

論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)	氏名	今田 康公
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 ①・② 項該当		
論文題目			
<p>Study of the Isomerization of Pentacoordinate Antimony Compounds by Turnstile Rotation and Synthesis of Hypervalent Group-16 Compounds and Their Applications</p> <p>(5 配位アンチモン化合物の Turnstile Rotation による異性化機構の研究及び超原子価 16 族元素化合物の合成と応用)</p>			
論文審査担当者			
主 査	教 授	山本 陽介	
審査委員	教 授	安倍 学	
審査委員	教 授	灰野 岳晴	
審査委員	教 授	水田 勉	
〔論文審査の要旨〕			
<p>三方両錐構造を有する 5 配位化合物は分子内で速い異性化を起こすことが知られており、その異性には Berry Pseudorotation(BPR)と Turnstile Rotation(TR)の 2 つの機構が提唱されている。このうち TR 機構はエネルギー的に不利とされるが、当研究室では BPR を抑制する強固な三座配位子を用いて、5 配位アンチモン化合物(スチボラン)の TR 機構での異性化を初めて証明した。しかしその後、このスチボランの異性化は連続した BPR で説明可能とする計算結果が報告されている。そこで本研究では、三座配位子に加え新たに二座配位子を導入することにより、回転運動のみで異性化可能な系を構築し、TR 機構の証明および二座配位子が異性化に及ぼす影響について検討を行った。</p> <p>二座配位子を導入したスチボランの 2 種類の異性体のうちメジャー異性体の単離に成功し、X 線結晶構造解析により、歪んだ三方両錐構造をとることを明らかにした。メジャー異性体を溶媒に溶かすと、徐々にマイナー異性体へと異性化し、最終的に平衡混合物となった。この化合物では 2 つの強固な配位子のため BPR 機構での異性化はほぼ不可能であると考えられるため、異性化は TR 機構で進行したと考えられる。また、配位子の異なるスチボランについても合成し、あわせて異性化の速度論解析を行ったところ、配位子の柔軟性の増加とともに異性化エネルギーが減少することが明らかになった。</p> <p>超原子価硫黄ラジカル(スルフラニルラジカル)は、9 つの価電子と 3 つの結合を有する中性の硫黄ラジカルであり、反応中間体と考えられる。しかし、不安定なため、スペクトルによる観測例のみで単離・構造解析例はない。唯一、Martin らが熱的安定化に成功したが、二量体との平衡のため単離には至っていない。また、同族のセレン、テルル類縁体に至っては研究例すらほとんど存在しない。これら不安定ラジカルの単離には熱的安定化に加え、立体保護による安定化が必要である。そこで本研究では、Martin の三座配位子に着目して、二量化を抑制する嵩高い C₂F₅ 基を導入した新規三座配位子を設計し、これを用いた超原子価 16 族元素ラジカルの単離を目指した。</p> <p>Martin の三座配位子は 10 段階以上の長い合成経路を必要としたため、C₂F₅ アニオンの</p>			

求核付加により C_2F_5 基の導入する新規合成経路を用いることで、市販の原料からわずか 3 段階で配位子前駆体の合成を達成した。配位子前駆体をトリリチオ化し、求電子剤と反応させ、硫黄、セレン、テルルのそれぞれの超原子価アニオンを合成した。これらのアニオンに対し、酸化反応を行うことで、超原子価硫黄及びセレンラジカルを単結晶として単離することに成功した。一方、テルル系ではラジカル由来の分解物が得られ、ラジカルの不安定性が示唆された。単離した硫黄及びセレンラジカルは X 線構造解析、ESR 測定(新潟大・古川准教授との共同研究)、理論計算(大阪大・中野教授との共同研究)により、実験・理論の両面から構造、電子状態の詳細を明らかにした。これは超原子価硫黄およびセレンラジカルの初めての単離・構造解析例である。

近年、有機化合物を電極材料として用いた有機二次電池が注目を集めている。中でも安定ラジカルを正極に用いた有機ラジカル電池は高速充放電特性を有するが、リチウム源を持たず危険な金属リチウムが必要であることが問題となっている。そこで本研究では、電極材料に必要とされる高い安定性、酸化還元電位とともにリチウムイオンを有する超原子価アニオンに着目し、正極材料としての評価を行った。

超原子価アニオンを正極に用いた電池は、およそ 3.7 V の高い放電電位を示し、高出力特性と安定したサイクル特性を有することが分かった。得られた放電容量から、溶液中では観測できないアニオン-カチオン間の 2 電子反応の関与が示唆され、XAFS 測定(立命館大・太田教授との共同研究)によりカチオン種の存在を明らかにした。これらのラジカル電池は、リチウムイオン電池よりも高い出力密度、高出力のキャパシタよりも高いエネルギー密度を実現した。さらに、正極に硫黄アニオン、負極にシリルラジカルを用いることでメタルフリーな両極ラジカル電池を作製し、既報の両極ラジカル電池の 1.3 V を上回る、1.8 V の高い放電電位の実現に成功した(筑波大・関口教授との共同研究)。

電池容量の向上を目指し、分子量を削減した CF_3 型及びカルボニル型超原子価硫黄アニオンの合成・電池評価を行った。 CF_3 型超原子価硫黄アニオンは Martin 型配位子の合成法を改良し、非常に簡便な経路で合成に成功した。充放電測定では化合物の電解液への溶解に起因する容量の低下が見られたものの、 C_2F_5 系を上回る容量が得られた。

超原子価アニオンの求電子剤との反応を検討し、4 配位誘導体を合成した。合成したメチル体はアニオンとの間でメチル基の交換を起こした。この交換反応を利用して、硫黄、セレン、テルルのそれぞれのアニオンの安定性を見積もった。

近年、典型元素を含む強い Lewis 酸が結合の活性化や触媒に利用され、注目を集めている。本研究では、Lewis 酸として嵩高い三座配位子により安定化された 16 族元素カチオンの合成を検討した。4 配位クロロ体を出発原料として銀塩との反応を行ったところ、 $AgPF_6$ および $AgSbF_6$ を用いた場合にはクロロ体が銀塩の対アニオンから F^- を引き抜き、5 配位アニオンが生成することが明らかとなった。銀塩の対アニオンに弱配位性アニオンを用いることで、今後カチオンの合成、単離が期待される。

当研究室では中間ジラジカル性を持つ化合物が優れた二光子吸収特性を示すことを見出している。本研究では、新規二光子吸収材料として超原子価硫黄原子にラジカル中心を持つ中間ジラジカル種の合成を検討した。

以上、審査の結果、本論文の著者は博士(理学)の学位を授与される十分な資格があるものと認める。

公表論文

- (1) Isolation of Hypervalent Group-16 Radicals and Their Application in Organic-Radical Batteries

Imada, Y.; Nakano, H.; Furukawa, K.; Kishi, R.; Nakano, M.; Maruyama, H.; Nakamoto, M.; Sekiguchi, A.; Ogawa, M.; Ohta, T.; Yamamoto, Y.

J. Am. Chem. Soc. **2016**, *138*, 479-482.

- (2) Easy access to Martin's hypervalent sulfur anions toward an electrode material for organic rechargeable batteries

Imada, Y.; Kukita, T.; Nakano, H.; Yamamoto, Y.

Bull. Chem. Soc. Jpn. **2016**, accepted.