九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

トリチルカチオン生成反応に及ぼすリチウムイオンの求電子反応性の定量化

池田, 慎哉
九州大学大学院総合理工学府

小林, 宏
九州大学機能物質科学研究所

園田, 高明
九州大学機能物質科学研究所

聶, 進
九州大学大学院総合理工学府

他

https://doi.org/10.15017/7946

出版情報：九州大学機能物質科学研究所報告. 15 (2), pp.169-175, 2001-12-14. Institute of Advanced Material Study Kyushu University
バージョン：
権利関係：

トリチルカチオン生成反応に及ぼすリチウムイオンの求電子反応性の定量化

池田慎哉*・小林宏・園田高明・聶進*
苑田晃成*・ユーリー・A・ヤグポルスキー**・森章

Effect of Counter Anions on the Lewis Acidity of Lithium Ion in Trityl Cation Formation

Shin-ya IKEDA, Hiroshi KOBAYASHI, Takaaki SONODA, Jin NIE, Akinari SONODA, Yurii A. YAGUPOLSKII, and Akira MORI

A trityl cation was generated from the reactions of trityl chloride and trityl alcohol with alkaline salt catalysts in weakly coordinating dichloromethane. The generated trityl cation was monitored by UV spectra. In the case of trityl chloride, the catalytic activities were not so different among alkaline salt catalysts such as H_3OTFPB, LiTFPB, NaTPFPB, NaTFPB, and others. These results indicated that anhydrous Li and Na salts have comparable activities to H_3OTFPB in the formation of trityl cation from trityl chloride. On the other hand, the amount of trityl cation generated from trityl alcohol by LiTFPB is one fourteenth as much as the amount generated by H_3OTFPB. This is due to the stronger affinity of Li^+ to alcohols than to chlorides. Furthermore, hydrated alkaline salts have a lower catalytic activity than anhydrous ones because the water decreases the Lewis acidity of Li^+.

1. 緒　言

最近、我々は含フッ素置換基をもつ弱配位性アニオンを対アニオンとする Li 塩の LiTFPB (Lithium tetrakis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)borate) がシクロペンタジエンとメチルビニルケトンの Diels-Alder 反応速度を大きく促進することを報告した。[1] 理論計算によると、ドナー数の低い弱配位性の溶媒中や弱配位性アニオンを対アニオンとする場合は、水和水の安定化を受けていない Li^+によって促進される新しい溶液反応化学への展開が期待される。[2] 本論文ではLi^+の求電子性に対して対アニオンの種類やサイズが、どのような影響を及ぼすかについて C-OH 結合や C-Cl 結合の開裂による炭素陽イオンの生成量を UV スペクトルで定量し、Li^+とヘテロ原子との相互作用について述べる。

受理日　2001 年 11 月 21 日
*九州大学大学院総合理工学府
**ウクライナ科学アカデミー

2. 実験結果および考察

LiTFPB の構造を Fig. 1 に示す。TFPB アニオンは球状で、アニオン種が分子の中心に位置し、その表面は 8 個のトリフルオロメチル基で覆われている。TFPB アニオンの脂溶性が極めて高いため、トルエンやジクロロメタンのような非極性でドナー数が低い溶媒にも Li 塩はよく溶ける。[3] さらにアニオンサイズが大きく表面電荷密度が小さいので、対カチオンとの静電的な相互作用が極めて小さくなり、溶媒和を受けにくいカチオン種を作ることができる。このため、弱配位性の溶媒中で LiTFPB を用いると、対アニオンや溶媒の配位による安定化が極力抑えられた求電子性の大きなLi^+を発現できる。
一方、Fig. 2 の LiTFPB 水和物の X 線解析構造から分かるように、この LiTFPB は結晶状態で 4 分子の結晶水を持つことが報告されている。[4] 裸のLi^+と水分子のイオン－双極子相互作用は大きく、4 分子の結晶水を持つ

LiTFPB は、Li^+が配位した水分子によって安定化され、求電子性が低減する。

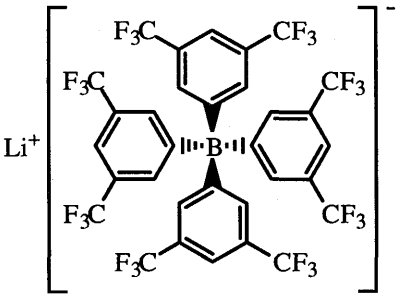


Fig. 1. Structure of LiTFPB

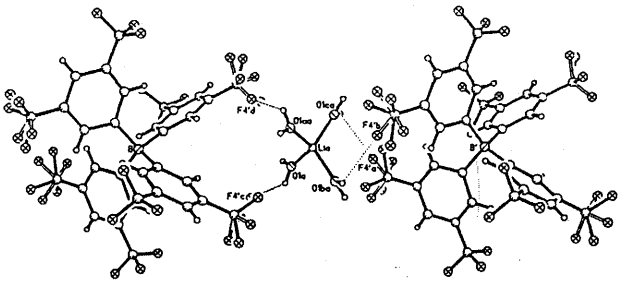


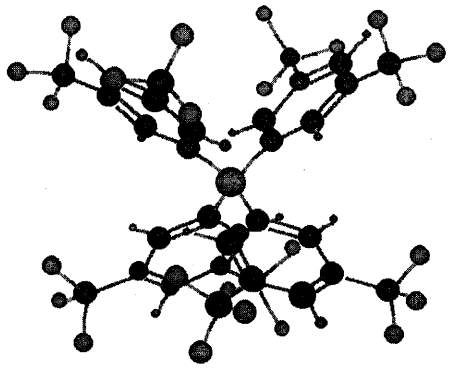
Fig. 2. X-Ray crystallographic data of LiTFPB hydrate

このLiTFPBの4水和物結晶を10^{-4} Torr以下の減圧条件下、80 ℃で12時間乾燥すると、Li^+の回りの水和水がほとんど取り除かれた無水 LiTFPB 粉末が得られることを報告した。[1] この無水 LiTFPB もジクロロメタン、トルエン、クロロホルムなどの非極性有機溶媒にもよく溶けた。TFPB アニオンの紫外吸収スペクトル（λmax = 270 nm）を測定することによって、LiTFPB のクロロホルムへの溶解度を調べると、無水 LiTFPB は LiTFPB4水和物に比べて7倍もよく溶けることがわかった。

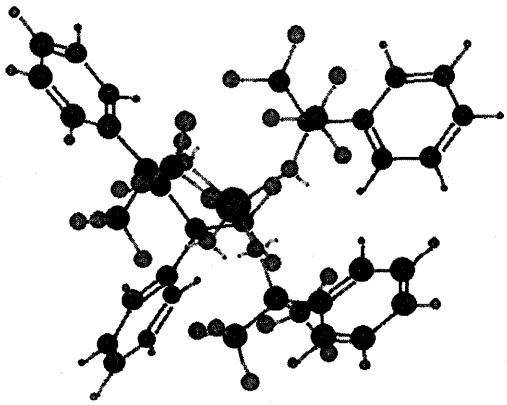
このようにして得た非極性有機溶媒中のLi^+は、対アニオンの TFPB アニオンや溶媒の配位性が低いことに加えて結晶水がほとんど存在しないことから、高い求電子性をもつ Lewis 酸触媒として働くことが期待される。

TFPB アニオンと同様の構造を有する球状の大きなアート型錯体アニオン種を Fig. 3 に示す。TPFPB (tetrakis(pentafluorophenyl)borate) アニオン ($B(C_6F_5)_4^-$) やアルミナートアニオン ($Al(OC(CF_3)_2C_6H_5)_4^-$) の場合も、アニオンの形式電荷が分子の中心に位置し、多数個の電子吸引性フッ素原子によって置換されているため、アニオン表面の電荷密度が極めて小さい。[5] そのためこれらのアニオン種は弱配位性アニオンと呼ばれ、これらのアニオンのアルカリ金属塩のほとんどはジクロロメタンにも溶解する。また電子吸引性のペルフルオロアルキルスルホニル基で置換されたイミドアニオン ($N(SO_2C_4F_9)_2^-$) も電荷が分子全体に分散することによって弱配位性を発現する。[6]

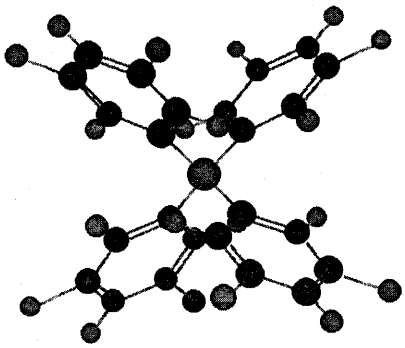
2．1　Li および Na 塩によって促進されるトリチルカチオン生成反応



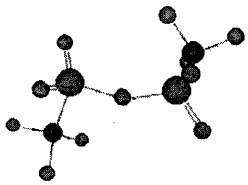
$B(C_6H_3(CF_3)_2\text{-}3,5)_4^-$



$Al(OC(CF_3)_2C_6H_5)_4^-$



$B(C_6F_5)_4^-$



$N(SO_2CF_3)_2^-$

Fig. 3. Structures of anions

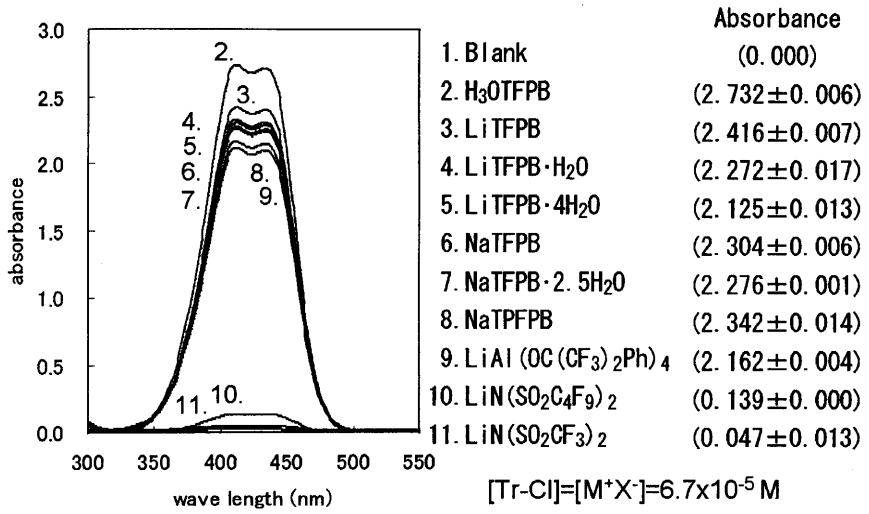


Fig. 4. Spectral changes of TrCl with various oxonium and alkali metal salts in CH_2Cl_2

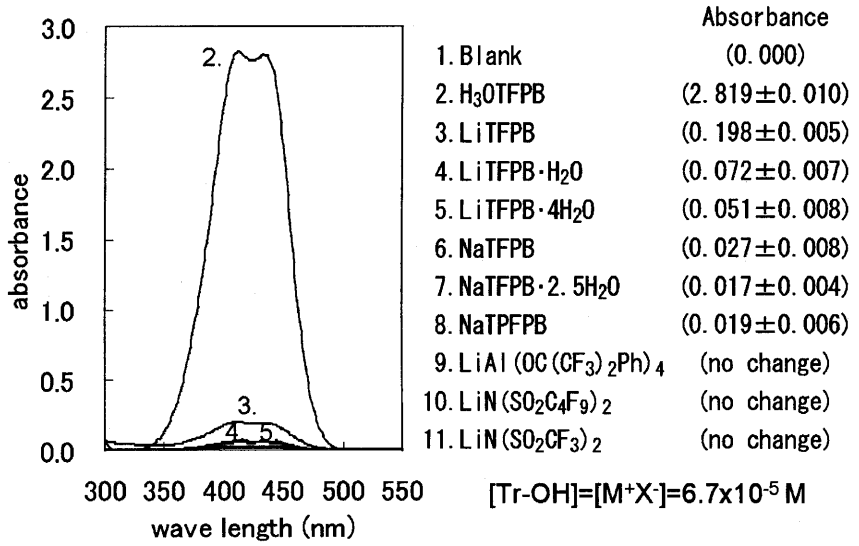


Fig. 5. Spectral changes of TrOH with various oxonium and alkali metal salts in CH_2Cl_2

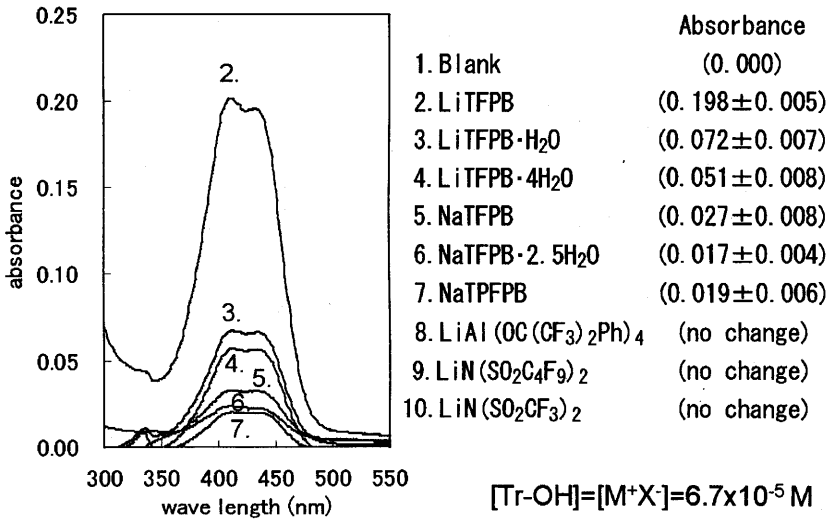


Fig. 6. Expanded spectra of Fig. 5

理論化学計算結果から、[2] Li^+とアニオン中心のイオン対間距離を 5 Å程度に保つことができる弱配位性アニオンのLi塩を用いると、Li^+が塩化物やアルコールに作用して塩化物イオンや水酸化物イオンを引き抜き、t-ブチルカチオンのような安定な炭素陽イオンを生成する可能性があることがわかった。そこでScheme 1 に示す塩化トリチルやトリチルアルコールからトリチルカチオンを生成する平衡反応を用いて、アルカリ金属イオンのルイス酸性におよぼす対アニオンの種類や Li^+に配位した水分子の影響を考察した。すなわち、弱配位性溶媒中で種々のアルカリ金属塩を塩化トリチルやトリチルアルコールに作用させ、生成したトリチルカチオンの UV スペクトルの吸光度を測定することにより、アルカリ金属塩のルイス酸性を定量的に評価した。

$$Ph_3C\text{-}X \quad + \quad M^+Y^- \quad \underset{}{\overset{CH_2Cl_2}{\rightleftharpoons}} \quad Ph_3C^+Y^- \quad + \quad M^+X^-$$

X=Cl, OH, M=H_3O, Na, Li,

Y=TFPB$(H_2O)_n$ (n=0,1,2.5,4), $Al(OC(CF_3)_2Ph)_4$, $N(SO_2CF_3)_2$, $N(SO_2C_4F_9)_2$

Scheme 1

対象とした金属塩は弱配位性アニオンの TFPB アニオン ($B(C_6H_3(CF_3)_2\text{-}3,5)_4^-$)、TPFPB アニオン ($B(C_6F_5)_4^-$)、アルミナートアニオン ($Al(OC(CF_3)_2C_6H_5)_4^-$)、イミドアニオン ($N(SO_2C_4F_9)_2^-$ および $N(SO_2CF_3)_2^-$)の Li 塩および Na 塩である。

2．1．1　塩化トリチルとの反応

脱水処理したジクロロメタン中で、塩化トリチルと当量の Li 塩および Na 塩を作用させて、生成したトリチルカチオン(λmax = 409, 428 nm)のUVスペクトルをFig. 4 に示す。イオン半径が大きい弱配位性の TFPB やアルミナートを対アニオンとする無水の Li や Na 塩を用いた場合は、NaTFPB から対カチオン交換反応で調製した H_3OTFPB に匹敵する量のトリチルカチオンが平衡反応で生成した。一方、LiTFPB 1 水和物や 4 水和物のように、Li^+のまわりに水和水を持つ場合は、無水 LiTFPB に比べトリチルカチオンの生成量は少なくなった。NaTFPB の場合も同様に水和物を用いた場合は、トリチルカチオンの生成量は少なかった。$LiAl(OC(CF_3)_2C_6H_5)_4$ を用いた場合は、LiTFPB 4 水和物と同程度のトリチルカチオンが生成した。X 線構造解析によると、このアルミナートアニオンの Li^+はアニオンの酸素原子と 4 つのトリフルオロメチル基のフッ素原子の配位を受けており、Li^+がアニオンに包み込まれるような構造であると報告されている。[5] そのアニオンの強い相互作用によって $LiAl(OC(CF_3)_2C_6H_5)_4$は親密なイオン対となっているため、Li^+の求電子性は低く、トリチルカチオンの生成量が少なかった。親密なイオン対を作るイミドアニオンのLi塩でも少量のトリチルカチオンが生成した。気相酸性度実験や理論化学計算結果によれば、パルフロロアルキル基が長く、より電荷が分散している $N(SO_2C_4F_9)_2^-$ の方が $N(SO_2CF_3)_2^-$ に比べて塩基性が小さいことが知られており、[7] Li^+に対する相互作用もより小さいと考えられる。Fig. 4 の $LiN(SO_2C_4F_9)_2$のように、$LiN(SO_2CF_3)_2$ に比べてトリチルカチオンの生成量が多いという今回のジクロロメタン中での実験結果は、Li^+のルイス酸性におよぼす対アニオン効果として妥当なものである。

2．1．2　トリチルアルコールとの反応

同様にジクロロメタン中で当量のLi塩を作用させてトリチルアルコールから生成したトリチルカチオンの UV スペクトルを Fig. 5 に示す。トリチルアルコールにオキソニウム TFPB を作用させると、トリチルカチオンの吸光度は 2.819 となり、塩化トリチルの場合と同程度のトリチルカチオンが生成した。しかしながら LiTFPB を用いた場合は、トリチルカチオンの生成は 14 分の 1 と塩化トリチルの場合の生成量に比べて著しく少なくなった。アルコールは塩化物に比べて Li^+のようなアルカリ金属イオンに対して、より大きな配位能を有するため、より強く相互作用するが、脱離基としては水酸化物イオンの方が塩化物イオンに比べてより不安定で脱離しにくいために、トリチルアルコールからのトリチルカチオンの生成は著しく少なくなったものと思われる。Fig. 6 に Fig. 5 の拡大図を示す。

一方、LiTFPB 1 水和物や 4 水和物では、LiTFPB 無水物の場合に比べてスペクトルの強度が 1／3 ～ 1／4 に減少し、水和水により大きく Li^+のルイス酸性が下がることがわかった。Na^+は Li^+よりトリチルカチオン生成量が少なく、ルイス酸性が低いという結果になった。これは Diels-Alder 反応で NaTFPB が LiTFPB ほど活性なルイス酸触媒ではなかったことと一致する。[1] リチウムアルミナートやリチウムイミドではスペクトルはほとんど変化せず、これらの親密なイオン対を作り得るアニオンにより安定化されている Li^+のルイス酸性が極めて低いことを示している。

3．結　言

以上、弱配位性の溶媒中で、種々の弱配位性アニオン種のアルカリ金属塩を触媒としたトリチルカチオン生成平衡反応を用いて、対アニオン効果について定量的に考察した。塩化トリチル、トリチルアルコールのいずれを用いた場合も、アニオン種の違いがトリチルカチオンの生成量に顕著な影響を与え、大きなアニオン半径をもつ弱配位性のTFPBアニオンを対アニオンとするLi^+が最も大きなルイス酸性を発現した。

4．実験結果および考察

紫外可視吸収スペクトル測定には日本分光 V-560 紫外可視分光光度計を使用した。

4．1　LiTFPB·$4H_2O$ のクロロホルムへの溶解度測定

文献(1)に従って合成した LiTFPB·$4H_2O$ (2.351 mg, 2.50×10^{-6} mol) を蒸留したメタノール 10.0 ml に溶解して LiTFPB のメタノール溶液 (2.50×10^{-4} mol/l) を調製した。この溶液を希釈し、濃度の異なる3種のメタノール溶液 (1.25×10^{-4}, 2.50×10^{-5} , 1.25×10^{-5} mol/l) を調製した。UV スペクトル測定装置でこれらの LiTFPB のメタノール溶液の TFPB アニオン (λmax = 270 nm) の吸光度を測定して検量線を作成した。

4．2　無水 LiTFPB のクロロホルムへの溶解度の測定

LiTFPB·$4H_2O$ (3.0 mg, 3.1×10^{-3} mol) を入れた 5 mmφのNMRサンプル管を拡散真空ポンプに接続した枝つき試験管に入れ、真空度が 10^{-4} Torr 以下で 12 時間乾燥し、無水 LiTFPB を得た。真空系を乾燥アルゴンガスで置換し、乾燥アルゴンガスを流しながら、使用直前に蒸留したクロロホルム 0.5 ml を加え、超音波装置で 2 時間撹拌した。溶解しない LiTFPB が沈降した後、上澄みを 0.10 ml 分取してメタノールで 10.0 ml にし、TFPB アニオンの吸光度を測定した。270 nm における吸光度は 0.620 であり、検量線から無水 LiTFPB のクロロホルムへの溶解度は 1.63×10^{-2} mol/l となった。

4．3　NaTFPB のクロロホルムへの溶解度測定

同様に、NaTFPB·$2.5H_2O$ (2.0 mg, 2.1×10^{-3} mol)を減圧しながら室温で 12 時間乾燥し、無水 NaTFPB を得た。その後も同様に処理し、溶解しない NaTFPB が沈降した後、上澄みを 0.20 ml 分取してメタノールで 10.0 ml にし、TFPB アニオンの吸光度を測定した。270 nm における吸光度は 0.086 であり、溶解度は 1.01×10^{-5} mol/l となった。

4．4　LiTFPB·$4H_2O$ のクロロホルムへの溶解度測定

同様に、LiTFPB·$4H_2O$ (3.0 mg, 3.1×10^{-3} mol) を入れた 5 mmφのNMRサンプル管に使用直前に蒸留したクロロホルム 0.5 ml を加え、超音波装置で 2 時間撹拌した。溶解しない LiTFPB が沈降した後、上澄みを 0.40 ml 分取しメタノールで 10.0 ml にし、TFPB アニオンの吸光度を測定した。270 nm における吸光度は 0.3521 であり、検量線から溶解度は 2.28×10^{-3} mol/l となった。

4．5　塩化トリチルおよびトリチルアルコール溶液調製

ジクロロメタンおよびクロロホルムは CaH_2 を加えて脱水処理し使用直前に蒸留したものを用いた。塩化トリチル (27.9 mg, 1.00×10^{-4} mol) をジクロロメタン 50.0 ml に溶解し、その溶液を 5 ml 分取し 50 ml に希釈して塩化トリチルのジクロロメタン溶液 (2.00×10^{-4} mol/l) を調製した。同様にトリチルアルコール (26.3 mg, 1.01×10^{-4} mol) をジクロロメタン 50.0 ml に溶解し、その溶液を 5 ml 分取し 50 ml に希釈し、トリチルアルコールのジクロロメタン溶液 (2.02×10^{-4} mol/l) を調製した。

4．6　無水 LiTFPB 存在下における塩化トリチルおよびトリチルアルコールの UV スペクトル測定

LiTFPB·$4H_2O$ (20.2 mg, 2.1×10^{-5} mol) を使用直前に蒸留したクロロホルム 25.0 ml に溶かし、LiTFPB·$4H_2O$ クロロホルム溶液 (8.6×10^{-4} mol/l) を調製した。この溶液を 2.00 ml 分取し、拡散真空ポンプに接続した 3 口フラスコに入れ、徐々に真空度を上げて注意深くクロロホルムを常温留去した。真空度が 10^{-4} Torr 以下まで到達した後に、さらに減圧しながら 80 ℃のオイルバスで 12 時間加熱乾燥し、無水 LiTFPB を得た。次に、常温に戻し、真空系を乾燥アルゴンガスで置換した。乾燥アルゴンガスを流しながら、脱水処理したジクロロメタン 8.6 ml を加えマグネチックスターラーで撹拌して LiTFPB を溶解させた。シリコンシール付き密閉ＵＶセルに無水 LiTFPB のジクロロメタン溶液 (2.00×10^{-4} mol/l) を 1.0 ml、上記の塩化トリチルのジクロロメタン溶液を 1.0 ml、さらにジクロロメタン 1.0 ml を加えよく混合した後、UV スペクトル測定装置で生成したトリチルカチオン (λmax = 409, 428 nm) の吸光度を測定した。

4．7　LiTFPB·H_2O 存在下における塩化トリチルおよびトリチルアルコールの UV スペクトル測定

LiTFPB·$4H_2O$ (20.2 mg, 2.1×10^{-5} mol) を 4.6 と同様に処理し、その後真空度が 10^{-4} Torr 以下まで到達した後に、減圧しながら常温で 12 時間乾燥して、LiTFPB·$4H_2O$ を得た。その後、4.6 と同様にして生成したトリチルカチオンの吸光度を測定した。

4．8　LiTFPB·$4H_2O$ 存在下における塩化トリチルおよびトリチルアルコールの UV スペクトル測定

LiTFPB·$4H_2O$ (20.2 mg, 2.1×10^{-5} mol) を 4.6 と同様に処理し、その後真空度が 10^{-2} Torr 以下まで到達した後に、減圧しながら常温で 3 時間乾燥した。その後, 4.6 と同様にして生成したトリチルカチオンの吸光度を測定した。

4．9　NaTFPB 存在下における塩化トリチルおよびトリチルアルコールの UV スペクトル測定

NaTFPB·$2.5H_2O$ (同仁化学市販品, 20.0 mg, 2.1×

10^{-5} mol) を使用直前に蒸留したクロロホルム 25.0 ml に溶かし、NaTFPB·2.5H_2O のクロロホルム溶液 (8.6×10^{-4} mol/l) を調製した。この溶液を 2.00 ml 分取し 4.7 と同様処理して無水 NaTFPB を得た。その後 4.6 と同様に、無水 NaTFPB のジクロロメタン溶液 (2.00×10^{-4} mol/l) 1.0 ml と基質を混ぜ、生成したトリチルカチオンの吸光度を測定した。

4．10　H_3OTFPB 存在下における塩化トリチルおよびトリチルアルコールの電子スペクトル測定

NaTFPB·2.5H_2O (3.8 mg, 4.0×10^{-6} mol) をジクロロメタン 20.0 ml に溶かし、NaTFPB·2.5H_2O のジクロロメタン溶液 (2.0×10^{-4} mol/l) を調製した。この溶液 20.0 ml を 1.0 M H_2SO_4 20.0 ml と振とうし、H_3OTFPB のジクロロメタン溶液 (2.0×10^{-4} mol/l) を調製した。その後 4.6 と同様に、H_3OTFPB のジクロロメタン溶液 (2.0×10^{-4} mol/l) 1.0 ml と基質を混ぜ、生成したトリチルカチオンの吸光度を測定した。

4．11　$LiN(SO_2CF_3)_2$ 存在下における塩化トリチルおよびトリチルアルコールの UV スペクトル測定

グラブボックス内を油拡散ポンプで減圧後純ヘリウムガスで置換し、P_2O_5 で乾燥させた。そのグラブボックス中で $LiN(SO_2CF_3)_2$ (セントラル硝子製, 57 mg, 2.0×10^{-4} mol) を使用直前に蒸留したクロロホルム 25.0 ml に溶かし、$LiN(SO_2CF_3)_2$ のクロロホルム溶液 (7.9 ×10^{-3} mol/l) を調製した。10 倍に希釈した $LiN(SO_2CF_3)_2$ のクロロホルム溶液 (7.9×10^{-4} mol/l) を 2.00 ml 分取し、拡散真空ポンプに接続した 3 口フラスコに入れ、徐々に真空度を上げて注意深くクロロホルムを常温留去した。真空度が 10^{-4} Torr 以下まで到達した後に、減圧を続けながら常温で 12 時間乾燥した。真空系を乾燥アルゴンガスで置換し、乾燥アルゴンガスを流しながら脱水処理したジクロロメタン 7.9 ml を加えマグネチックスターラーで攪拌して $LiN(SO_2CF_3)_2$ を溶解した。その後 4.6 と同様に、$LiN(SO_2CF_3)_2$ のジクロロメタン溶液 (2.00×10^{-4} mol/l) 1.0 ml と基質を混ぜ、生成したトリチルカチオンの吸光度を測定した。

4．12　$LiN(SO_2C_4F_9)_2$ 存在下における塩化トリチルおよびトリチルアルコールののUV スペクトル測定

同様にグラブボックス中で $LiN(SO_2C_4F_9)_2$ (3M 製, 58 mg, 9.9×10^{-5} mol) を使用直前に蒸留したクロロホルム 25.0 ml に溶かし、$LiN(SO_2C_4F_9)_2$ のクロロホルム溶液 (4.0 × 10^{-3} mol/l) を調製した。5 倍に希釈した $LiN(SO_2C_4F_9)_2$ のクロロホルム溶液 (8.0×10^{-4} mol/l) を 2.00 ml 分取し、4.11 と同様に処理した。真空度が 10^{-4} Torr 以下まで到達した後に、減圧を続けながら常温で 12 時間乾燥した。真空系を乾燥アルゴンガスで置換し、乾燥アルゴンガスを流しながらジクロロメタン 8.0 ml を加えマグネチックスターラーで攪拌して $LiN(SO_2C_4F_9)_2$ を溶解した。その後 4.6 と同様に、$LiN(SO_2C_4F_9)_2$ のジクロロメタン溶液 (2.00×10^{-4} mol/l) 1.0 ml と基質を混ぜ、生成したトリチルカチオンの吸光度を測定した。

4．13　$LiAl(OC(CF_3)_2C_6H_5)_4$ 存在下における塩化トリチルおよびトリチルアルコールの UV スペクトル測定

同様にグラブボックス中で、$LiAl(OC(CF_3)_2C_6H_5)_4$ (セントラル硝子製, 100 mg, 9.9×10^{-5} mol) を使用直前に蒸留したクロロホルム 25.0 ml に溶かし、$LiAl(OC(CF_3)_2C_6H_5)_4$ のクロロホルム溶液 (4.0 × 10^{-3} mol/l) を調製した。5 倍に希釈した $LiAl(OC(CF_3)_2C_6H_5)_4$ のクロロホルム溶液 (8.0×10^{-4} mol/l) を 2.00 ml 分取し、4.11 と同様に処理した。真空系を乾燥アルゴンガスで置換し、乾燥アルゴンガスを流しながらジクロロメタン 8.0 ml を加えマグネチックスターラーで攪拌して $LiAl(OC(CF_3)_2C_6H_5)_4$ を溶解した。その後 4.6 と同様に、$LiAl(OC(CF_3)_2C_6H_5)_4$ のジクロロメタン溶液 (2.00×10^{-4} mol/l) 1.0 ml と基質を混ぜ、生成したトリチルカチオンの吸光度を測定した。

4．14　NaTPFPB 存在下における塩化トリチルおよびトリチルアルコールの電子スペクトル測定

LiTPFPB·nEt_2O (東京化成工業市販品, 156.6 mg, n=0 の場合 2.2×10^{-4} mol) をジエチルエーテル 20 ml に溶解し、飽和炭酸ナトリウム水溶液 30 ml と 1 時間振とう機で振とうした。ジエチルエーテル層を分取し、硫酸ナトリウムで乾燥し、C-200 シリカゲルショートカラムを通した。ジエチルエーテルを減圧留去した後、室温、10^{-2} Torr で 3 時間乾燥し、NaTPFPB·2H_2O·2Et_2O (123.2 mg, 1.4×10^{-4} mol) を得た。NaTPFPB·2H_2O·2Et_2O (9.7 mg, 1.1×10-5 mol) を使用直前に蒸留したクロロホルム 10.0 ml に溶かし、NaTPFPB·2H_2O·2Et_2O のクロロホルム溶液 (1.1×10-3 mol/l) を調製した。この溶液を 1.00 ml 分取し拡散真空ポンプに接続した 3 口フラスコに入れ、徐々に真空度を上げて注意深くクロロホルムを常温留去した。真空度が 10^{-4} Torr 以下まで到達した後に、減圧しながら常温で 12 時間乾燥して無水 NaTPFPB を得た。真空系を乾燥アルゴンガスで置換し、乾燥アルゴンガスを流しながらジクロロメタン 5.5 ml を加えマグネチックスターラーで攪拌して NaTPFPB を溶解した。その後 4.6 と同様に、NaTPFPB のジクロロメタン溶液 (2.00×10^{-4} mol/l) 1.0 ml と基質を混ぜ、生成したトリチルカチオンの吸光度を測定した。

文　献

(1)　K. Fujiki, S. Ikeda, H. Kobayashi, A. Mori, A.

Nagira, J. Nie, T. Sonoda, and Y. Yagupolskii, Chem. Lett., 2000, 62.
(2) 池田慎哉，園田高明，森　章，未発表.
(3) a) 市川淳士，園田高明，小林宏，有機合成化学協会誌, 46, 943 (1988); b) H. Iwamoto, H. Kobayashi, P. Murer, T. Sonoda, and H. Zollinger, Bull. Chem. Soc. Jpn., 66, 2590 (1993).
(4) J. H. Golden, P. F. Mutolo, E. B. Lobkovsky, and F. J. DiSalvo, Inorg. Chem., 33, 5374 (1994).
(5) a) S. H. Strauss, Chemtracts: Inorg. Chem., 6, 1 (1996); b) T. J. Barbarich, S. T. Handy, S. M. Miller, O. P. Anderson, P. A. Grieco, and S. H. Strauss, Organometallics, 15, 3776 (1996).
(6) a) P. Johansson, S. P. Gejji, J. Tegenfeldt, and J. Lindgren, Electrochimica Acta, 43, 1375 (1998); b) S. P. Gejji, C. H. Suresh, K. Babu, and S. R. Gadre, J. Phys. Chem. A, 103, 7474 (1999).
(7) a) I. A. Koppel, P. Burk, I. Koppel, I. Leito, T. Sonoda, and M. Mishima, J. Am. Chem. Soc., 122, 5114 (2000); b) 上剃春樹、九州大学総合理工学研究科物質理工学専攻修士論文 (2000).