カルボラン酸 —最強の酸を用いる弱塩基のプロトン化—

鶴巻 英治

Carborane Acid: Protonation of the Weakest Bases by the Strongest Acid

Eiji Tsurumaki

Carborane acid is the strongest Brönsted acid presently known, possessing unusually high acidity greater than fluoro-sulfuric acid. Protonation by a carborane acid have proceeded effectively towards the weakest bases such as benzene, fullerene, alkanes, and even carbon dioxide, producing corresponding reactive cations as salts with the least coordinating carborane anion. This short-review highlights recent reports on structural elucidations of several important cations using a carborane acid.

有機化学者であれば誰もが、初等教育においてカルボカチオンについて学ぶだろう。カルボカチオンは主に酸性条件における置換反応(S_N1)や脱離反応(E1)、芳香族求電子置換反応(S_EAr)といった反応の中間体とされており、カルボカチオンの安定性や反応性を考えることで、反応の位置選択性や反応機構をおおむね理解することができる。このように、カルボカチオンは有機化学において重要な化学種であるが、一般に活性な化学種であるため、安定な形で捕捉したり単離したりすることは一筋縄ではいかない。

カルボカチオンの不安定性は、その高い求電子性ゆえに求核剤や塩基と容易に反応することに由来する。そこで、求核性の低い安定アニオンを対アニオンとして用いることでカルボカチオンの安定化を図ることができる¹⁾。安定アニオンの共役酸はすなわち強力な酸であるから、より強力な酸を用いることでカルボカチオンのより効率的な生成と安定化が期待できる。では、現存で最も強い酸は一体どのような酸で、どのような不安定カチオンの生成および安定化が可能だろうか。本稿では、Reed らによって発見された、単一成分の酸の中で最強の酸であるカルボラン酸の化学を紹介する。

1. カルボラン酸とは

カルボランは炭素とホウ素からなるクラスターを指し、本稿で取り上げるホウ素 11 個と炭素 1 個からなるクロソ型クラスターであるモノカルバドデカボラン [CHB₁₁R₁₁][−] もその 1 つである。モノカルバドデカボランは 1 価のアニオンであるが、クラスター全体で負電荷を非局在化するため、配位性が非常に低いアニオンである。また、腐食性がなく、結晶性、安定性ともに高いことから、種々の不安定カチオンを安定に得るための対アニオンとして適したアニオンである²⁾。本稿では以下、モノカルバドデカボランを単にカルボランと呼ぶ。

Reed らは、カルボランのセシウム塩から始まり、銀塩、トリチル塩、トリエチルシリリウム塩へと段階的にカチオン交換を行い、最終的に塩化水素との反応によりプロトンに対カチオンに持つカルボラン酸へ導いた(スキーム 1)。カルボラン酸は標準状態で固体酸であるため、酸性度の指標としてよく用いられるハメット酸性度 H₀ を直接決定することはできないが、種々の分光測定や弱塩基との反応性を検証することで間接的に酸性度が見積もられた。その結果、カルボラン酸の発見まで単独分子のなかで最強の酸とされていたフルオロスルホン酸よりも高い酸性度を有することが確認された³⁾。また、カルボランのホウ素上にハロゲン置換基を導入することで、カルボラン酸の酸性度をさらに高めることが可能であり、ホウ素上を徹底フッ素化した H[CHB₁₁F₁₁] がカルボラン酸のなかでも最も高い酸性度を示す、単一成分の酸のなかで現存最強の酸である^{4a)}。

Scheme 1 Schematic structure of a carborane anion [CHB₁₁R₁₁][−] and synthesis of a carborane acid H[CHB₁₁R].

2. カルボラン酸を用いる不安定カチオンの合成と構造解析

カルボラン酸の反応性を見てみよう(スキーム 2)。カルボラン酸は非常に強力な酸であるため、一般に不活性とされる非常に弱い塩基でも容易にプロトン化する。例

えば、カルボラン酸をベンゼンに溶解すると、速やかにベンゼンのプロトン化が進行し、ベンゼニウムイオン塩が得られた⁵⁾。このカチオンの構造は、芳香族求電子置換反応のアレーニウムイオン中間体(Wheland 中間体)に相当し、有機化学において重要な化学種である。Reedらは、この塩の結晶構造解析に成功し、プロトンが付加した炭素が確かに sp^3 混成となっており、ベンゼンに比べて炭素-炭素結合長が伸長することを確認した。

球状の芳香族化合物であるフラーレンとカルボラン酸の反応も速やかに進行し、 $[C_{60}H]^+$ のカルボラン塩を与えた⁶⁾。その ^{13}C NMR スペクトルは低温条件下においてもピークの分裂を示さず、中性のフラーレンの ^{13}C シグナルに比べて低磁場シフトしつつも 1 本の一重線を示した。これはすなわち、フラーレン上のプロトンは、低温条件下においても NMR の時間尺度より早い速度で 1,2-プロトン移動を繰り返し、球状表面で激しく動き回っていることを示唆している。

カルボラン酸をもってすれば、単純なアルカンさえも塩基として働く。合成されたカルボラン酸のなかで最も強い酸性度を示す $H[CHB_{11}F_{11}]$ は液化 n -ブタンとも反応し、ブタン中の水素をヒドリドとして引き抜き、 H_2 を放出するとともに炭素の転位を経て $tert$ -ブチルカチオンを与えた^{4a)}。 $tert$ -ブチルカチオンはカルボランアニオンとの塩として安定に単離され、単結晶 X 線回折測定も行われた^{4b)}。安定で結晶性の高いカルボランアニオンを用いることで高品質な単結晶の作成および解析が可能となり、結晶構造において $tert$ -ブチルカチオン上の水素の位置も決定された。結晶構造中の C-C-H 角を調べると、そのうち 1 つが 101° と、通常のメチル基より 10° ほど小さい値を示しており、カルボカチオンを安定化する超共役の存在が直接的に確認された。また同時に、 $tert$ -ブチルカチオンとカルボランアニオンのハロゲン置換基との間に C-H...X 型の水素結合が確認され、凝縮系においては超共役と水素結合の両方がカルボカチオンの安定化に重要であるとわかった。

さらに Reed らは、 $H[CHB_{11}F_{11}]$ がどこまで弱い塩基

までプロトン化できるか探索すべく、最も弱い塩基の 1 つである二酸化炭素のプロトン化を試みた⁷⁾。固体状態の $H[CHB_{11}F_{11}]$ に二酸化炭素を作用させることで、そのプロトン化体の生成が IR スペクトルの測定により確認された。IR の測定結果を量子化学計算によるカチオンの構造最適化および振動計算を基に解析することで、2 分子の二酸化炭素がプロトンを介した低障壁水素結合 (low-barrier hydrogen bonding) により架橋された構造のカチオン種が生成していることがわかった。このように二酸化炭素を円滑にプロトン化し、生じるカチオン種を凝縮系でも安定化するという反応性は、これまで最強の酸であったマジック酸(フルオロスルホン酸/五フッ化アンチモン混合溶液)でも認められないため、 $H[CHB_{11}F_{11}]$ は実用的にはマジック酸を超える最強の酸であると Reed らは結論づけた。

おわりに

安定かつ配位性の乏しいアニオンであるカルボランアニオンを対アニオンに用いることで、最も反応性の高いカチオンであるプロトンを最もフリーな形で安定化し、この塩を最も強力な酸として利用することが可能になった。カルボラン酸およびその類縁ルイス酸を未開拓なカチオン種の探索や酸触媒反応などの有機合成に用いる試みは広がりを見せており、今後もさらなる発展が期待される。

文 献

- 1) G. A. Olah, G. K. S. Prakash, J. Sommer, *Superacids*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1985
- 2) For recent reviews, see: (a) C. A. Reed, *Chem. Commun.*, **2005**, 1669; (b) C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.*, **43**, 121 (2010); (c) C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.*, **46**, 2567 (2013)
- 3) M. Juhasz, S. Hoffmann, E. S. Stoyanov, K.-C. Kim, C. A. Reed, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 5352 (2004)
- 4) (a) M. Nava, I. V. Stoyanova, S. Cummings, E. S. Stoyanov, C. A. Reed, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 1131 (2014); (b) E. S. Stoyanov, I. V. Stoyanova, F. S. Tham, C. A. Reed, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 9149 (2012)
- 5) C. A. Reed, N. L. P. Facklar, K.-C. Kim, D. Stasko, D. R. Evans, P. D. W. Boyd, C. E. F. Rickard, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 6314 (1999)
- 6) C. A. Reed, K.-C. Kim, R. D. Bolsker, L. Mueller, *Science*, **289**, 101 (2000)
- 7) S. Cummings, H. P. Hratchian, C. A. Reed, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 1382 (2016)

(2016 年 11 月 22 日受理)

鶴巻英治 東京工業大学理学院化学系・助教 博士(理学)
 [所属研究室主宰者] 豊田真司
 [経歴] 2009-12 年日本学術振興会特別研究員 (DC1), 2013 年京都大学大学院理学研究科博士後期課程修了(指導教員: 大須賀篤弘教授), 2014 年同博士研究員, 2015 年 11 月より現職。[研究テーマ] 構造有機化学, 芳香族化合物。[連絡先] e-mail: tsurumaki@cms.titech.ac.jp