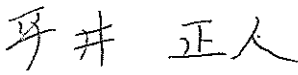
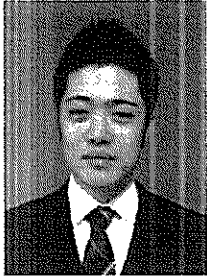


様式 1

履 歴 書

平成 28 年 4 月 5 日現在

ふりがな ひらい まさと 氏 名 (※1)  氏 名 (アルファベット表記) (※2) HIRAI Masato	※3 (男) 女	
生年月日 (平成・昭和) 62年 4月 10日生 (満28歳)		
ふりがな 302ボールストリートK213 カレッジステーション テキサス 77840 アメリカ合衆国 現住所 302 Ball St K213, College Station, TX 77840, USA	電話番号 市外局番 +1 (210) 415 — 5154	

Mail address : kb24mh@gmail.com

年 月 日	<学 歴>
2005 12	ニュージーランド、クライストチャーチ、ミドルトングレングレンジスクール 卒業
2006 1	ニュージーランド、クライストチャーチ、カンタベリー大学理学部化学科 入学
2007 8	アメリカ合衆国テキサス州テキサス州立大学サンアントニオ校理学部化学科 転学
2008 8	アメリカ合衆国テキサス州テキサスA&M大学理学部化学科 転学
2010 5	アメリカ合衆国テキサス州テキサスA&M大学理学部化学科 卒業
2010 8	アメリカ合衆国テキサス州テキサスA&M大学大学院理学部化学科 博士課程入学
2016 8	アメリカ合衆国テキサス州テキサスA&M大学大学院理学部化学科 博士課程修了見込

[氏名 平井 正人 ]

年	月	日	＜職 歴＞
年	月	日	＜免 許・資 格 等＞
2013	12	25	第一種運転免許
2014	9	13	TOEIC 990点 (990点満点)

- (記入上の注意) 1. 氏名欄(※1印)は自署(押印はなくとも可)により記入すること。その他の欄は電子入力(パソコン等)による記入も可とする。  
氏名(アルファベット表記)欄(※2印)については、姓・名・ミドルネームの順番で記入し、姓は全て大文字、名・ミドルネームは頭文字だけ大文字とする。  
(記入は原則へボン式ローマ字を使用すること)  
例 名大 三四郎 MEIDAI Sanshiro
- 2.(※3)印のところは、○で囲むこと。
3. 学歴、職歴、免許・資格等は、取り寄せられた証明書により正確に記入すること。  
(証明書で見込のものは、期間等確定後に該当の証明書を再度提出願います。)

1. Hirai, M.; Gabbai, F. P., Lewis acidic stiborafluorenes for the fluorescence turn-on sensing of fluoride in drinking water at ppm concentration, *Chem. Sci.* **2014**, 5 (5), 1886-1893.
2. Hirai, M.; Gabbai, F. P., Squeezing Fluoride out of Water with a Neutral Bidentate Antimony(V) Lewis Acid, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54 (4), 1205-1209.
3. Hirai, M.; Cho, J.; Gabbai F. P., Promoting the Hydrosilylation of Benzaldehyde by Using a Dicationic Antimony-Based Lewis Acid: Evidence for the Double Electrophilic Activation of the Carbonyl Substrate, *Chem. Eur. J.* Published Online. DOI: 10.1002/chem.201600971.
4. Hirai, M.; Myahkostupov, M.; Castellano, F. N.; Gabbai F. P., 1-Pyrenyl- and 3-perylenyl-antimony(V) derivatives for the fluorescence turn-on sensing of fluoride ions in water at sub-ppm concentrations, *Organometallics* Submitted

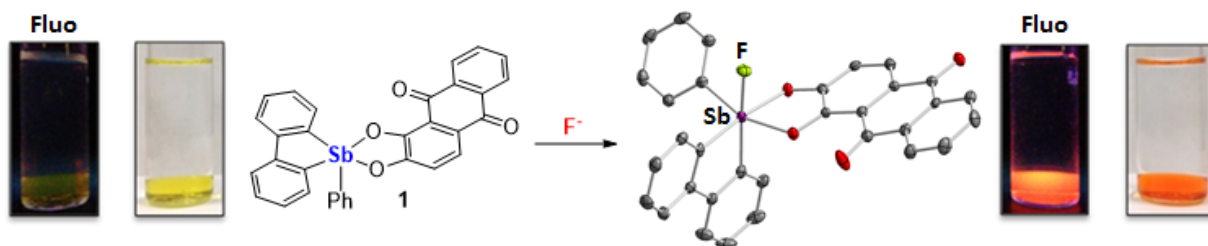
## Neutral and Cationic Organoantimony(V) Lewis Acids as Fluoride Receptors and Catalysts

Masato Hirai

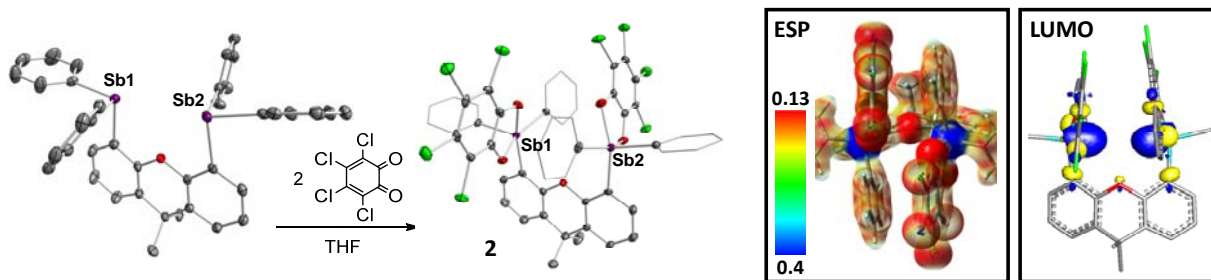
Advisor: François P. Gabbaï

Texas A&M University

Pentavalent antimony compounds are widely regarded as potent Lewis acids. Indeed, antimony pentahalides are significantly more acidic than its borane or alane counterparts. The heart of my research at Texas A&M lies on designing and developing stable yet robust neutral and cationic organoantimony(V) Lewis acids for the application in anion sensing and organic transformation catalysis.

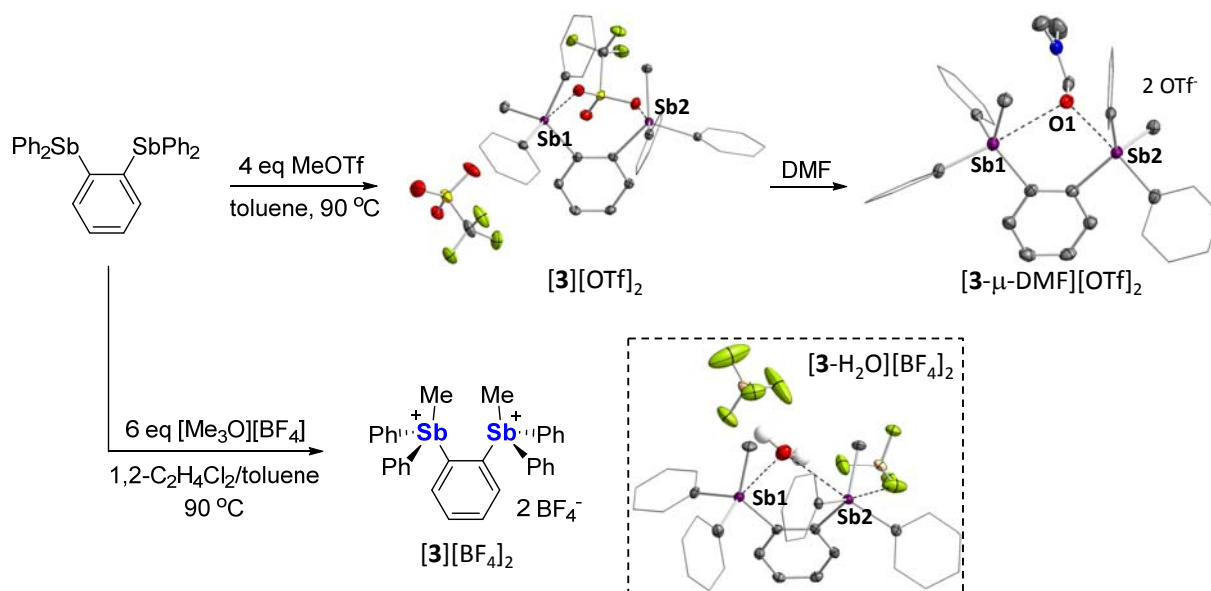


My first research project was to synthesize neutral antimony-based fluoride sensors compatible in aqueous media. This goal is complicated by the high hydration enthalpy of fluoride anions ( $\Delta H^\circ = -504 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). To initiate our study, we decided to incorporate 1,2-dihydroxyanthraquinone, a commonly utilized dye and chromophore also known as alizarin red, to the stibine moiety (stiborane **1**). With this compound in hand, we first tested the fluoride binding property of **1** in organic solutions. In a  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solution of **1**, the addition of fluoride induced an immediate color change from orange to dark red. To confirm the formation of the corresponding fluoride adduct of **1**, single crystals of  $[\text{TAS}][\mathbf{1}\text{-F}]$  (TAS = tris(dimethylamino)sulfonium) were obtained which the X-ray structure reveals a tightly-bound fluoride anion to the antimony center. The fluoride binding event is also accompanied by a turn-on fluorescence response with a marked increase of  $\Phi$  from 0.2 % for **1** to 3.0 % for  $[\mathbf{1}\text{-F}]$ . Unfortunately, **1** could not be applied in homogenous THF/ $\text{H}_2\text{O}$  mixture due to false positive signals via the possibility of coordination of water molecules to the sixth coordination site. By contrast, **1** efficiently and selectively binds fluoride anions under biphasic  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mixture at pH = 4.68.



We also exploited the Lewis acidity of bidentate distiborane compounds. Distiborane **2** was cleanly generated by the reaction of the distibine precursor with two equivalents of *o*-chloranil. Elucidation of the crystal structure of **2** reveals that the two antimony moiety take that of a square pyramidal geometry and the Sb-Sb separation is 4.7805(7) Å. The electronic structure of **2** was examined using DFT methods. The LUMO of the DFT optimized structures of **2** is the combination of the two  $\sigma^*$  Sb-C<sub>Ph</sub> orbitals that are oriented in transannular positions. Also, the electrostatic potential (ESP) map of **2** displays a large accumulation of positive character about the antimony centers. With these observations in consideration, we carried out a spectrophotometric fluoride titration with **2** in 9.5/0.5 (v/v) THF/ $\text{H}_2\text{O}$  mixture containing CTAB (cetrimonium bromide) as a surfactant as well as pyridine to maintain the pH at

4.8. To our surprise, **2** readily binds fluoride anions under these conditions with an associated  $K_F$  value of  $700 \text{ M}^{-1}$ . It is important to note that the monofunctional analog  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{C}_6\text{Cl}_4)$  showed no sign of binding under the same conditions. To verify the significance of chelation, the crystal structure of the fluoride adduct  $[\mathbf{2}-\mu_2\text{-F}]^-$  was determined as a *n*-tetrabutylammonium salt. The solid state structure of  $[\mathbf{2}-\mu_2\text{-F}]^-$  reveals a symmetrically bridged fluoride anion between the two antimony centers.



Group 15 Lewis acid catalysts have become a prominent alternative to transition metal complexes. In this context, we decided to examine the catalytic behavior of distibonium dications bearing an *ortho*-phenylene backbone. The treatment of *o*-distibinobenzene with excess MeOTf (OTf = triflate) and  $[\text{Me}_3\text{O}][\text{BF}_4]$  at 90 °C affords  $[\mathbf{3}][\text{OTf}]_2$  and  $[\mathbf{3}][\text{BF}_4]_2$ , respectively. The solid state structure of  $[\mathbf{3}][\text{OTf}]_2$  reveals a bridging triflate anion with a Sb-Sb separation of 4.1069(3) Å. By contrast, numerous attempts to crystallize base-free  $[\mathbf{3}][\text{BF}_4]_2$  was not successful; however, elucidation of one of the single crystals was found to be a hydrate adduct  $[\mathbf{3}-\text{H}_2\text{O}][\text{BF}_4]_2$ . In the crystal of  $[\mathbf{3}-\text{H}_2\text{O}][\text{BF}_4]_2$ , both  $\text{BF}_4^-$  anion and  $\text{H}_2\text{O}$  are weakly bound to each antimony(V) moiety. We also prepared the monofunctional analogs  $[\text{Ph}_3\text{MeSb}][\text{OTf}]$  and  $[\text{Ph}_3\text{MeSb}][\text{BF}_4]$  as comparison. With these compounds in hand, we monitored the catalysis of hydrosilylation of benzaldehyde in  $\text{CDCl}_3$  at ambient temperature. While the monofunctional analogs (3 mol % Sb) did not promote the reaction, we found moderate catalytic activity for  $[\mathbf{3}][\text{OTf}]_2$  (1.5 mol % Sb) with 11 % conversion after 8 h. Strikingly,  $[\mathbf{3}][\text{BF}_4]_2$  (1.5 mol % Sb) proves to be much more active leading to quantitative conversion after 8 h. These results suggest that 1) the distibonium catalysts are significantly more Lewis acidic than the monofunctional analogs and 2) the higher reactivity of  $[\mathbf{3}][\text{BF}_4]_2$  compared to  $[\mathbf{3}][\text{OTf}]_2$  arises from the weakly coordinating nature of  $\text{BF}_4^-$  anion. To better understand the higher reactivity of  $[\mathbf{3}]^{2+}$  over its monofunctional analogs, we crystallized  $[\mathbf{3}][\text{OTf}]_2$  in the presence of DMF as a carbonyl substrate to afford  $[\mathbf{3}-\mu_2\text{-DMF}][\text{OTf}]_2$ . The solid state revealed that a molecule of DMF is bridging between the two antimony centers asymmetrically with  $\text{Sb1-O1} = 2.991(3)$  Å and  $\text{Sb2-O1} = 2.552(3)$  Å. Although no change in structure for the bridging DMF molecule was observed in the crystal, IR stretching frequency associated to the C=O was weakened to  $1634 \text{ cm}^{-1}$  from that of free DMF ( $\nu_{\text{CO}} = 1675 \text{ cm}^{-1}$ ). This activation was also analyzed using Natural Bond Orbital (NBO) analysis which demonstrated that the oxygen atom of DMF is donating its electron density into the two vacant  $\text{Sb-C}_{\text{Ph}}$   $\sigma^*$  orbitals associated with both antimony centers. This work conclusively showed that the two antimony centers cooperatively function for the double electrophilic activation of carbonyl substrates to enhance further reactivity.

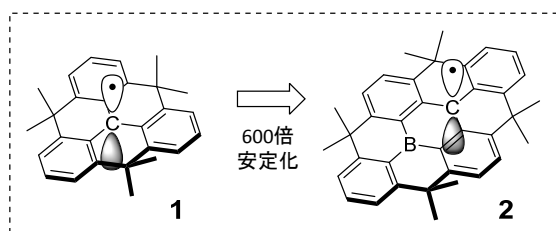
## 【研究概要と今後の焦点】

### 機能性ホウ素 $\pi$ 電子系の創出と機能開拓

平井 正人

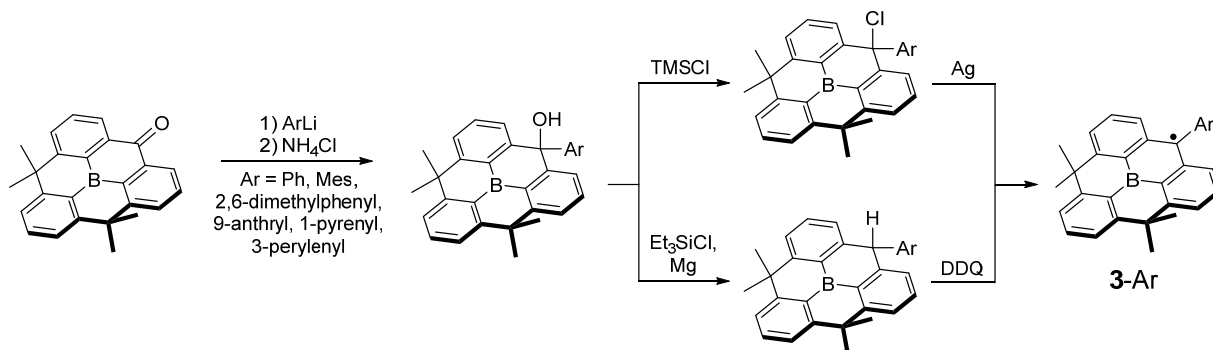
有機ラジカルは、反応中間体など、元来不安定な化学種である。しかし、近年ではその特異な電子状態に基づき、磁性、伝導性、レドックス特性等の観点で興味深い機能性をもつことから、ソフトマテリアルの一種として注目を集めている。例えば、液晶、分子スピン量子コンピューター（スピントロニクス）、有機発光ダイオード（OLED）、発光ポリマー（LEP）や有機ラジカル電池など、様々な分野への応用が期待されている。しかし、有機ラジカルをこれらの材料として利用する最大の問題点はその高い反応性に伴う不安定さにあり、酸化還元反応や、ラジカルカップリングによる共有結合生成により、容易に分解する。

ホウ素はその空の p 軌道によりルイス酸として用いられることが多いが、p 軌道を介した  $\pi$  共役の拡張によって本来不安定なラジカル種やアニオン種の安定化にも有効であることも知られており<sup>1-3</sup>、シングレットビラジカル種の生成も報告されている<sup>4</sup>。近年では、これらの特性を活かし、電子欠損性のホウ素をドーピングしたグラフェンも開発されており、その電子状態や化学吸着特性による特徴的な機能性をもつマテリアルの創製研究が進められている<sup>5-8</sup>。これらの背景をもとに本研究では、ホウ素により安定化した  $\pi$  電子系ラジカルの開発と、それらの特異な物性解明、機能性の開拓を目的とする。

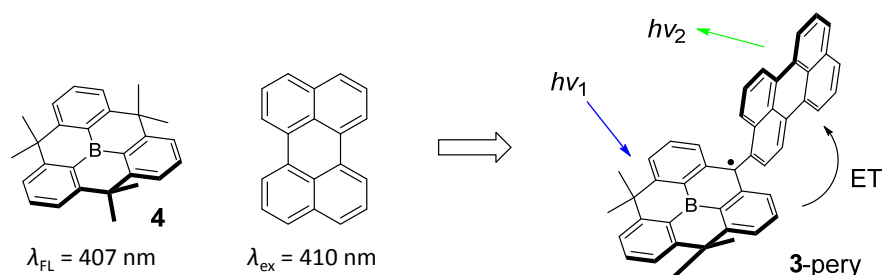


山口グループでは、平面固定化したトリチルラジカル **1** の架橋部位にホウ素を導入することにより、ラジカル種の安定性を格段と高めることを見出している（未発表）。この化合物は、ラジカル種としては稀に見られる強い赤色蛍光（発光波長は 618 nm）を示し、量子収率も 0.75 と極めて高い。

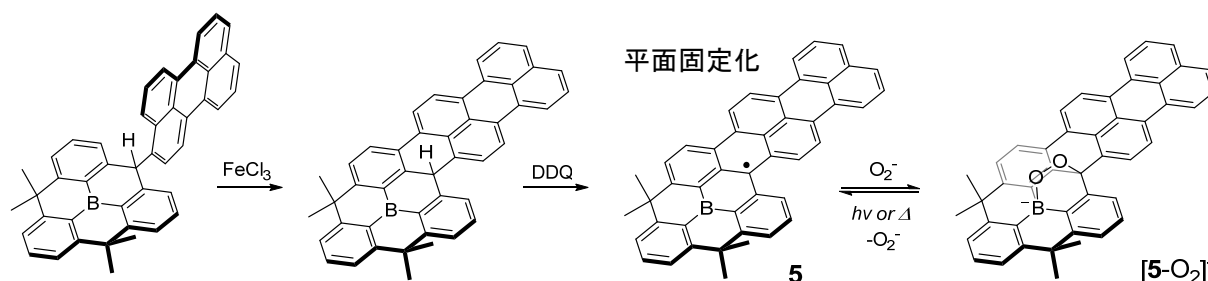
また、**2** はラジカルであることから、電子受容体としても電子供与体としても作用し、amibipolar 電荷移動特性の発現が可能であり、初の有機化合物からなるモットトランジスタへの応用も期待できる。しかし、**2** の単結晶体のパッキング構造を分析すると、分子は T-スタッキングにより直交した配向を有しており、このため分子間相互作用が弱く、トランスファー積分の値も小さい故に、トランジスタとしては非効率的と推測される。



これらの問題点を改善するための一案として、モル吸光係数と発光性がともに高いアントラセンや、ピレン、ペリレンなどの多環式芳香族置換基をホウ素安定化ラジカル骨格に導入し、分子間  $\pi$ - $\pi$  相互作用の最適化を試みる (**3-Ar**)<sup>9, 10</sup>。これらの  $\pi$ ラジカルではホウ素のみならず、導入したアリール基との共役による安定性の向上も期待できる。また、**3-pery** においては母体となる平面固定化されたボラン **4** の最大発光波長 ( $\lambda_{FL} = 407$  nm) とペリレンの最大励起波長 ( $\lambda_{ex} = 410$  nm) が極めて近いこと、蛍光共鳴エネルギー移動 (Förster resonance energy transfer) を利用した光エレクトロニクスや薄膜材料デバイスの開発にも繋がると期待できる。



さらに発光性と分子間相互作用を増幅させるために、ボラン部位とペリレン基を平面固定化することも検討する (**5**)。これによりボラン部位とペリレン基間の共役も容易となり、さらなる安定性の向上が見込める。また、結晶状態において、**5** は  $\pi$ -スタッキングにより分子間相互作用と電荷移動特性の増強も見込まれるため、トランジスタとしての期待ができる。ただし、分子間距離があまりにも短すぎるとラジカル反応による二量体形成してしまう恐れがあり、ラジカル種の安定性を追究することは今後も不可欠である。



#### ❖ 超酸化物の検出と貯蓄

分子状酸素 ( $O_2$ ) はヒトを含めた好気性生物の生存において必要不可欠な物質であるが、体内に取り込まれることにより一部は有害活性酸素種に変化する。中でも超酸化物は水溶液中では極めて不安定であるため、典型元素を用いたルイス酸による検出方法は未だに見出されていない。また、リチウム空気電池は放電の際に酸化リチウムとともに超酸化リチウムを一時的に生成するため、電子還元前の過酸化物の貯蓄方法の研究が脚光を浴びている。イリジウムをドーピングしたグラフェンを用いた例が最近報告されたが、これらは質量が大きい上に高価であるため、リチウム空気電池の実用化には不向きとされる<sup>11</sup>。本研究で合成予定の **5** はルイス酸であるボラン部位とトリチルラジカル部位が隣接しているため、ラジカル種である超酸化物の結合と安定化が見込まれる ( $[5-O_2]$ )。これに加え、光や熱により  $[5-O_2]$  から過酸化物の放出を誘発できれば **5** を活性酸素の貯蔵としても利用でき、リチウム空気電池の実用化にも繋がる。この可能性についても検討したい。

- (1) Chiu, C.-W.; Gabbai, F. P., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46* (10), 1723-1725.
- (2) Chiu, C.-W.; Gabbai, F. P., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46* (36), 6878-6881.
- (3) Aramaki, Y.; Omiya, H.; Yamashita, M.; Nakabayashi, K.; Ohkoshi, S.-i.; Nozaki, K., *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (49), 19989-19992.
- (4) Osumi, S.; Saito, S.; Dou, C.; Matsuo, K.; Kume, K.; Yoshikawa, H.; Awaga, K.; Yamaguchi, S., *Chem. Sci.* **2016**, *7* (1), 219-227.
- (5) Dou, C.; Saito, S.; Matsuo, K.; Hisaki, I.; Yamaguchi, S., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51* (49), 12206-12210.
- (6) Kawai, S.; Saito, S.; Osumi, S.; Yamaguchi, S.; Foster, A. S.; Spijker, P.; Meyer, E., *Nat Commun* **2015**, *6*.
- (7) Hirai, H.; Nakajima, K.; Nakatsuka, S.; Shiren, K.; Ni, J.; Nomura, S.; Ikuta, T.; Hatakeyama, T., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (46), 13581-13585.
- (8) Miyamoto, F.; Nakatsuka, S.; Yamada, K.; Nakayama, K.-i.; Hatakeyama, T., *Org. Lett.* **2015**, *17* (24), 6158-6161.
- (9) Zhou, Z.; Wakamiya, A.; Kushida, T.; Yamaguchi, S., *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (10), 4529-4532.
- (10) Dawson, W. R.; Windsor, M. W., *J. Phys. Chem.* **1968**, *72* (9), 3251-3260.
- (11) Lu, J.; Jung Lee, Y.; Luo, X.; Chun Lau, K.; Asadi, M.; Wang, H.-H.; Brombosz, S.; Wen, J.; Zhai, D.; Chen, Z.; Miller, D. J.; Sub Jeong, Y.; Park, J.-B.; Zak Fang, Z.; Kumar, B.; Salehi-Khojin, A.; Sun, Y.-K.; Curtiss, L. A.; Amine, K., *Nature* **2016**, *529* (7586), 377-382.