

脂溶化カルボランアニオンを利用した高溶解性マグネシウム塩の開発

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

Development of Highly Soluble Magnesium Salts Based on Lipophilic Carborane Anion
(¹Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University, ²Research Initiative for Supra-Materials, ³Graduate School of Pharmaceutical Sciences, University of Tokyo) ○Yuta Koike,¹ Mutsumi Kimura,^{1,2} Masanobu Uchiyama,^{2,3} Yu Kitazawa²

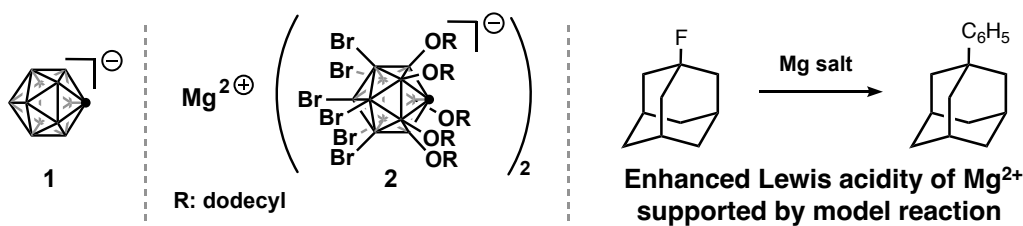
Magnesium cation shows high reactivity because of its divalent nature and attracted increasing attention in the fields of catalyst and energy materials. However, utilization of magnesium salt is limited because of its low solubility due to its stronger Coulomb force compared with monovalent metal cation. Utilization of high polarity solvent attenuates its Lewis acidity. In this work, we developed highly soluble magnesium salt based on lipophilic carborane anion, which achieves high solubility in low polarity solvents such as hexane.

Keywords: Magnesium, Boron Cluster, Lipophilic

マグネシウムイオンは2価のカチオンであることから、次世代イオン電池や高活性 Lewis 酸触媒への応用が期待されている。多価カチオンであることに由来し、カチオン-アニオン間に強いクーロン力が生じてしまうため、現状では溶解に高極性溶媒が必要となる。しかし、この溶媒環境では溶媒和が生じ、マグネシウムイオン本来の反応性を引き出すことができていないと考えられる。本来の活性を引き出すためには、マグネシウムイオンと溶媒、対アニオンの配位を抑制する必要がある。

本研究では、弱配位性であるカルボランアニオン ($\text{CB}_{11}\text{H}_{12}^-$, **1**)¹⁾ をアルキル化した脂溶性アニオンを用いて新規マグネシウム塩を合成し、低極性溶媒への溶解性向上による Lewis 酸性の向上を明らかにした。

種々検討の結果、当研究室で開発されたカルボランアニオンドデシル体 **2** を利用した対カチオン変換によりマグネシウム塩 $\text{Mg} \cdot \mathbf{2}$ を合成した。 $\text{Mg} \cdot \mathbf{2}$ は従来の極性溶媒に加えヘキサンのような低極性溶媒に高い溶解性を有することが判明した。本分子を有機反応へ利用したところ、単結合の中で難易度が高い C-C、C-F 結合の活性化において Lewis 酸触媒活性を示すことが明らかになった。本反応は通常のマグネシウム塩では進行しないことから活性の高いマグネシウムカチオンが系中で生成していることが示唆された。



(1) Lavallo, V. *et al. Chem. Rev.* **2019**, *119*, 8262–8290.