

高活性カチオンの生成を志向した脂溶化カルボランアニオンの開発

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

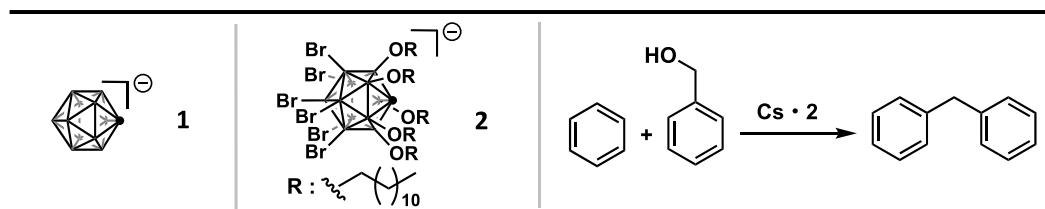
Development of Lipophilic Carborane Anion towards the Utilization of Highly Reactive Cation (¹*Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University*, ²*Research Initiative for Supra-Materials*, ³*Graduate School of Pharmaceutical Sciences, University of Tokyo*) ○Mahiro Hoshino,¹ Mutsumi Kimura,^{1,2} Masanobu Uchiyama,^{2,3} Yu Kitazawa²

Carborane anion ($\text{CB}_{11}\text{H}_{12}^-$) is a mono-anionic boron cluster. Due to its low basicity and nucleophilicity, it has been reported to generate highly reactive cations which are used in catalysts and ionic conduction materials. Considering that reactivity of cations is attenuated in polar solvents, reactions in non-polar solvents would prefer. However, metal salts of carborane anion are hardly soluble in non-polar solvents. In this work, we have developed a new method for introducing long-chain hydrocarbons on carborane anion. Metal cations with hydrocarbon-substituted $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}^-$ showed higher reactivities for several reactions due to its high solubility in non-polar solvents.

Keywords : Boron Cluster, Lipophilic

カルボランアニオン ($[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$, **1**) は低い塩基性・求核性で特徴づけられるアニオン種で活性の高い”裸のカチオン”を発生できるため、Lewis 酸触媒としての応用が期待されている¹⁾。一方で、溶解性が乏しいため極性溶媒の使用が必要となることが多く、溶媒和によりカチオンの Lewis 酸性の低下が課題となっている。そこで本研究では、低極性溶媒への溶解性向上を目指し、エーテル結合を利用した長鎖炭化水素基の新規導入法の開発・機能評価に取り組んだ。

種々検討の結果、**1** へ多様な長鎖炭化水素基が導入できることを明らかにした。そのうちドデシル化体 **2** は低極性溶媒に対して高い溶解性を有することが判明し、各種金属カチオン種への対カチオン交換も可能であった。低極性溶媒中において **2** のセシウム塩から生成される Cs^+ が、転位反応や芳香族求電子置換反応に対して触媒として作用することが明らかになった。さらに分光学的手法も組み合わせることで、低極性溶媒中において活性の高いカチオン種が生成することを見出したので、合成法と併せて詳細を報告する。



1) M. Lavallo *et al.* *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 8262.