

多価型アニオン性ホウ素クラスターを利用した高溶解性金属塩の開発

(信大繊維¹・信大 RISM²) ○中村 響¹・木村 睦^{1,2}・北沢 裕²

Development of Highly Soluble Metal Salts Based on Multianionic Boroncluster

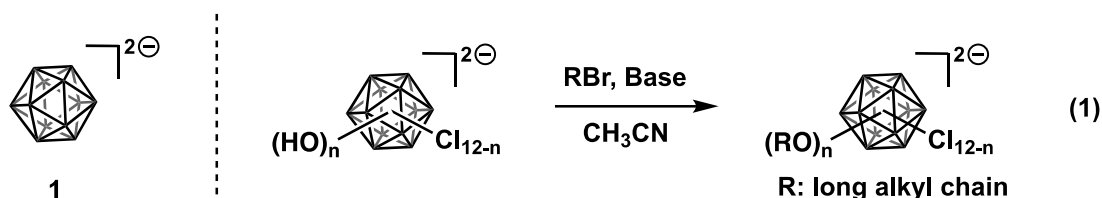
(¹Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University, ²Research Initiative for Supra-Materials, ³Graduate School of Pharmaceutical Sciences, University of Tokyo) ○Hibiki Nakamura,¹ Mutsumi Kimura,^{1,2} Yu Kitazawa²

Dodecaborate ($B_{12}H_{12}^{2-}$, **1**) is dianionic born cluster. The chemical property of **1** can be tuned by chemical modification. It has been utilized as excellent weakly coordinating anion to generate highly reactive cations. However, polar solvents are generally necessary due to its insufficient solubility in non-polar solvents resulting in attenuating the reactivity of naked cations. In this work, we have developed a new method for introducing long-chain alkyl on dodecaborate to increase the solubility in non-polar solvents.

Keywords : Boron Cluster, Dodecaborate

ドデカボレート (dodecaborate, $B_{12}H_{12}^{2-}$, **1**) は、12 個のホウ素・水素から構成されるジアニオン型の正 12 面体構造のクラスター分子である。高い剛直性・対称性に加え、化学修飾により物性を制御可能なことから、機能性分子として期待されている。例えば頂点をハロゲンで修飾することで、低い求核性・塩基性と高い化学的耐久性が両立した弱配位性アニオン種として、高活性カチオン種を発生・安定化できることが知られている¹⁾。近年弱配位性アニオン種として注目を集めているモノアニオン型のカルボランアニオン ($CB_{11}H_{12}$) と比較して合成が簡便である一方、多価アニオンであることに由来して溶解性が乏しいことが課題である。本研究では、塩素と長鎖アルキルを導入することで、化学的耐久性を担保しつつ溶解性を向上させることを狙った。

種々検討の結果、水酸基を導入したドデカボレートに対して、残りの頂点を塩素化できることを見出した。また、この前駆体に対して、塩基存在下、各種アルキルブロミドを反応させることで、種々アルキル化体を得られることを明らかにした (eq. 1)。これらの分子は溶解性が向上し、各種金属・有機カチオンへのカウンターカチオン交換も可能であった。さらに、分光法を利用することで、低い求核性・塩基性を示す弱配位性アニオン種であることも確認できたので、合成法と併せて詳細を報告する。



1) C. A. Reed, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 3491.