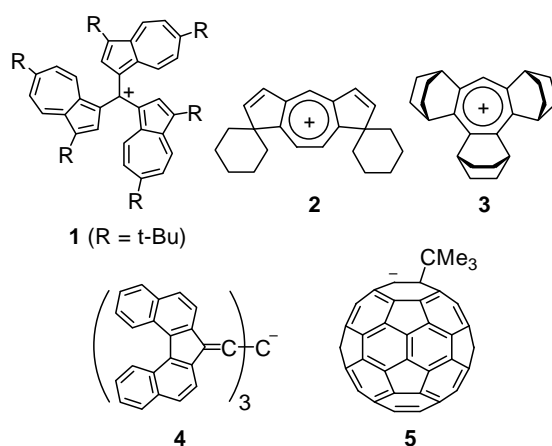


ディビジョン番号	6
ディビジョン名	有機化学

大項目	14. 有機化学反応機構
中項目	14-2. 反応性中間体
小項目	14-2-2. カルボカチオン、カルバニオン

概要（200字以内）

活性種である炭素イオンを、安定化学種として観測、単離するための媒質および対イオンの開発と機器分析手段の発達により、その構造、物性、反応性に関する研究が格段の進歩を遂げてきた。多様なイオンの安定性が、広範囲にわたって一つのエネルギースケールで系統的に明らかにされている。1~5などの、高度に安定化されたイオンの合成も実現した。より安定なイオンの創製と、短寿命中間体としての挙動解明が、今後の課題である。

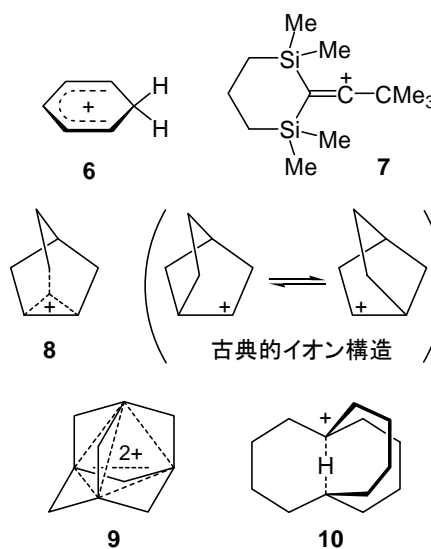


現状と最前線

カルボカチオン、カルバニオンは、有機反応の主要な中間体であり、合成化学的に重要であるだけでなく、高い活性をもつ有機分子の一形態であるため、物理有機化学的見地からその構造、物性、反応性の解明に多大な労力が払われてきた<sup>1,2)</sup>。

超強酸中でカルボカチオンを安定に発生させる手法の開発により、数多くのカチオンがスペクトル的に直接観測可能となり、その研究が飛躍的に進展した。一方、1~3を初めとする、 $\pi$ 共役、 $\sigma$ - $\pi$ 共役、芳香族性により高度に安定化されたカチオンが合成された。また、*t*-ブチルカチオンなどのアルキルカチオンの塩が単離され、X線結晶解析により高い精度で構造が決定された。最近では、極めて求核性の低いカルボランアニオンを対イオンとして、ベンゼニウムイオン6、ビニルカチオン7などの各種高活性カチオンの塩が単離されている。低求核性アニオンの開発は、より高活性なカチオンを単離するために、また対イオンの影響を受けないカチオン固有の構造を明らかにするために、今後ますます重要になるであろう。

三中心二電子結合をもつ「非古典的」イオンも、8~10などの実例によりその存在が実証さ



れている。古典的、非古典的イオン構造の区別が困難なカチオンの典型例であった 2-ノルボルニルカチオン(8)についても、極低温マトリックスのスペクトル(NMR, XPS, IR)、同位体摂動法、高レベル理論計算により、安定イオン条件では非古典的構造であると結論されるに至った。しかし、このカチオンの単離および短寿命反応中間体としての構造解明は、今後の課題である。

一方、求核種存在下でのカルボカチオンの反応性が、拡散律速で起こるアジドイオン( $N_3^-$ )との反応速度を基準とする相対速度測定、およびレーザーフラッシュフォトリシスによる寿命の直接測定により、定量的に明らかにされている。

カルバニオンの安定性は、その共役酸の C-H 結合の酸性度( $pK_a$ )により評価される。 $pK_a$  が 30 程度以下の場合には C-H 結合のイオン解離平衡の直接観測から、より酸性度が低い場合は H-D 交換の速度により、様々な構造の炭素酸の酸性度が網羅的に調べられている。その範囲は、きわめて酸性度の低いシクロヘキサン( $pK_a$  52)から、強酸であるトリシアノメタン( $pK_a$  -5.1)にわたっている。炭素原子の軌道の混成状態の影響(s 性の増加とともに酸性度が上昇)、 $\pi$  共役と芳香属性によるカルバニオンの安定化についても、系統的に調べられてきた。電子吸引基を用いず、炭素骨格の共役系のみによって高度に安定化された炭化水素アニオンも知られており、 $pK_a$  が決定されたものの中では現在のところアニオン 4, 5 が最安定(共役酸の  $pK_a$  はそれぞれ 5.9, 5.7)である。

今後、カルボカチオン・カルバニオンの安定性の限界への挑戦、および複雑系である溶液中における対イオン存在下での構造と反応挙動の解明が、新規イオンの設計・合成と先端分析機器の駆使により進められるであろう。

1) "Reactive Intermediate Chemistry," ed by R. A. Moss, M. S. Platz, and M. Jones, Jr., Wiley-Interscience, New York (2004).

2) "Stable Carbocation Chemistry," ed by G. K. S. Prakash and P. v. R. Schleyer, Wiley-Interscience, New York (1997).

#### 将来予測と方向性

・ 5 年後までに解決・実現が望まれる課題

現在の安定性の記録を更新する、超安定カルボカチオン・カルバニオン(炭化水素系およびヘテロ原子含有系)の創製。

第 2 級アルキルカチオン、2-ノルボルニルカチオンの塩の単離。またこれを可能にする新しい低求核性アニオンおよび媒質の開発。

・ 10 年後までに解決・実現が望まれる課題

カルボカチオン、カルバニオン中間体を經由する生合成プロセス、特に酵素が関与する反応の完全解析。

#### キーワード

超安定イオン、非古典的イオン、対イオン、超強酸、酸性度  $pK_a$

(執筆者: 北川 敏一)