活性化反応

前項で述べたように、新たに合成に成功した Mes₂B⁺ 塩は高い熱的安定性を示した一方、他の基質と混合することで、特異な反応性を示した。その反応性の一端として、CO₂ の安定な C=O 二重結合の切断反応を見出した (図6)。Mes₂B⁺ 塩の ODCB 溶液に二酸化炭素ガスを混合すると、無色透明の結晶が速やかに析出した。単結晶 X 線構造解析を含む詳細な分析により、この生成物は、二酸化炭素の炭素原子にポリニウムイオン由来のメシチル基が移り、かつ酸素原子を一つ失ったカチオン化合物、すなわち、アロイルカチオン (MesC≡O⁺) の塩であることが明らかになった (図6)。この反応は、強いルイス酸中心であるポリニウムイオンのホウ素原子に、二酸化炭素の酸素原子が配位することから進行すると考えられる。理論化学計算による考察では、この反応機構がエネルギー的に十分起こりうるものであることが示されている。

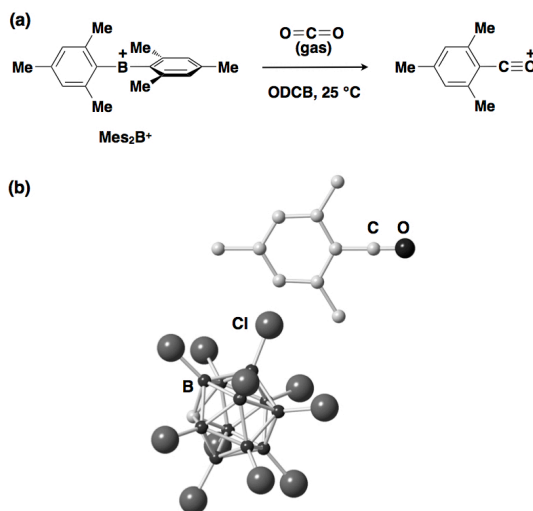


図6. (a) Mes₂B⁺ による CO₂ 活性化反応と (b) 生成するアロイルカチオンの結晶構造.

・ Mes₂B⁺ による種々の小分子活性化

前項で述べた CO₂ に加え、Mes₂B⁺ 塩を用いた種々の基質活性化反応について検討した。CO₂ の結果を参考に、同様の反応条件で CS₂ との反応を検討したところ、予想通り、Mes₂B⁺ による CS₂ の C=S 二重結合切断反応が進行し、対応するチオアロイルカチオン (MesCS⁺) の塩が得られた (図7)。また、この生成物の単結晶 X 線構造解析に成功した。MesCS⁺ は、結晶構造が明らかに

なった初めてのチオアロイルカチオンである。そこで、その分子構造を詳細に検討した。 MesCS^+ の C-S 結合長は 1.502 Å と極めて短く、炭素原子と硫黄原子の間に多重結合性が予想された (図 7)。そこで、単結晶 X 線構造解析に基づき、実験的に MesCS^+ の電子密度分布を評価したところ、炭素-硫黄原子間に空間的に広く分布した π 電子が観測された (図 8)。これらの検討により、チオアロイルカチオンに、これまで予測されていなかった $\text{C}\equiv\text{S}^+$ 三重結合性の寄与が存在することが明らかになった。

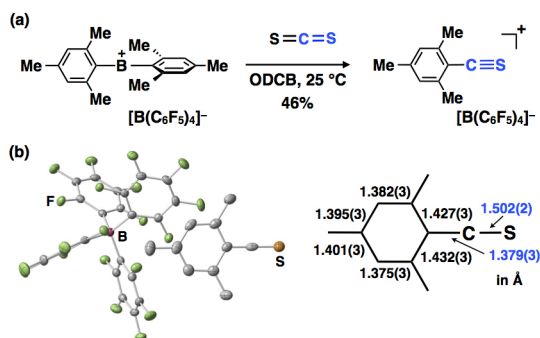


図7. (a) Mes_2B^+ による CS_2 活性化反応と (b) 生成するチオアロイルカチオンの結晶構造。

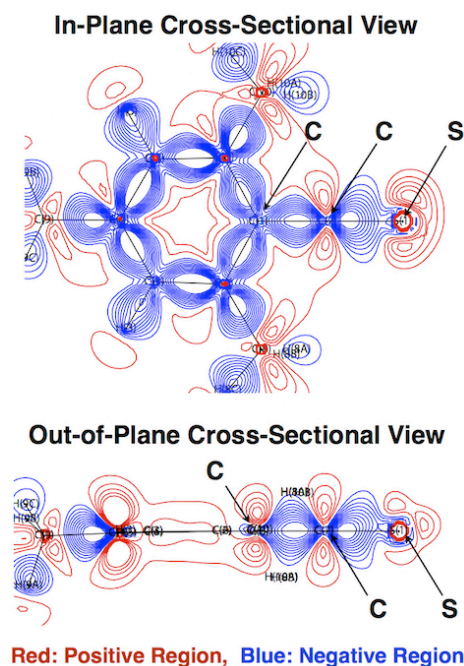


図8. 単結晶 X 線構造解析に基づくチオアロイルカチオン MesCS^+ の電子密度分布図。

これまで述べてきたように、 Mes_2B^+ は、その極めて高いルイス酸性に基づく特異な基質活性化能を有する。さらに、アルキンとの反応において、全く予測していなかったポリニウムイオンの反応性を見出した。ODCB 中、室温で、 Mes_2B^+ に対してジフェニルアセチレンを作用させたところ、 Mes_2B^+ の二つの B-C 結合にジフェニルアセチレンが挿入し、新たな 2 配位ホウ素カチオン「ジビニルポリニウムイオン」が生

成することを見出した (図 9)。このジビニルポリニウムイオンの分子構造は、対応する $[\text{HCB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$ 塩の単結晶 X 線構造解析によって厳密に決定した (図 9b)。

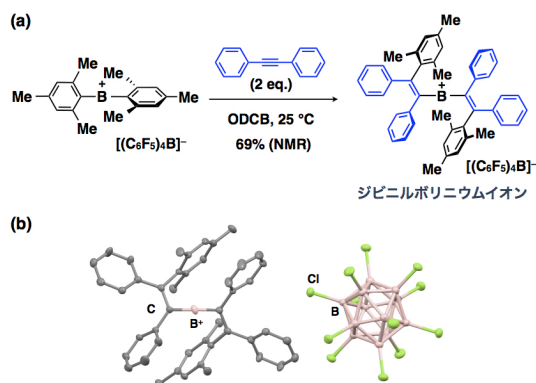


図9. (a) Mes_2B^+ に対するジフェニルアセチレンの二重の挿入反応と、(b) それにより生成するジビニルポリニウムイオンの結晶構造。

ジビニルポリニウムイオンにおいて、 $\text{Ph-vinyl-B}^+-\text{vinyl-Ph}$ 部位は共平面性を有しており、 Mes_2B^+ の場合と比較して発達した π 電子系が形成されている。また、これにより、ジビニルポリニウムイオンは可視部に明確な吸収帯をもつ赤色素となっている。特筆すべきは、極めて反応性の高い 2 配位ホウ素カチオンである Mes_2B^+ が、アルキンとの化学反応を経て、新たな 2 配位ホウ素カチオン中心を与えることである。この事実は、ポリニウムイオンが連続的な基質活性化・結合形成反応を媒介できることを明確に示している。

・ Mes_2B^+ による薄膜材料へのホールドーピング

上記、小分子活性化反応の検討に加えて、 Mes_2B^+ が、カーボンナノチューブ (CNTs) などのナノカーボン類に対する優れたホールドーパントとして作用することも見出した (図 10)。興味深いことに、 Mes_2B^+ によりホールドープされた CNTs は、導電性と分散性が顕著に向上するとともに、硝酸を用いた既存のホールドープ手法 (例: *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 2548) では実現できないほどに高い大気安定性を示した。この理由としては、ホールドーパントとして働く Mes_2B^+ の対アニオンである、化学的安定性と疎水性が高いテトラアアリールボラート $[(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{B}]^-$ が、ホールドープされた CNTs の電荷を保障しているためと考えられる。さらに、CNTs 以外にも、遷移金属ジカルコゲニド WSe_2 の薄膜に対しても、 Mes_2B^+ は優れたホールドーピング能を示した (図 10)。これらの例は、基礎的な典型元素化学における物質・反応設計戦略が、マテリアルサイエンスにおける機能物質開発にも展開可能であることを示している。

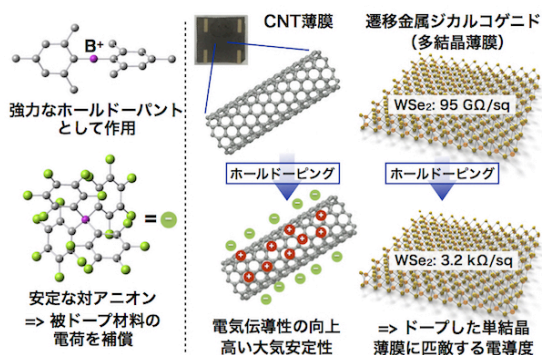


図 10. Mes₂B⁺ による薄膜材料へのホールドーピングと高機能化.

以上、本研究は、安定には存在し得ないと考えられてきたジアーリルポリニウムイオン Mes₂B⁺ の初めての単離から、未開拓であったポリニウムイオンの反応化学を推進するとともに、分野の枠を超え、機能物質開発まで研究を展開した。本研究成果は今後、新たな「超ルイス酸分子化学」を展開する上での極めて重要な基盤となるものと考えている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

① 松岡 拓史、金橋 魁利、田中 直樹、庄子 良晃、Lain-Jong Li、蒲 江、Hiroshi Ito、太田 裕道、福島 孝典、竹延 大志、Chemical hole doping into large-area transition metal dichalcogenide monolayers using boron-based oxidant、Japanese Journal of Applied Physics、査読有、57 巻、2018、02CB15-1-02CB15-4.
DOI: 10.7567/JJAP.57.02CB15

② 田中 直樹、庄子 良晃、橋爪 大輔、杉本 学、福島 孝典、Formation of an Isolable Divinylborinium Ion through Twofold 1,2-Carboration between a Diarylborinium Ion and Diphenylacetylene、Angewandte Chemie International Edition、査読有、56 巻、2017、5312-5316.
DOI: 10.1002/anie.201701730

③ 庄子 良晃、五十幡 康弘、王 祺、根本 大輔、坂本 淳、田中 直樹、清野 淳司、中井 浩巳、福島 孝典、Unveiling a new aspect of simple arylboronic esters: long-lived room-temperature phosphorescence from heavy-atom-free molecules、Journal of the American Chemical Society、査読有、139 巻、2017、2728-2733.
DOI: 10.1021/jacs.6b11984

④ 舟橋 一真、田中 直樹、庄子 良晃、今津 直樹、中山 航、金橋 魁利、白江 宏之、野田 優、太田 裕道、福島 孝典、竹延 大志、Highly air- and moisture-stable hole-doped carbon nanotube films achieved by a boron-based oxidant、Applied Physics Express、査読有、10 巻、2017、035101-1-035101-4.
DOI: 10.7567/APEX.10.035101

⑤ 田中 直樹、庄子 良晃、福島 孝典、Convenient Route to Monocarba-closododecaborate Anions、Organometallics、査読有、35 巻、2016、2022-2025.
DOI: 10.1021/acs.organomet.6b00309

⑥ Amanda E. Alain、庄子 良晃、福島 孝典、David L. Bryce、¹¹B Solid-State NMR Interaction Tensors of Linear Two-Coordinate Boron: The Dimesitylborinium Cation、Inorganic Chemistry、査読有、54 巻、2015、11889-11896.
DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b02161

⑦ 庄子 良晃、田中 直樹、橋爪 大輔、福島 孝典、The molecular and electronic structures of a thioaroyl cation formed by borinium ion-mediated C=S double bond cleavage of CS₂、Chemical Communications、査読有、51 巻、2015、13342-13345.
DOI: 10.1039/C5CC05645D

⑧ 庄子 良晃、田中 直樹、巳上 幸一郎、内山 真伸、福島 孝典、A two-coordinate boron cation featuring C-B⁺-C bonding、Nature Chemistry、査読有、6 巻、2014、498-503.
DOI: 10.1038/nchem.1948

[学会発表] (計 23 件)

① 庄子 良晃、ホウ素の特性を活かした電子・光電子機能性材料の創製、第 2 回 東工大応用化学系 次世代を担う若手シンポジウム、東京工業大学大岡山キャンパス EEI 棟、2018 年 3 月 24 日、国内学会招待講演

② 庄子 良晃、ホウ素と芳香環で組み立てる分子機能の探求、ITbM/IGER Chemistry Workshop 2017、名古屋大学 ITbM、2017 年 11 月 6-7 日、国内学会招待講演

③ 庄子 良晃、プロペラ分子が可能にする高秩序有機薄膜の造形と機能、第 3 回「高次複合光応答」若手の会、晴海グランドホテル、2017 年 9 月 11-12 日、国内学会招待講演

④ 庄子 良晃、電子欠損性ホウ素化合物の新構造・新反応の探求、第 49 回構造有機化学若手の会 夏の学校、浜名湖ロイヤルホテル、2017 年 8 月 3-5 日、国内学会招待講演

⑤ 庄子 良晃、電子欠損性ホウ素化合物の新構造・新反応、第5回慶応有機化学若手シンポジウム、慶應義塾大学矢上キャンパス、2017年4月22日、国内学会招待講演

⑥ 庄子 良晃、電子欠損性ホウ素化合物による新物質変換反応、第4回アライアンス若手研究交流会 北海道大学、2016年11月9-10日、国内学会招待講演

⑦ 庄子 良晃、Novel Molecular Transformations Using Highly Electron-Deficient Boron Compounds、11th International Conference of Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia (ICCEOCA-11/ARNCEOCA-2) KAIST, Daegjeon, Korea、2016年10月27-30日、国際学会招待講演

⑧ 庄子 良晃、Synthesis, Structure, and Reactivity of Novel Electron-Deficient Boron Compounds、日本化学会第96春季年会、同志社大学京田辺キャンパス、2016年3月26日、国内学会招待講演

⑨ 庄子 良晃、Electronic Structure and Reactivity of Unprecedented Two-Coordinate Boron Cation with C-B⁺-C Bonding、12th International Conference of Computational Methods in Science and Engineering (ICCMSE-2016)、Metropolitan Hotel, Athens, Greece、2016年3月20日、国際学会招待講演

⑩ 庄子 良晃、新規ホウ素反応活性種の創製と新反応開発、日本化学会関東支部栃木地区講演会、宇都宮大学、2015年12月7日、国内学会招待講演

⑪ 庄子 良晃、Synthesis, Structure, and Reactivity of Diarylborinium Ions、Symposium on Organometallics and Organic Synthesis, Tokyo Institute of Technology Ookayama Campus、2015年7月1日、国際学会招待講演

⑫ 庄子 良晃、Synthesis, Structure, and Reactivity of Two-Coordinate Boron Cation with C-B⁺-C Bonding、The 1st International Symposium on π -System Figuration, Osaka University Nakanoshima Center、2015年4月30日、国際学会招待講演

他学会発表 11件

〔図書〕 (計3件)

① 庄子 良晃、電子欠損性ホウ素化合物が織りなす化学の新展開 - 新化学種の創製から π 共役化合物の新合成法まで -、化学と工業、公益社団法人日本化学会、査読無、69巻、2016、1066-1067.

② 庄子 良晃、「超ルイス酸分子」ジアリールポリニウムイオンの合成、構造および反応性、月刊ファインケミカル、シーエムシー出版、査読無、2月号、2015、59-65.

③ 庄子 良晃、田中 直樹、福島 孝典、"Simple and Strong" ジアリールポリニウムイオンの開発 - 「超ルイス酸分子科学」の開拓へ向けて、月刊化学、株式会社 化学同人、査読無、11月号、2014、38-42.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計2件)

名称：s p²型炭素含有組成物およびその製造方法、並びにグラファイトの剥離方法
発明者：福島孝典・庄子良晃
権利者：国立大学法人東京工業大学
種類：特許
番号：特許願 2016-026001号
出願年月日：平成28年2月15日
国内外の別：国内

名称：カーボンナノチューブ含有組成物およびその製造方法
発明者：福島孝典・庄子良晃
権利者：国立大学法人東京工業大学
種類：特許
番号：特許願 2016-026000号
出願年月日：平成28年2月15日
国内外の別：国内

○取得状況 (計0件)

なし

〔その他〕

ホームページ等

<http://fuku.res.titech.ac.jp/members/shoji.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

庄子 良晃 (SHOJI, Yoshiaki)
東京工業大学・科学技術創成研究院・准教授
研究者番号：40525573

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

福島 孝典 (FUKUSHIMA, Takanori)
田中 直樹 (TANAKA, Naoki)
橋爪 大輔 (HASHIZUME, Daisuke)