

令和元年5月13日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K13987

研究課題名(和文)新規ホウ素共役系の構築を目的とする高効率のホウ素基導入法の開発

研究課題名(英文) Development of Highly Efficient Methods for Introduction of Boryl Groups for Synthesis of Boron-containing Functional p-Electron Materials

研究代表者

石山 竜生 (Ishiyama, Tatsuo)

北海道大学・工学研究院・准教授

研究者番号：00232348

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：有機EL、有機トランジスタ、および有機太陽電池などに代表される有機エレクトロニクス分野の急速な発展に伴って、ホウ素を共役骨格に組み込んだ機能性含ホウ素電子系化合物の開発研究が国内外で注目を集めている。今回、フランおよびその誘導体のジメシチルボリルシランによる芳香族C-Hホウ素化が、触媒量の(I-Mes)Ir(cod)ClとAgOAcの存在下でスムーズに進行し、対応するジメシチルボリル化されたフラン誘導体が得られたことを世界に先駆けて見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ホウ素を介して連結した共役系分子は、高い電子受容性をもち、特異な発光特性を示すため、電子輸送材料や有機EL材料への応用が期待される重要なホウ素化合物である。本研究では、官能基許容性、経済性、環境、および原子効率にも配慮した力量ある共役有機化合物へのジリアルホウ素基の導入法として、遷移金属触媒を用いたsp²炭素-水素結合のテトラリアルジボロン、ジリアルボロンあるいはシリルジリアルボロンによる直接的なホウ素化反応の開発を行った。

研究成果の概要(英文)：Utilization boron, a group 13 element, as a key element for developing new functional electronic and optoelectronic materials is an important direction in the organoboron chemistry. Boron has several characteristic features, such as trigonal planar geometry for trivalent boron compounds, high Lewis acidity, and effective orbital interaction with π -conjugated frameworks through the vacant p-orbital. To introduce boryl groups into π -conjugated systems, one of the most simple and efficient methods is aromatic C-H borylation. We found that aromatic C-H borylation of Furan and its derivatives by dimesitylborylsilane derivatives proceeded smoothly in the presence of catalytic amount of (I-Mes)Ir(cod)Cl and AgOAc to provide the corresponding dimesitylborylfuran and its derivatives in high yields.

研究分野：有機合成化学

キーワード：有機エレクトロニクス 芳香族C-Hホウ素化反応 ジリアルボロン誘導体

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

真に優れた光物性および電子物性を有する π 電子系化合物の開発、すなわち分子エレクトロニクス技術の開発は、将来の人類にとって必要不可欠な課題である。中でも、有機 EL、有機トランジスタ、および有機太陽電池などに代表される有機エレクトロニクス分野の急速な発展に伴って、ホウ素を π 共役骨格に組み込んだ機能性含ホウ素 π 電子系化合物の開発研究が国内外で注目を集めている。その理由としては、「ホウ素と π 共役骨格との $p-\pi^*$ 共役」、「ホウ素の高いルイス酸性」、および「ホウ素の励起状態での高い π 電子受容性」の 3 点が挙げられている。

ホウ素 π 共役系分子の電子受容能の向上には電子求引性基の導入が有効であるが、 π 共役系骨格を持つボリル基の共役系伸長を志向した炭素-ホウ素結合形成反応は未だ古典的手法に限られている。実際、トリアリールボランの合成には、有機ケイ素試薬と三ハロゲン化ホウ素を用いる強酸性条件下の反応やジアリールボリルハライドと有機リチウム試薬を用いる強塩基性条件下の反応等、厳しい反応条件を要する、官能基許容性の低い手法が利用されている。

申請者は、アルコキシ置換型ジボロンのホウ素化剤としての可能性にいち早く着目し、従来不活性とされていたそのホウ素-ホウ素結合が遷移金属錯体により極めて効果的に活性化されることを世界に先駆けて初めて見いだすとともに、本手法を利用する新様式の触媒的なホウ素化反応の開発にも数多く成功している。中でもイリジウム触媒を用いた sp^2 炭素-水素結合の直接ホウ素化反応は、基質の入手、官能基許容性、ホウ素の原子効率、および環境負荷の観点から、 π 共役系化合物にホウ素基を導入する理想的な手法であり、複雑な有機化合物の合成に数多く利用されている。しかしながら、本手法をトリアリールボロンなどのホウ素 π 共役系分子の合成に利用された例はない。

上述の背景をもとに、本研究では、 π 共役系有機化合物へのジアリールホウ素基の導入法として、遷移金属触媒を用いた sp^2 炭素-水素結合のテトラアリールジボロン、ジアリールボロンあるいはシリルジアリールボロンによる炭素-水素結合の直接的なホウ素化反応の開発を行った。本手法は、基質である π 共役系有機化合物の入手、官能基許容性、経済性、環境、および原子効率のいずれの観点からも理想的なジアリールボリル基の導入法と考えられるが、このような試みに関してはこれまで全く報告例がない。本申請で基礎研究を行い、成功した場合は基盤研究等で応用研究を進めたい。実用化が実現すれば有機エレクトロニクス分野の発展に革新的な貢献をすると予想される。

2. 研究の目的

ホウ素を介して連結した π 共役系分子は、高い π 電子受容性をもち、特異な発光特性を示すため、電子輸送材料や有機 EL 材料への応用が期待される重要なホウ素化合物である。しかし、炭素-ホウ素結合形成の手法には、有機ケイ素試薬と三ハロゲン化ホウ素の反応あるいはジアリールボリルハライドと有機リチウム試薬の反応など未だ厳しい条件を要する官能基許容性の低い古典的な方法が利用されている。本研究では、官能基許容性、経済性、環境、および原子効率にも配慮した力量ある共役有機化合物へのジアリールホウ素基の導入法として、遷移金属触媒を用いた sp^2 炭素-水素結合のテトラアリールジボロン、ジアリールボロンあるいはシリルジアリールボロンによる直接的なホウ素化反応の開発を目的とした。

3. 研究の方法

これまでにホウ素基導入には利用されなかった、テトラアリールジボロン (Ar_2B-BAr_2)、ジアリールボロン (Ar_2B-H) およびシリルジアリールボロン (Ar_2B-SiR_3) の効率的な合成法を確立し、これらによる遷移金属触媒を用いた π 共役系有機分子の芳香族ならびにビニル位炭素-水素結合の直接ホウ素化によるホウ素置換 π 電子系有機化合物の新規合成法を実現するとともに、得られたホウ素化合物の光物性および電子物性を評価することで、さらなる高性能含ホウ素 π 共役系化合物の創出にフィードバックする。平成 26 年度は、既知あるいは類縁体が知られているジメシチルボリル基 (Mes_2B 基, $Mes = 2,4,6\text{-}3(CH_3)C_6H_2$) を導入するための試薬および触媒系の開発、反応機構と一般性の解明を計画している。また、平成 27 年度は Mes_2B 基以外のジアリールボリル基の導入、特にホウ素を平面上に固定化した π 共役化合物の合成と物性評価を計画した。

4. 研究成果

ジメシチルボリル化剤としてはジボロン、ヒドロボロン、ボリルシランを利用する予定であるが、中には新規化合物も含む。これらを効率よく合成する手法を開発とともにそれらの反応特性を検討した。その結果、本反応にはジメシチルボリルシランが有効であることを明らかにした。

これまでの芳香族炭素-水素結合の直接的ジアルコキシボリル化では、ベンゼン環上の置換基の立体効果を利用する位置選択的な反応においてはイリジウム/ $2,2'$ -ビピリジン系触媒の有効性が、また、置換基の配位効果を利用するオルト位選択的な反応においてはイリジウム/単座

型ホスフィンおよびアルシン系触媒の有効性が、これまでの検討により明らかになりつつある。反応剤の選択も重要であるが、これらの知見を踏まえた上でより汎用性が高くかつ高位置選択的なジメシチルボリル化を実現するための反応条件（触媒前駆体、配位子、溶媒、添加物、温度）を芳香族炭素-水素の直接的ジアルコキシボリル化で高い反応性を示すベンゾフランを用いて精査した。その結果、ジメシチルボリルシランを用いたベンゾフランの芳香族炭素-水素結合の直接ジメシチルボリル化反応が、NHCカルベン配位子を有するイリジウム触媒により、2位選択的に収率よく進行することを明らかにした。

上記の触媒系およびジメシチルボリル化剤を用い、様々な置換基を有するフランおよびベンゾフラン誘導体の反応について検討を行ったところ、芳香環上に電子供与基であるアミノ基およびアルコキシ基を有する基質、電子求引基であるクロロ基を有する基質、および嵩高いアントラセニル基を有する基質でも、対応する2-ホウ素化体を高選択的に与えることを見出した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計 0 件）

〔学会発表〕（計 5 件）

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

出願年：

国内外の別：

○取得状況（計 0 件）

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：関 朋宏

ローマ字氏名：Seki, Tomohiro

所属研究機関名：北海道大学

部局名：大学院工学研究院

職名：助教

研究者番号（8桁）：50638187

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：宍戸 亮介
ローマ字氏名：Shishido, Ryosuke

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。