

令和 3 年 6 月 18 日現在

機関番号：13601

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2019～2020

課題番号：19K23626

研究課題名(和文) アニオン性ホウ素クラスターを基盤とした超高活性カチオンの科学と機能創出

研究課題名(英文) Super Activated Cation Chemistry Based on Anionic Boron Cluster and New Function

研究代表者

北沢 裕 (Kitazawa, Yu)

信州大学・先鋭領域融合研究群先鋭材料研究所・准教授(特定雇用)

研究者番号：10847859

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、カルボランアニオンを利用した「超高活性」有機・無機(金属)カチオンの生成と利活用を実現すべく、構造・電子状態制御を行った。その結果、水酸基などのアミノ基新規ヘテロ原子導入反応、MOF型新規イオン性ナノ構造体の合成法を見出した。また、マグネシウムイオン伝導材料としても優れた物性を示すことも明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

アニオン性ホウ素クラスターは高活性カチオンの生成を利用した触媒化学・材料化学分野での応用が期待されており、そのポテンシャルを發揮させるための修飾化法の開発が求められている。本研究では、単分子型、オリゴマー型、高分子型分子設計の自由度を大幅に拡張することに成功した。これにより、新規触媒、イオン伝導材料に展開するための礎が築けた。

研究成果の概要(英文)：In this work, we developed a new method for controlling the structure and electronic properties of carborane anion. 1) Direct installation of amino / hydroxy group on carbon vertex, 2) MOF structure based on carborane anion, 3) magnesium ion conductive material, are developed for the first time.

研究分野：有機化学

キーワード：カチオン クラスタ Lewis 酸

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

アニオン性ホウ素クラスターは、その特異な構造と電子状態からユニークな物性が発現することが知られている。例えばカルボランアニオン ( $1, \text{CB}_{11}\text{H}_{12}^-$ ) は、正二十面体構造のアニオン性ホウ素クラスターである。一価の負電荷が分子全体に非局在化しているため、弱配位性アニオン種の一つとして知られており、裸のカチオンの生成が可能である。すでに触媒化学では超高活性カチオンを利用した反応開発、材料化学ではアニオン駆動のイオン液晶に展開されている。いずれもイオン状態の制御が重要となるが、これらの応用例は、未修飾のカルボランアニオン、もしくはその各頂点の修飾化体といったモノアニオン構造に限られている。



### 2. 研究の目的

不安定活性種の単離・利活用、新規触媒開発、イオン伝導材料への展開を志向し、カルボランアニオンを利用した構造・電子状態制御およびイオン性集合体の設計を目的とする。

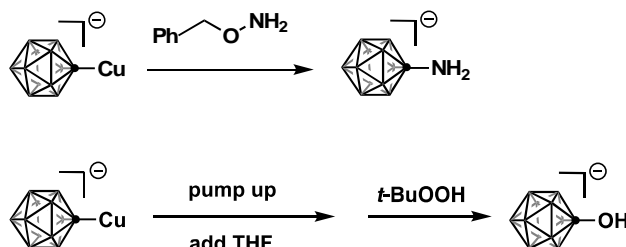
### 3. 研究の方法

本研究では以下の研究項目を実施した。

- 1) カルボランアニオン炭素頂点へのヘテロ元素導入反応
- 2) 有機リンカー導入による有機金属配位 高分子構造の構築
- 3) マグネシウムイオン電解質の開発

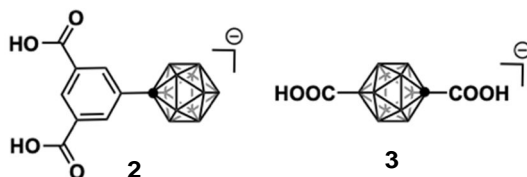
### 4. 研究成果

- 1) カルボランアニオン炭素頂点へのヘテロ元素導入反応  
これまで前例のなかった直接的な水酸化反応、アミノ化反応を開発した。銅試薬の利用が鍵であり、カルコゲン元素の導入も可能であった。



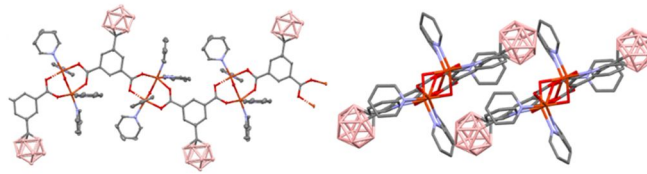
### 2) 有機リンカー導入による有機金属配位 高分子構造の構築

リガンド 2 および 3 のデザインを行なった。これらのリガンドを銅 ( ) イオン、ピリジンと組み合わせることで配位高分子を合成し、単結晶 X 線構造解析により構造の詳細を調査した



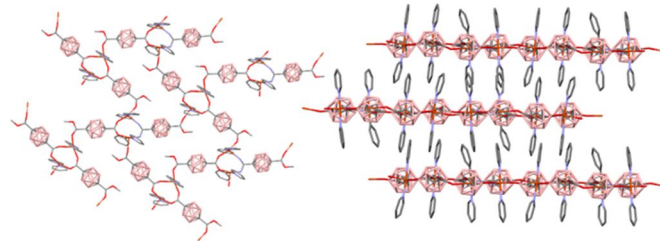
イソフタル酸型リガンド 2 (対カチオン :  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{NMe}_4^+$ ) を用いた場合、配位子が銅イオンを介して一直線状に連結してカルボランアニオンが外側に張り出した一次元鎖型構造が得られた (下図-a)。配位高分子骨格内では、ピリジンが配位した銅二核錯体の正電荷とカルボランアニオンのアニオンの負電荷による電荷中和型であり、テープ骨格から遊離したカチオンは確認されなかった。一方、リガンドとして、3 (対カチオン :  $\text{NMe}_3\text{H}^+$ ) を利用した検討では、二次元シートが積層した配位高分子が得られた (下図-b)。カルボランアニオンにカルボキシ基が直接導入された直線型のリガンドを用いたことによって、銅の二核錯体への配位方向に変化が生じ、二次元シート状になったと考えられる。このように、リガンドの形状を変化させることで、カルボランアニオンの集積形態を制御できることを見出した。

(a) 電荷中和1次元鎖型



骨格内で電荷が中和

(b) 2次元ナノシート積層型



3) マグネシウムイオン電解質の開発

カルボランアニオンを利用したマグネシウムイオン塩を開発し、高速マグネシウムイオン伝導を達成した (6.2 mS/cm)。ホウ素頂点への塩素化、フッ素化による、マグネシウムカチオンへの配位性の抑制・溶解性向上が鍵となった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Hedidi Madani, Dayaker Gandrath, Kitazawa Yu, Yoshii Tatsuya, Kimura Mutsumi, Erb William, Bentabed-Ababssa Ghenia, Chevallier Floris, Uchiyama Masanobu, Gros Philippe C., Mongin Florence	4. 巻 43
2. 論文標題 Enantioselective deprotometalation of N,N-dialkyl ferrocenecarboxamides using metal amides	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 New Journal of Chemistry	6. 最初と最後の頁 14898 ~ 14907
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9NJ03780B	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Kanazawa Junichiro, Kitazawa Yu, Uchiyama Masanobu	4. 巻 25
2. 論文標題 Recent Progress in the Synthesis of the Monocarba closo dodecaborate Anions	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry-A European Journal	6. 最初と最後の頁 9123 ~ 9132
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201900174	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Mamoru Watanabe, Junichiro Kanazawa, Tomofumi Hamamura, Takumi Shimokawa, Kazunori Miyamoto, Mitsuhiro Hibino, Kensuke Nakura, Yuu Inatomi, Yu Kitazawa, and Masanobu Uchiyama	4. 巻 3
2. 論文標題 Boron-Vertex Modification of Carba-closo-dodecaborate for High-Performance Magnesium-Ion Battery Electrolyt	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Material Advances	6. 最初と最後の頁 937-941
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0MA00925C	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------