

新規多価型カルボランアニオンの合成とイオン性結晶への展開

(信大繊維¹・信大 RISM²・東大院薬³・理研⁴) ○大神 美乃¹・木村 睦^{1,2}・内山 真伸^{2,3,4}・北沢 裕^{1,2}

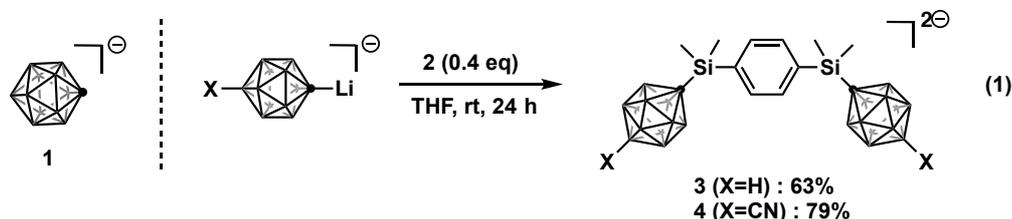
Synthesis of Polyanionic Carborane Anion for Developing New Ionic Crystals (¹Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University, ²Research Initiative for Supra-Materials, Shinshu University, ³Graduate School of Pharmaceutical Sciences, The University of Tokyo, ⁴RIKEN) ○Yoshino Ohgami,¹ Mutsumi Kimura,^{1,2} Masanobu Uchiyama,^{2,3,4} Yu Kitazawa^{1,2}

Carborane anion is a monoanionic cluster molecule with delocalized negative charge in the CB₁₁ core, which results in the extremely low nucleophilicity/basicity. These characters have been utilized in the applications of ionic catalyst and ionic conductive material. Therefore, to control its physicochemical properties, versatile derivatization of carborane anion is very important. However, it has thus far been limited to simple substitution of the B/C–H bond such as methylation and halogenation on monoanionic anion. In this presentation, we report a novel approach for the design of polyanionic carborane anions.

Keywords : Boron Cluster; Ionic Crystal

カルボランアニオン (CB₁₁H₁₂⁻, **1**) は クラスター状のアニオン性分子であり、求核性・塩基性が極めて低いため裸のカチオンの生成が可能である。そのため、弱配位性アニオン種として利用されイオン性触媒・イオン伝導材料への展開が行われてきた。一方で、既存の機能制御はモノアニオン型に対する単純なメチル化・ハロゲン化に限られている¹⁾。そこで本研究では、新規イオン性集合体の合成・機能創出を志向し、これまで未開拓であった多価型の新規アニオン性ホウ素クラスターのデザイン・合成法の開発を目指した。具体的には、ベンゼン環とカルボランアニオンを、ケイ素やカルボニル基を介して連結した多価アニオン分子をデザインした。

カルボランアニオン / 12 位シアノ化カルボランアニオンの炭素頂点を n-BuLi を用いてリチオ化し、1,4-bis(dimethylchlorosilyl) benzene (**2**) を加えることでジアニオン分子 **3,4** を合成した (eq. 1)。NMR と単結晶 X 線構造解析により、ケイ素を介してカルボランアニオンの炭素頂点とベンゼンが連結した目的の構造であることを確認した。また、同様にしてケイ素リンカー型のトリアニオン型分子の合成も可能であった。さらに、カルボニル基をリンカーとする、ジアニオン/トリアニオン型分子にも展開できたので本発表で詳細を報告する。



1) Y. Kitazawa, M. Uchiyama *et al.*, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 1931. M. Lavallo *et al.* *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 8262.