

令和 5 年 5 月 29 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K15253

研究課題名(和文) 種々の元素で架橋したプラナーボラン類の創製とプラナーボラン二量体ホストの機能開発

研究課題名(英文) Development of the synthesis of heteroatom-bridged planar triphenylboranes and its host derivatives and their function

研究代表者

北本 雄一 (Kitamoto, Yuichi)

東北大学・工学研究科・助教

研究者番号：50781382

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：トリアリールボランはホウ素に由来する高い電子受容性を示すことから、機能性材料の開発に重要な分子群である。申請者は、フェニル基のオルト位どうしを酸素原子で架橋した「プラナートリフェニルボラン」の合成に成功しており、この分子はホウ素を立体的に保護しなくても安定に存在する。本研究では、酸素原子や窒素原子により架橋した類縁体の合成法を確立した。また、これらの分子は種々のハロゲン化物イオンや分子アニオンに対してボレート錯体を形成し、リチウムイオンが移動する固体電解質として0.001 S/cmを超える伝導率を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

トリアリールボラン類は、センシング材料や有機電子材料など幅広い機能性材料に電子受容性を付与する特性を有している。本研究で確立した合成法は、立体保護を施したトリアリールボランの利用という従来の制限を解消するものであり、含ホウ素機能性材料の発展に寄与するものと考えられる。また、本研究で明らかにしたプラナートリフェニルボランのユニークなボレート錯形成能は、錯形成を機能発現の鍵とするセンシングやイオン伝導体などの様々な分野に新たな選択肢を与えるものであり、今後の研究を通じて固体電解質などの高機能化への貢献が期待できる。

研究成果の概要(英文)：Triarylboranes are important molecules in functional materials due to their high electron-accepting properties originating from the boron atom. Recently, we have succeeded in the synthesis of a planar triphenylborane, in which the three phenyl groups are bridged at the ortho positions by oxygen atoms. The molecule is stable under ambient conditions (e.g., air, moisture) without introducing bulky substituents unlike conventional trimesitylborane. In this study, we have developed the synthesis of planar triphenylboranes bridged by two oxo groups and an alkylimino, arylimino, or imino group. We also found that they form borate complexes with halide ions and molecular ions, and Li-solid electrolytes prepared from the planar triphenylboranes and Li-salts exhibited conductivities over 0.001 S/cm.

研究分野：有機合成化学，典型元素化学，有機材料化学

キーワード：プラナートリフェニルボラン 芳香族求核置換反応 ルイス酸 センシング 固体電解質 リチウムイオン伝導率 ボレート錯体

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、研究者個人に帰属します。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

太陽電池や有機 EL のように光エネルギーを電気エネルギーに(あるいはその逆に)変換する技術や、リチウムイオン二次電池のようにイオンの移動により電気エネルギーを生み出す技術は、省エネルギーや環境調和型の技術として重要である。電子・光物性の根幹をなす π 電子を豊富に有する π 共役系分子は、固体(薄膜)中で正孔や電子を輸送する電子材料や、金属有機構造体などの多孔質構造のようにイオン伝導のための空間を構築するユニットとして重要である。ホウ素原子に三つのアリール基が結合したトリアリールボランは、ホウ素の空の p 軌道とアリール基の π^* 軌道との相互作用により優れた電子受容性を示し、電子・エネルギー移動能や高い発光効率を示す。分子どうしが近接するほど電子やエネルギーの移動は効率的に起こる。しかし、ホウ素の空の p 軌道に由来する高い Lewis 酸性ゆえに水などにより容易に分解するため、従来はメシチル基などの高い置換基でホウ素を立体的に保護することが必須であった(図1)。しかし、その嵩高い置換基は分子間の接近を妨げる立体障害としても作用するため、分子間での錯体形成や電子・エネルギーの移動効率を妨げる要因となってしまう。

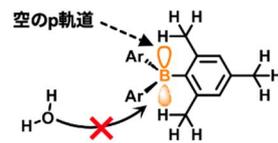


図1 メシチル基によるホウ素の立体保護

近年、トリフェニルボランのフェニル基のオルト位どうしをジメチルメチレン基で架橋した類縁体 **1** (以下、プラナートリフェニルボランまたはプラナーボランと呼称する) が報告されている (S. Yamaguchi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4529–4352)。中心ホウ素に対してアリール配位子が三座配位構造を取ることで、高い安定性を獲得している。しかし、DABCO のようにサイズの大きな Lewis 塩基とは錯形成しないことが報告されている。我々は、「3. 研究の方法」の(1)で触れるように、独自の合成手法によりオキシ基で架橋したプラナートリフェニルボラン **2** の合成に成功しており、**2** が DABCO と容易に錯形成すること(図2)を見出している(例えば、*Dalton Trans.* **2019**, *48*, 2118–2127)。これは、従来の立体保護のみならず、架橋基によっても錯形成能が大きく左右されることを意味している。本研究は、ヘテロ元素で架橋したプラナートリフェニルボラン類の高い錯形成能を活かし、センシング材料やイオン伝導材料の開発を試みるものである。

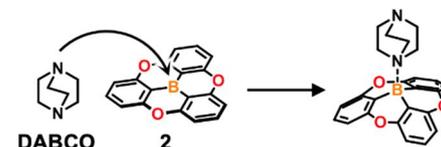


図2 **2**とDABCOとの錯形成

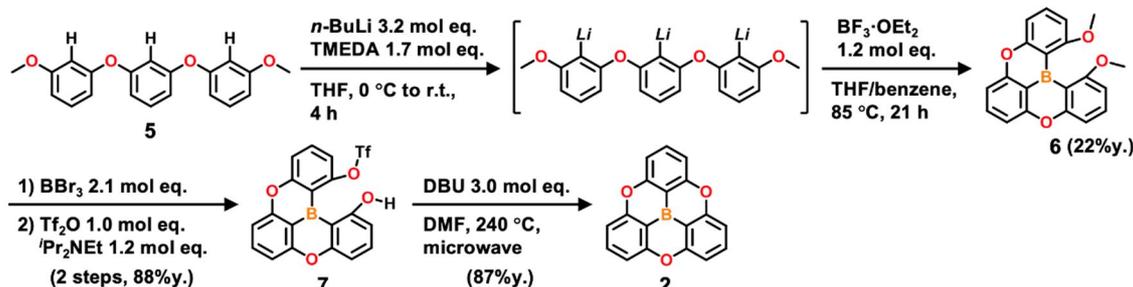
2. 研究の目的

本研究の目的は、オキシ基以外のヘテロ元素を架橋基に有するプラナートリフェニルボラン類の合成法を確立し、従来の立体保護を施したトリアリールボランでは錯形成が困難な Lewis 塩基との錯形成を実現すると同時に、センシング材料やイオン伝導材料の開発に取り組むことである。

3. 研究の方法

(1) 種々の架橋基を有するプラナートリフェニルボランの合成

我々は、スキーム1に示すように、オキシ基で架橋した鎖状のベンゼン三量体 **5** の位置選択的メタル化と続くポリル化によりホウ素を導入した **6** を得た後、続く OMe 基の脱保護とトリフラート化によりモノトリフラート体 **7** へと誘導し、分子内の芳香族求核置換反応によりオキシ基で架橋した **2** を合成することに成功している (*Chem. Commun.* **2016**, *52*, 7098–7101)。そこで、閉環時に分子間反応で酸素原子以外のヘテロ元素を導入することにより、オキシ基以外の架橋基を導入した類縁体の合成について検討する。さらに、後述する(2)や(3)の機能を向上させるために、分子内に空孔を有する **2** などの二量体の合成にも挑戦する。



スキーム1 オキシ基で架橋されたプラナートリフェニルボラン**2**の合成

(2) プラナートリフェニルボランの Lewis 塩基に対するセンシング能の検証

「1. 研究開始当初の背景」で触れたように、我々は **2** が DABCO やピリジンなどと容易に錯形成し、UV-Vis 吸収スペクトルや蛍光スペクトルなどによってセンシングが可能であることを見出している。 **1** は DABCO などとの錯形成が確認されないことから、 **1** はサイズの大きな Lewis 塩

基と錯形成することが期待できる．そこで，種々のハロゲン化物アニオンや分子アニオンとの錯形成能を評価する．

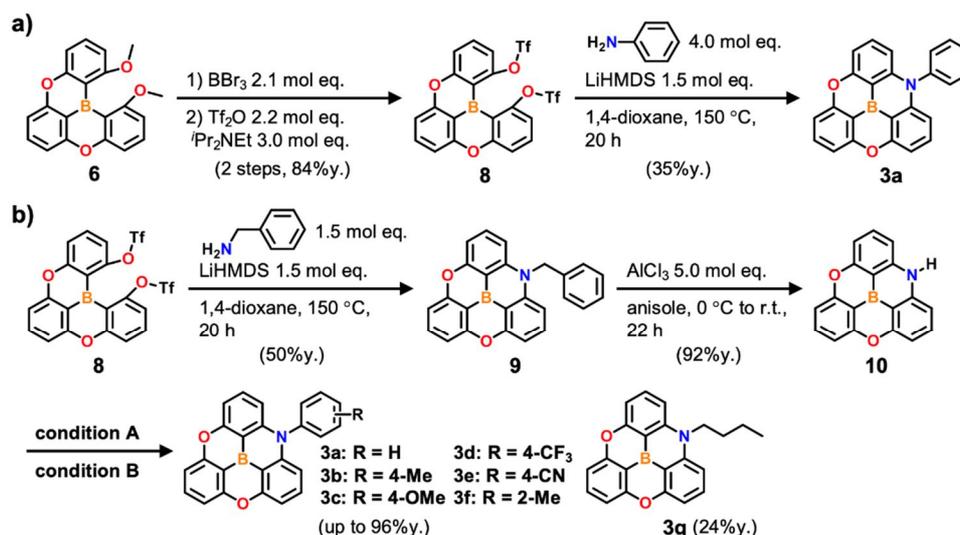
(3) プラナートリフェニルボランからのイオン伝導材料の開発

ポリマー主鎖にメチル基を有するホウ素部位を導入した含ホウ素ポリマーとリチウム塩からなる固体電解質は，カウンターアニオンをホウ素によりトラップすることで Li^+ 伝導性を示すことが知られている（例えば，N. Matsumi *et al.*, *Macromolecules* **2002**, *35*, 5731–5733）．しかし，嵩高いメチル基は中心ホウ素とカウンターアニオンとのボラート錯形成を妨げていることが考えられる．そこで，(1) で合成した類縁体や (2) で種々のアニオンとのボラート錯形成が確認された類縁体とリチウム塩からの固体電解質を調製し，そのイオン伝導性を評価する．

4. 研究成果

(1) 種々の架橋基を有するプラナートリフェニルボランの合成

酸素原子以外のヘテロ元素架橋基として窒素原子に着目し，酸素原子および窒素原子によるハイブリッド架橋型プラナートリフェニルボランの合成について検討した．ジメトキシ体 **6** の脱保護と続くトリフラート化により，高収率でビストリフラート体 **8** を得た（スキーム 2 a）．種々の塩基存在下，**8** にアニリンを作用させたところ，トリフラート基に対して連続的に芳香族求核置換反応が進行し，フェニルイミノ基を架橋基として導入・閉環した **3a** の合成に成功した（*Chem. Commun.* **2021**, *57*, 2297–2300）．一方で，電子吸引性基を有するアニリン誘導体や，アミノ基のオルト位に求核攻撃時の立体障害を有する *o*-トルイジンなどを求核種として用いた場合には，対応する誘導体はごくわずかしが得られなかった．そこで，多様な置換基の導入にはイミノ基 ($-\text{NH}-$) で架橋した類縁体の合成が必要と考え，合成経路の改良に取り組んだ． LiHMDS 存在下，**8** にベンジルアミンを作用させることで閉環した **9** に誘導した後， AlCl_3 によるベンジル基の脱保護により，良好な収率でイミノ基架橋体 **10** の合成に成功した（スキーム 2 b）．種々条件検討の結果， Pd 触媒を用いたアミノ化条件下，アリールヨードと **10** の反応により電子吸引性基やオルト位にメチル基などを有する類縁体 **3** を高収率で得ることに成功した（*J. Org. Chem.* **2023**, *88*, 5852–5860）．合成終盤で架橋元素を酸素原子または窒素原子のいずれかを選択可能な点は，本合成法に特有の利点と言える．また，本研究の遂行過程で見出した **10** は，プラナートリフェニルボランを“トリアリールボランユニット”として導入可能な面も示唆していることから，重要な成果と言える．後述の (2) と (3) の更なる機能向上として，二つの 2 どうしが対面に位置するホスト分子の合成についても検討したところ，ホウ素導入反応において低収率に留まった．



スキーム 2 窒素原子と酸素原子により架橋されたハイブリッド架橋型プラナートリフェニルボラン類 **3**, **8**, **9** の合成 (condition A: $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ 5 mol%, $^t\text{Bu}_3\text{PH} \cdot \text{BF}_4$ 20 mol%, NaO^tBu 1.5 mol eq., Ar-I 1.5 mol eq., toluene, 105°C ; condition B: 1-bromobutane 3.0 mol eq.; KO^tBu 3.0 mol eq., DMF, 115°C)

(2) プラナートリフェニルボランの Lewis 塩基に対するセンシング能の検証

オキソ基で架橋した **2** と架橋基の一つにフェニルイミノ基を有する **3a** について，溶液におけるフッ化物イオンとのボラート錯形成能を評価することで，架橋基が与える影響について検討した． TBAF を用いて滴定実験を行ったところ，いずれの分子も中心ホウ素にフッ化物イオンが配位した 1:1 錯体を形成し，**2** と **3a** がそれぞれ $4.7 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$ と $1.5 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$ の高い会合定数を示した．さらに，**2** について種々のハロゲン化物イオンや分子イオンとのボラート錯形成について検討したところ，臭化物イオンのような比較的ソフトなアニオンのみならず， BF_4^- などの分子イオンとも錯形成することがわかった（表 1）．これらの錯形成は，UV-Vis 吸収スペクトルにより簡便に確認（センシング）できる．従来の嵩高い置換基により保護した Mes_3B ではフッ化物イ

オンに対し $3.3 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ の会合定数を示すことに加え (F. P. Gabbai *et al.*, *Chem. Commun.* **2004**, 1284–1285), 滴定実験において BF_4^- との錯形成はみられなかった。フッ化物イオンよりもソフトな塩化物イオンについて, カチオン性官能基を導入したトリアリールボランでボラート錯形成することが知られている (例えば, T. Kawashima *et al.*, **2006**, *45*, 9137–9144)。2 はその会合定数に匹敵する値を示すことから, ホウ素周りと架橋基に立体障害を持たないプラナートリフェニルボラン類は, 高いボラート錯形成能を示す骨格として有効であることが考えられる。また, アニオンを挟み込むような二量体ホスト構造を有さない単量体の 2 が, 臭化物イオンや分子アニオンなどのソフトなアニオンに対して錯形成能を示すことも興味深い性質と言える。

(3) プラナートリフェニルボランからのイオン伝導材料の開発

(2) で得た知見を元に, 異なるカウンターアニオンを有する固体電解質の Li^+ 伝導性を評価した。2 と各 Li 塩を混合した後に成型することで, ペレット状の固体電解質を調製し, 交流インピーダンス法により伝導率 (σ) を求めた。全固体電池の固体電解質としては, $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 以上の伝導率を示すことが必要とされている。等価回路を用いた fitting による解析の結果, Li 塩として LiBF_4 や LiOTf を用いた際に室温下 (20°C) で $\sigma = 1.9\text{--}4.3 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ の高い伝導率が得られた (表 2)。本系のように有機小分子と Li 塩から調製した固体電解質はいくつか報告例があるが, メシチル基でホウ素を立体的に保護したメシチルボロン酸エチレングリコールエステルと LiTFSI から調製した固体電解質の伝導率 ($7.1 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ @ 51°C) よりも (N. Matsumi *et al.*, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 15035–15038), 本系は高い伝導率を示すことが分かった。これは, 高いボラート錯形成能を有する 2 がイオン伝導体として優れた材料であることを示唆している。

表 1 種々のTBA塩と2との錯形成¹⁾

TBA塩	ボレート錯体	会合定数 / M^{-1}
TBAF	$[\text{TBA}^+][2 \cdot \text{F}^-]$	$4.7(\pm 0.94) \times 10^6$
TBACl	$[\text{TBA}^+][2 \cdot \text{Cl}^-]$	$3.2(\pm 0.05) \times 10^3$
TBABr	$[\text{TBA}^+][2 \cdot \text{Br}^-]$	$1.2(\pm 0.05) \times 10^2$
TBABF ₄	$[\text{TBA}^+][2 \cdot \text{BF}_4^-]$	$7.3(\pm 0.5) \times 10$
TBAOTf	$[\text{TBA}^+][2 \cdot \text{OTf}^-]$	$4.4(\pm 0.3) \times 10$
TBAClO ₄	$[\text{TBA}^+][2 \cdot \text{ClO}_4^-]$	— ²⁾

¹⁾ TBA = テトラブチルアンモニウム。滴定条件: THF/ CH_3CN (1/19), $[\text{2}] = 1.5 \times 10^{-5} \text{ M}^{-1}$, 20°C 。 ²⁾ 錯形成は確認されず。

表 2 2と種々のLi塩を用いた固体電解質の伝導率

Li塩	伝導率 / S cm^{-1}
LiBr	1.50×10^{-4}
LiBF ₄	1.93×10^{-3}
LiOTf	4.32×10^{-3}
LiO ₄	3.75×10^{-4}

¹⁾ 各ペレットは炭酸エチレンを 1.1–3.7 mol eq. 含む。測定条件: 交流インピーダンス法 (10 mV, 1 Hz–100 kHz)。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kitamoto Y., Oda K., Ogino K., Hiyama K., Kita H., Hattori T., Oi S.	4. 巻 57
2. 論文標題 Synthesis of an azadioxa-planar triphenylborane and investigation of its structural and photophysical properties	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 2297 ~ 2300
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0cc08331c	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 Kitamoto Yuichi, Oda Kazuma, Kita Hiroshi, Hattori Tetsutaro, Oi Shuichi	4. 巻 88
2. 論文標題 Synthesis of Azadioxa-Planar Triphenylboranes Bridged by Aryl- and Alkylimino Groups and Their Photophysical Properties	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 5852 ~ 5860
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.3c00275	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8件（うち招待講演 1件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 北本雄一, 小川敦也, 稲川雅也, 小田一磨, 高秀雄, 檜山邦雄, 北弘志, 大井秀一, 服部徹太郎
2. 発表標題 O,O-, N,O-, N,N-架橋型トリフェニルボラン類の合成と蛍光特性の評価
3. 学会等名 第32回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 北本雄一
2. 発表標題 ヘテロ元素架橋型トリフェニルボラン類の合成と機能性材料への展開
3. 学会等名 令和4年度東北地区先端高分子セミナー（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 辻大輝, 神保大地, 池下大智, 北本雄一, 山本俊介, 服部徹太郎
2. 発表標題 酸素原子架橋型プラナートリフェニルボランのポラート錯体形成と固体電解質への応用
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Atsuya Ogawa, Yuichi Kitamoto, Kazuma Oda, Kohei Ogino, Kunimasa Hiyama, Hiroshi Kita, Shuichi Oi, Tetsutaro Hattori
2. 発表標題 N,O-hybrid-bridge-type planar triphenylboranes: Synthesis and effects of the bridging atoms on their photophysical properties and Lewis acidity
3. 学会等名 令和3年度化学系学協会東北大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yuichi Kitamoto
2. 発表標題 Synthesis and properties of heteroatom-bridged planar triphenylboranes and related compounds
3. 学会等名 令和3年度化学系学協会東北大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小川敦也, 北本雄一, 小田一磨, 一杉俊平, 高秀雄, 檜山邦雄, 北弘志, 大井秀一, 服部徹太郎
2. 発表標題 N,N-架橋型トリフェニルボラン類の合成と高色純度遅延蛍光の評価
3. 学会等名 日本化学会第102回春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Atsuya Ogawa, Yuichi Kitamoto, Kazuma Oda, Kohei Ogino, Shuichi Oi, Tetsutaro Hattori
2. 発表標題 Synthesis and optical and Lewis acidic properties of planar triphenylborane with the phenyl groups bridged by oxo and phenylimino groups
3. 学会等名 令和2年度化学系学協会東北大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小川敦也、北本雄一、小田一磨、荻野公平、檜山邦雄、大井秀一、服部徹太郎
2. 発表標題 N,0-ハイブリッド架橋型プラナートリフェニルボランの合成とハイブリッド架橋基が光学特性に与える影響
3. 学会等名 日本化学会第101回春季年会
4. 発表年 2021年

〔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
---------	---------