

## 銅試薬の特性を活かしたカルボランアニオン炭素頂点の酸化的修飾化反応の開発

(信大繊維<sup>1</sup>・信大 RISM<sup>2</sup>・東大院薬<sup>3</sup>) ○伊藤夕日<sup>1</sup>・木村睦<sup>1,2</sup>・内山真伸<sup>2,3</sup>・北沢裕<sup>2</sup>

The Development of Oxidative Functionalization of C–H Bond of Carborane Anion

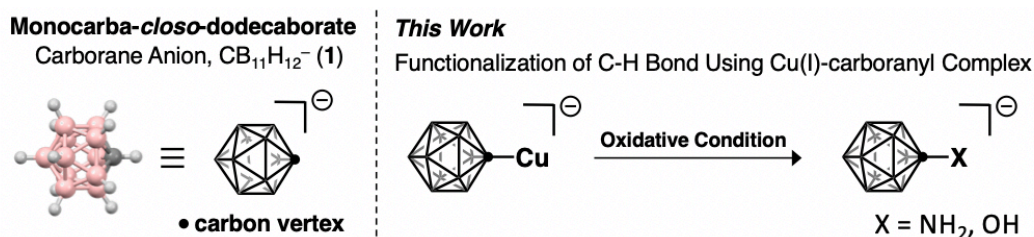
(<sup>1</sup>Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University, <sup>2</sup>Research Initiative for Supra-Materials, <sup>3</sup>Graduate School of Pharmaceutical Sciences, University of Tokyo) ○Yuhi Ito,<sup>1</sup> Mutsumi Kimura,<sup>1,2</sup> Masanobu Uchiyama,<sup>2,3</sup> Yu Kitazawa<sup>2</sup>

Carborane anion is a monoanionic boron cluster composed of one carbon and eleven borons with delocalized negative charge over the whole cage molecule. Owing to its rigidity and extremely low nucleophilicity/basicity, it has been regarded as a promising scaffold for functional material. However, functionalization of carbon vertex has generally been limited to nucleophilic reaction using metal species, such as lithiated-carboranyl complex (Li–CB<sub>11</sub>H<sub>11</sub>). Hence, the introduction of sp<sup>2</sup>-carbons and heteroatoms has never been developed because of the sterically hindered and hypervalent nature of the vertex carbon atom. In this work, we have developed new functionalization method making use of redox property of copper.

**Keywords :** Boron cluster; Copper

カルボランアニオン (Monocarba-*closo*-dodecaborate, CB<sub>11</sub>H<sub>12</sub><sup>−</sup>, **1**) は、1 個の炭素と 11 個の 1 価のホウ素を含むアニオン性の正 20 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、求核性・塩基性が極めて低く特徴的な分子であるため、機能性分子として期待されてきた<sup>1)</sup>。一方でカルボランアニオンの炭素頂点の修飾化は sp<sup>2</sup> 炭素やヘテロ元素の導入法は限定的で、これはカルボランアニオンの炭素頂点周りの立体障害や特異な電子状態に由来する<sup>2)</sup>。

本研究では、銅元素の酸化還元活性に着目し、カルボランアニオンの炭素頂点に銅(I)を導入した中間体を利用し、各種酸化剤との組み合わせによって窒素や酸素をはじめとするヘテロ元素/官能基の初の直接導入法を開発したので報告する。



1) J. Michl, *et. al. Chem. Rev.* **2013**, 113, PR179.

2) J. Kanazawa, M. Uchiyama, *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 8017.