

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 16 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620058

研究課題名(和文)空軌道エンジニアリングによる電子輸送システムの構築

研究課題名(英文) Vacant Orbital Engineering for the Development of New Organic Semiconductors

研究代表者

庄子 良晃 (Shoji, Yoshiaki)

東京工業大学・資源化学研究所・助教

研究者番号：40525573

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、申請者が最近見出した、「あるホウ素化合物が還元と再酸化により可逆にB-B結合を形成する」という知見に端を発する。この有機ホウ素特有の反応性の本質に基づくと、ホウ素の空軌道を重ね合わせたアレイを構築した場合、そこに注入された電子は、非常に小さな活性化エネルギーで移動する可能性が高い。このような観点から、モデル化合物として、ホウ素6置換ベンゼン誘導体を設計した。その前駆体化合物の合成検討中、偶然にも、全く新しい含ホウ素電子系骨格形成反応を見出した。本反応の基質適用性は極めて優れており、他の手法では合成が困難な種々の電子系化合物を合成することに成功した。

研究成果の概要(英文)：This proposal was conceived from the recent discovery that a certain boron compounds underwent the reversible B-B bond formation upon reduction and reoxidation. On the basis of this finding, it is expected that the electrons, when introduced into the array of the vacant 2p orbitals of boron, can migrate with a very small activation energy in the array. In order to verify this assumption, a novel benzene derivative, which is substituted by six boron substituents, were designed. In the course of the synthetic study of this hexaborylbenzene compound, we happened to discover novel reaction that allowed a facile construction of boron-containing pi-conjugated framework and succeeded in the synthesis of a variety of extended pi-conjugated molecules.

研究分野：有機合成

キーワード：ホウ素 空軌道 有機導体 合成化学

1. 研究開始当初の背景

環状共役構造や機能団の環状配列構造は、様々な機能を発現するための重要なモチーフの一つである。ヘキサアリアルベンゼン誘導体においては、ベンゼン環を土台として隣接する六つのアリアル置換基によって環状 π アレイが形成されている。この化合物を一電子酸化したカチオンラジカル種は、環状に配列したアリアル置換基の間でホールが非局在化する挙動（トロイダルな非局在化挙動）を示す（図 1 a, Kochi *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5133）。本研究ではホウ素六置換ベンゼン誘導体を新たにデザインし、ホウ素原子の環状アレイによる、新規な環状電子移動システムの構築を目指した（化合物 1, 図 1 b）。この化合物ではホウ素原子の空の 2p 軌道が環状アレイを形成すると考えられ、還元により導入した電子をキャリアとした、これまでにない環状電子移動システムの構築が期待できる（図 1 b）。

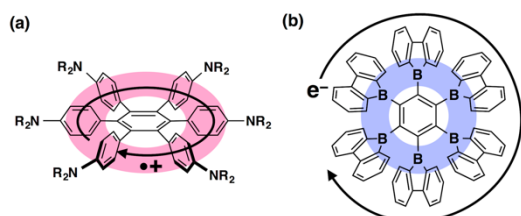
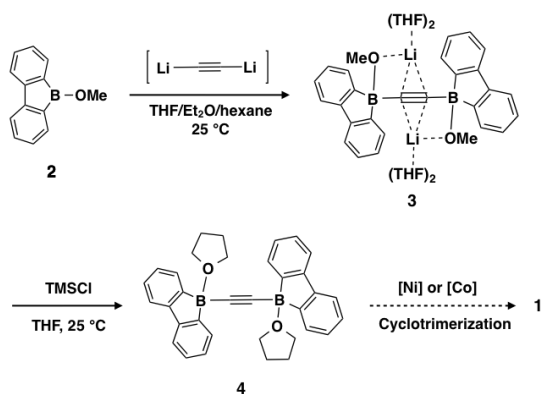


図 1. (a) ホールの環状非局在化の足場となるヘキサアリアルベンゼン誘導体. (b) ホウ素の環状アレイに基づく新規環状電子移動システムのデザイン (化合物 1).

2. 研究の目的

上記背景に基づき、本研究では、ホウ素の環状アレイ構築を目的に、化合物 1 の合成研究を行った。化合物 1 の前駆体としてデザインしたホウ素置換アセチレン化合物の合成研究の過程で、偶然にも、ホウ素を伴う新しい π 共役骨格形成反応を見出した。そこで本研究では、この新しい知見に基づく新規 π 電子系化合物合成についても検討を実施した。

3. 研究の方法



Scheme 1. 化合物 1 の合成計画.

Scheme 1 に示す合成経路に従い、化合物 1 の合成検討を行った。

4. 研究成果

9-メトキシ-9-ボラフルオレン 2 にジリチオアセチレンを作用させることで、アセチレン上に二つのホウ素置換基が導入されたビスボラート体 3 を収率 77% で得た (Scheme 1)。化合物 3 の単結晶 X 線構造解析からは、Li カチオンがメトキシ基およびアセチレン炭素に配位した接触イオン対の構造が観測された (図 2)。

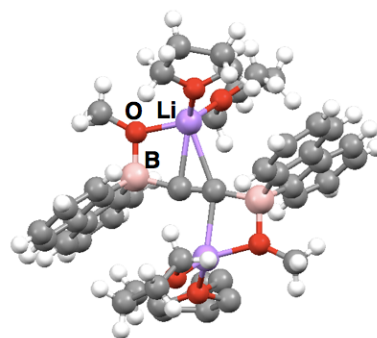


図 2. 化合物 3 の結晶構造.

この観測結果より、化合物 3 から直接環化三量化を行うことが難しいと考えた。そこで、化合物 3 をクロロトリメチルシランで処理したところ、ホウ素上からメトキシ基が外れ、代わりに THF 分子が配位した化合物 4 をほぼ定量的に得ることができた (Scheme 1)。化合物 4 の構造についても、単結晶 X 線構造解析により同定した (図 3)。

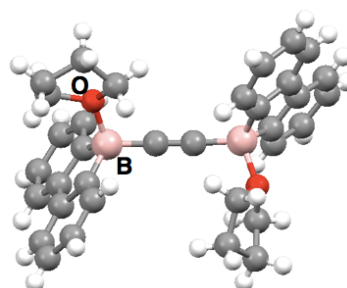
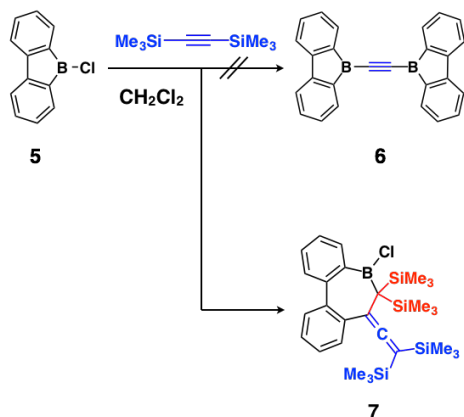


図 3. 化合物 4 の結晶構造.

そこで、様々な Ni 錯体や Co 錯体を触媒とした、化合物 4 の環化三量化反応について検討した。しかし、種々の反応条件で検討を行ったが、いずれの条件においても、複雑な反応混合物が得られるのみであった。これは、化合物 4 では、ホウ素上に THF 分子が配位しているため立体障害が大きく、環化三量化反応が阻害されていることが要因の一つとして考えられた。立体障害を緩和するために、化合物 4 から THF を除去することを試みたが、減減圧留去ではこの反応は進行しなかった。

これらの結果を受け、ホウ素に対して溶媒配位のないホウ素置換アセチレン 6 を合成することを試みた。Scheme 2 に従い、9-クロロ

-9-ボラフルoren **5** とビス(トリメチルシリル)アセチレンによるメタセシス反応を試みた。しかし、意外なことに化合物 **6** は得られず、含ホウ素七員環化合物である化合物 **7** が、唯一の生成物として得られた (Scheme 2)。化合物 **7** は、各種 NMR, APCI-TOF MS, IR および単結晶 X 線構造解析により同定した (図 4)。



Scheme 2. 化合物 **5** とビス(トリメチルシリル)アセチレンによるメタセシス反応の検討。

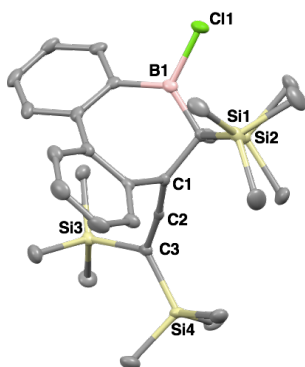


図 4. 化合物 **7** の結晶構造。

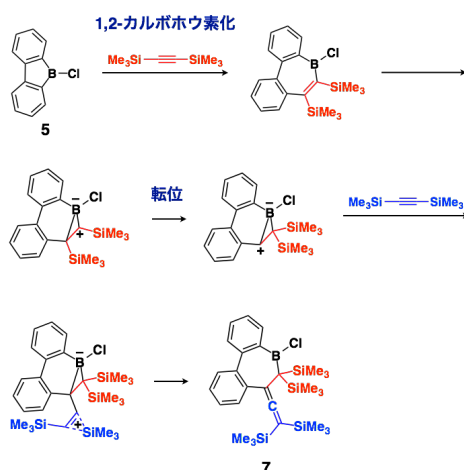
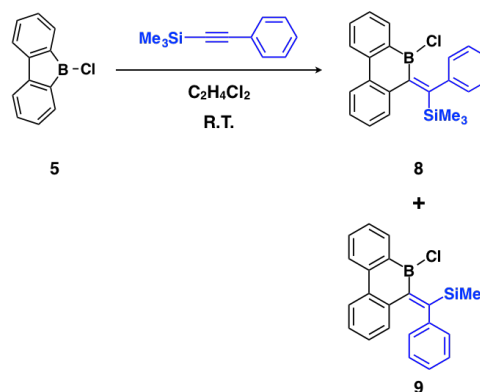


図 5. 予想される化合物 **7** の生成機構。

化合物 **7** は、**5** とビス(トリメチルシリル)アセチレンによるカルボホウ素化反応と、それに続くトリメチルシリル基の転移反応を経由して生成すると考えた (図 5)。この意外な

発見をさらに展開するため、**5** と様々なアセチレン化合物との反応を試みることにした。



Scheme 3. 化合物 **5** とフェニルトリメチルシリルアセチレンとの 1,1-カルボホウ素化反応。

化合物 **5** とフェニルトリメチルシリルアセチレンとの反応を検討したところ、生成物として、1,1-カルボホウ素化反応生成物である **8** (反応収率 82%) およびその異性体 **9** (反応収率 18%) が得られた (Scheme 3)。化合物 **8,9** の同定は各種 NMR, APCI-TOF MS, IR により行った。また、化合物 **8** については、単結晶 X 線構造解析により分子構造の詳細を明らかにした (図 6)。

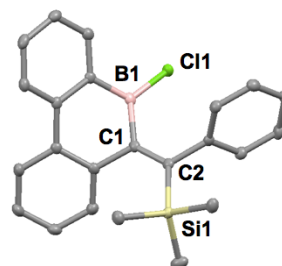
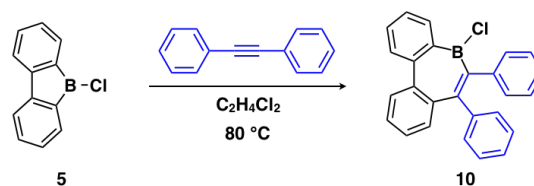


図 6. 化合物 **8** の結晶構造。

Scheme 2 および Scheme 3 の反応検討の結果を受け、アセチレンとしてジフェニルアセチレンを用いた場合に、アセチレン上の置換基の転位反応が抑制されることを期待した。実際に、**5** とジフェニルアセチレンとの反応を行ったところ、期待どおり、生成物として 1,2-カルボホウ素化生成物である含ホウ素 α 共役化合物 **10** がほぼ定量的に得られた (Scheme 4)。化合物 **10** は、各種 NMR, APCI-TOF MS, IR および単結晶 X 線構造解析により同定した (図 7)。



Scheme 4. 化合物 **5** とジフェニルアセチレンとの 1,2-カルボホウ素化反応。

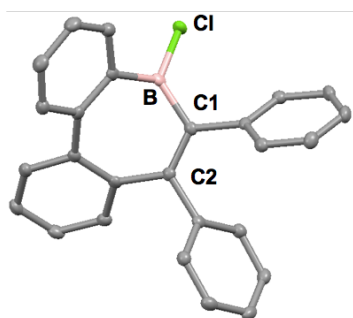
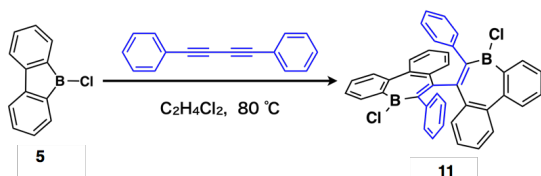


図 7. 化合物 10 の結晶構造.



Scheme 5. 化合物 5 とジフェニルブタジインとの 1,2-カルボホウ素化反応.

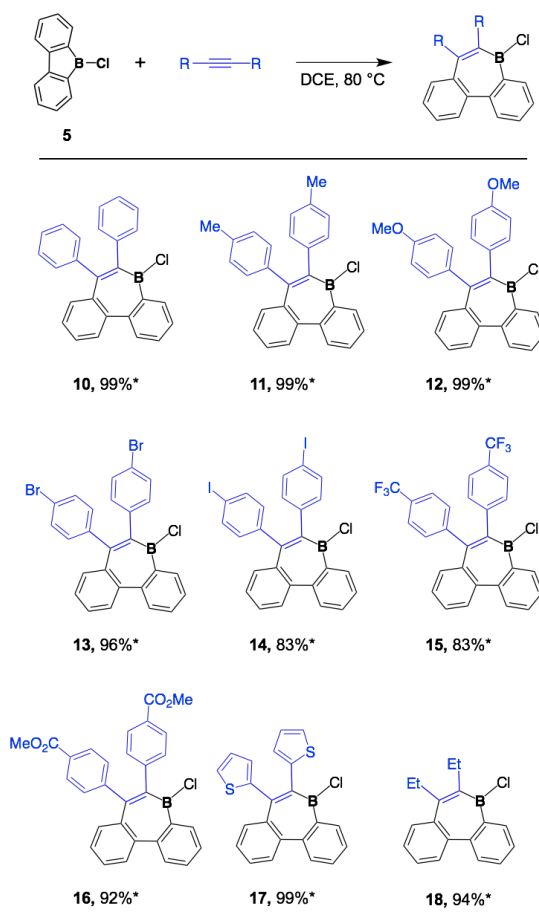
Scheme 4 に示す検討で見出した **5** とアセチレンの 1,2-カルボホウ素化反応は、アセチレンとしてブタジイン誘導体を用いた場合にも進行する。すなわち、**5** とジフェニルブタジインとの反応により、対応する 1,2-カルボホウ素化生成物 **11** が、収率 66% で得られた (Scheme 5)。よって、立体的に込み入った基質を用いた場合にも、本反応は円滑に進行することを見出した。

さらに、**5** とアセチレン誘導体による 1,2-カルボホウ素化反応は、優れた官能基許容性を備えていることを明らかにした (Table 1)。アセチレン上の置換基として、トリル基やメトキシ基などの電子供与基を用いた場合にも、対応する含ホウ素七員環化合物がほぼ定量敵に得られる (化合物 **11**, **12**, Table 1)。また、Br, I, およびトリフルオロメチル基などのハロゲン置換基が導入されたジフェニルアセチレン誘導体の場合も同様に、対応する生成物が高い収率で得られる (化合物 **13–15**, Table 1)。さらに、メトキシアルボニル基などのルイス塩基性置換基の場合でも、反応は問題なく進行する (化合物 **16**, Table 1)。加えて、アセチレン上の置換基がチエニル基やアルキル基の場合でも、反応はほぼ定量的である (化合物 **17**, **18**, Table 1)。本反応は、容易に入手可能な前駆体から、多種多様な含ホウ素 π 共役化合物を合成できる点で、非常に有用性が高いと考えられる。

以上、ホウ素六置換ベンゼン誘導体 **1** の合成研究を行い、複数のホウ素置換アセチレン誘導体を合成した。それらを用いた環化三量化反応を試みたものの、目的の反応は進行しなかった。しかし、化合物 **1** の前駆体としてデザインしたホウ素置換アセチレン誘導体の合成研究の過程で、偶然にも、9-クロロ-9-ボラフルオレン (化合物 **5**) とアセチレン誘導体とのカルボホウ素化反応を見出した。この知見に基づき、種々の含ホウ素 π 共役化合物が

得られることを新たに見出した。カルボホウ素化反応のスコープについて検討を行い、優れた基質適用性と官能基許容性を見出した。上記成果は論文としてまとめ、現在投稿中である。

Table 1. 化合物 5 と種々のアセチレン誘導体との反応.



*反応収率.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: π 共役化合物およびその製造方法

発明者: 庄子良晃・福島孝典

権利者: 国立大学法人東京工業大学

種類: 特許

番号: 特願 2016-037295

出願年月日: 平成 28 年 2 月 29 日

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

<http://fuku.res.titech.ac.jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

(1)研究代表者

庄子 良晃 (SHOJI YOSHIAKI)

東京工業大学・資源化学研究所・助教

研究者番号：40525573

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし