

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 15 日現在

機関番号：34504

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K14228

研究課題名(和文) 三ヨウ化ホウ素を用いた求電子的C-Hホウ素化反応の開発

研究課題名(英文) Development of Electrophilic C-H Borylation Using Boron Triiodide

研究代表者

小田 晋(Oda, Susumu)

関西学院大学・理工学部・助教

研究者番号：00789901

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)：近年の有機ホウ素化合物の需要拡大に伴い、高価な遷移金属を用いずに芳香族化合物にホウ素基を導入する手法として求電子的C-Hホウ素化反応が注目を集めている。しかしながら、従来の手法は化学量論量の添加剤を必要としており、実践的な合成法であるとは言えない。本研究では、新たなホウ素化剤として三ヨウ化ホウ素を用いることで、遷移金属や添加剤を必要としない、実用的な求電子的C-Hホウ素化反応の開発を行った。本手法により生成する中間体は、様々な有機ホウ素化合物へと容易に変換することが可能である。また、過剰量の三ヨウ化ホウ素を作用させることで、多重ホウ素化反応が進行することを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、求電子的C-Hホウ素化反応は、有機ホウ素化合物の簡便な合成法として注目されている。しかしながら、従来の手法では化学量論量の添加剤を用いる必要があるため、産業廃棄物が増えるなどの問題が挙げられる。これに対し、本研究では高活性かつ安価な反応剤である三ヨウ化ホウ素を用いることで、添加剤を必要としない求電子的C-Hホウ素化反応の開発に成功した。これにより、環境への負荷の低減だけでなく、ホウ素化反応における大幅なコスト削減が見込まれる。また、創薬や触媒化学、材料化学、高分子化学といった多様な分野における分子設計に新たな選択肢を与えることが期待される。

研究成果の概要(英文)：Electrophilic C-H borylation has attracted considerable attention as a transition metal-free approach for the synthesis of arylboron compounds. However, conventional methods require stoichiometric amounts of additives such as Lewis acids and bases. Therefore, development of additive-free borylation processes with a broad substrate scope is highly desirable. Herein, we report the electrophilic C-H borylation of arenes by employing B₁₃ in the absence of precious metal catalysts and additives. This simple system is applicable to the preparation of various arylboron compounds and multiple borylation of polycyclic aromatic compounds.

研究分野：有機化学

キーワード：求電子的C-Hホウ素化反応 有機ホウ素化合物 三ヨウ化ホウ素

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

有機ホウ素化合物は、有機合成における重要な中間体であるだけでなく、電子輸送材料や発光材料、センサーといった機能性分子としても幅広く利用されている。近年、その合成法として直接的な C-H ホウ素化反応が盛んに研究されているが、イリジウムなどの高価な遷移金属触媒を必要とするため、経済性に課題が残る。このような背景のもと、遷移金属を用いずに芳香族化合物にホウ素基を導入する手法として求電子的 C-H ホウ素化反応が注目を集めている。しかしながら、既存法は化学量論量の添加剤を必要としており、実践的な合成法であるとは言えない。

2. 研究の目的

本研究では、新たなホウ素化剤として三ヨウ化ホウ素を用いることで、遷移金属や添加剤を必要としない、汎用性と実用性に優れた求電子的 C-H ホウ素化反応の開発を目指す。三ヨウ化ホウ素は安価な試薬から合成できるため、ホウ素化反応における大幅なコスト削減が見込まれる。また、既存法では困難であったボロン酸などの種々の有機ホウ素化合物への変換、および複数のホウ素基を同時に導入する多重ホウ素化反応の開発を行う。本手法を有機ホウ素化合物の効率的な合成法として確立することで、創薬や触媒化学、材料化学、高分子化学といった多様な分野における分子設計に新たな選択肢を与えることが期待される。

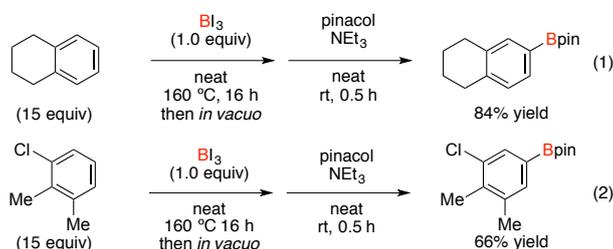
3. 研究の方法

まず、既知法を元に、反応条件を最適化することで、三ヨウ化ホウ素をグラムスケールで合成する手法を確立する。次に、三ヨウ化ホウ素を用いることで、種々の芳香族化合物に対する求電子的 C-H ホウ素化反応の開発を行う。また、ホウ素置換基を導入した後に、適切な後処理を行うことで、アリールボロン酸エステル及びアリールボロン酸といった種々の有機ホウ素化合物へと変換する。実験結果をもとに、密度汎関数計算を行うことで反応機構について知見を得る。最後に、過剰量の三ヨウ化ホウ素を用いることで多重ホウ素化反応の開発を行う。

4. 研究成果

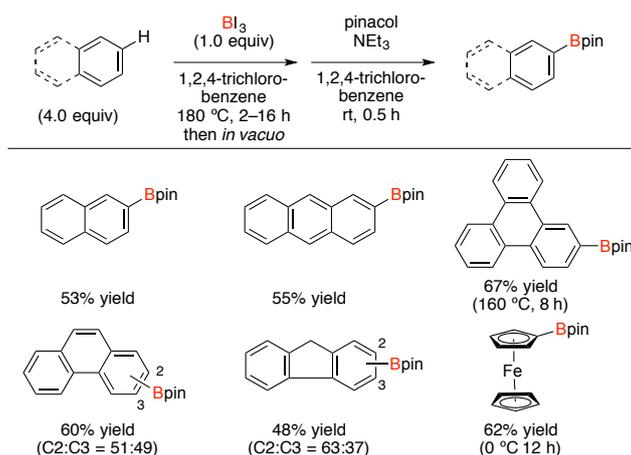
(1) 芳香族化合物に対する求電子的 C-H ホウ素化反応の開発

種々の芳香族化合物に対する求電子的 C-H ホウ素化反応の検討を行った。まず、1.0 当量の三ヨウ化ホウ素に対して 1.5 当量のテトラリンを加え、220 °C で 20 時間加熱撹拌を行った。反応後、ピナコールで処理したところ、テトラリンの 2 位にホウ素が導入されたアリールボロン酸ピナコールエステルを収率 84% で得た (式 1)。また、3-クロロ-*o*-キシレンも同様の条件で反応が進行し、クロロ基を保持したまま、ホウ素化体を収率 66% で得た (式 2)。

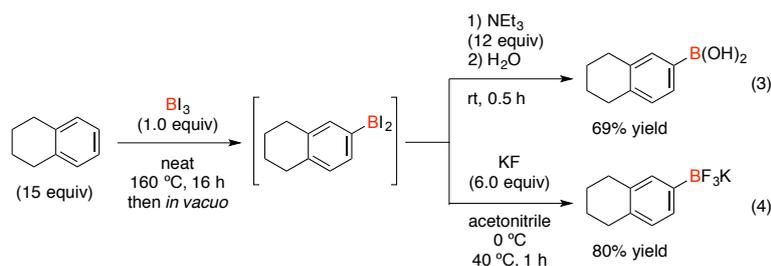


本手法は、ナフタレン、アントラセン、トリフェニレンといった多環芳香族化合物にも適用可能であり、それぞれ良好な収率で位置選択的にホウ素化体が得られた (Table 1)。一方で、フェナントレンやフルオレンの場合、2 位と 3 位にホウ素が導入された位置異性体の混合物となった。また、フェロセンを用いたところ、0 °C で反応が進行し、収率 62% で目的生成物が得られた。密度汎関数計算の結果、本反応は、HOMO がある程度局所化している中で、立体障害の最も少ない炭素で進行するという速度論支配であることが示唆された。

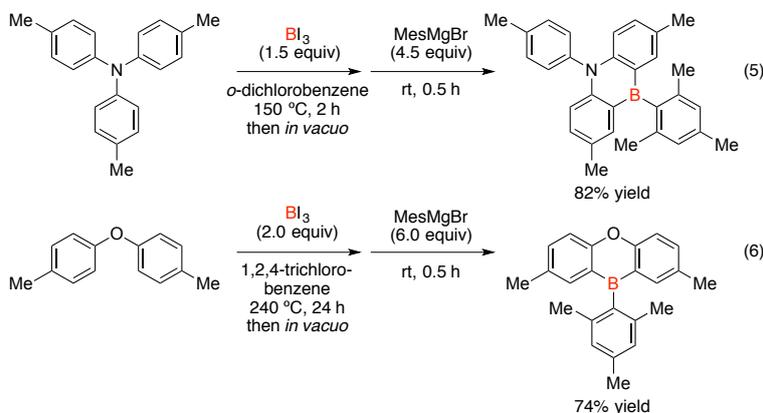
Table 1. Electrophilic C-H Borylation of Aromatic Compounds



また、ボロン酸ピナコールエステル以外にも、生成した中間体に対して他の置換基を導入することもでき、水を作用させることでボロン酸 (式3)、フッ化カリウムを作用させることで三フッ化ボレート (式4) へと変換することに成功している。このように、本手法により、遷移金属や添加剤を用いることなく、さまざまな有機ホウ素化合物を簡便に合成することが可能である。

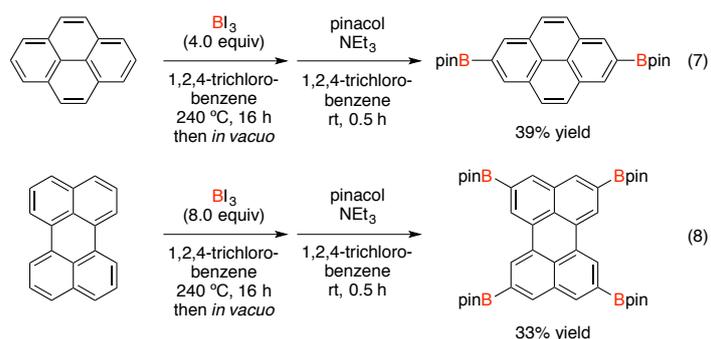


さらに、トリ-*p*-トリルアミンとジ-*p*-トリルエーテルに対して三ヨウ素化ホウ素を作用させたところ、それぞれフェナザボリン類縁体およびフェノキサボリン類縁を高収率で得ることに成功した (式5, 6)。本反応は、メチル基の立体障害により窒素および酸素の *o* 位で、位置選択的に求電子的 C-H ホウ素化が進行し、引き続き分子内反応によりフェナザボリン骨格が形成されたと考えられる。



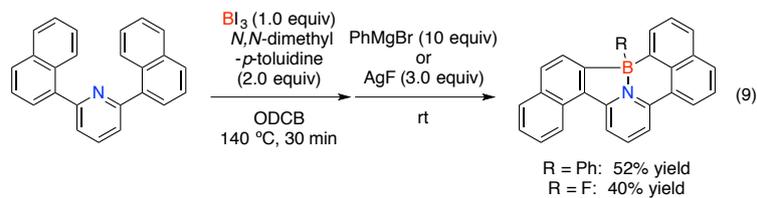
(2) 多環芳香族化合物に対する多重ホウ素化反応の開発

続いて、多環芳香族化合物に対する多重ホウ素化の検討を行った。まず、ピレンに対して4当量の三ヨウ素化ホウ素を作用させたところ、2, 7位にホウ素が導入されたジホウ素化体が収率39%で得られた (式7)。さらに、ペリレンに対して8当量の三ヨウ素化ホウ素を作用させたところ、2, 5, 8, 11位にホウ素が導入されたテトラホウ素化体が収率33%で得られた (式8)。通常、ホウ素化により芳香環は不活性化されるため、ホウ素基を逐次的に複数導入することは困難であるが、反応性の高い三ヨウ素化ホウ素を過剰に用いることで多重ホウ素化反応が進行することがわかった。



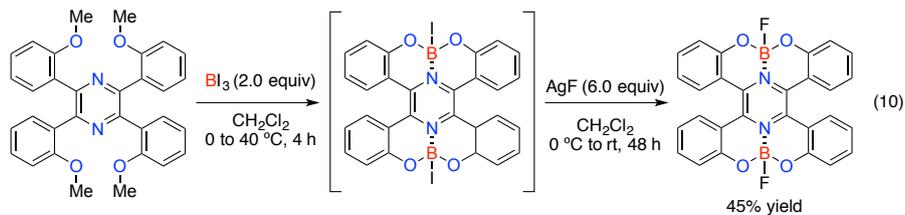
(3) 4配位ホウ素を縮環部に有するベンジアセアントリレン類縁体の合成

2,6-ジナフチルピリジンに対して三ヨウ素化ホウ素を作用させることで、ピリジンの配位を駆動力としたタンデム求電子的 C-H ホウ素化反応を進行させ、4配位ホウ素を縮環部に有するベンジアセアントリレン類縁体を得た (式9)。密度汎関数計算の結果、本反応は、6員環を形成した後、5員環を形成し、熱力学的に安定な中間体を与えることが示唆された。これらの化合物は、高い電子親和力をもつことから、*n*型半導体材料としての応用が期待される。



(4) 4配位ホウ素を縮環部に有するダブルヘリセンの合成

テトラアリーールピラジンに対して三ヨウ化ホウ素を作用させることで、脱メチル化を伴うホウ素化反応を進行させ、4配位ホウ素を縮環部に有するダブルヘリセンの合成に成功した(式10)。本化合物は良好な酸化還元特性を示したことから、リチウム電池の正極活物質としての応用を検討した。その結果、20サイクル後に 63 mAh g^{-1} を超える放電容量及び90%以上のクーロン効率を示すことを明らかにした。



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4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 Oda Susumu, Abe Hiroaki, Yasuda Nobuhiro, Hatakeyama Takuji	4. 巻 14
2. 論文標題 Synthesis of Tetracoordinate Boron-Fused Benzoaceanthrylene Analogs via Tandem Electrophilic C-H Borylation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry - An Asian Journal	6. 最初と最後の頁 1657 ~ 1661
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.201801682	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 Oda Susumu, Shimizu Takeshi, Katayama Takazumi, Yoshikawa Hirofumi, Hatakeyama Takuji	4. 巻 21
2. 論文標題 Tetracoordinate Boron-Fused Double [5]Helicenes as Cathode Active Materials for Lithium Batteries	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 1770 ~ 1773
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.9b00337	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 Oda Susumu, Kawakami Bungo, Kawasumi Ryosuke, Okita Ryota, Hatakeyama Takuji	4. 巻 21
2. 論文標題 Multiple Resonance Effect-Induced Sky-Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence with a Narrow Emission Band	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 9311 ~ 9314
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.9b03342	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 Oda Susumu, Ueura Kenta, Kawakami Bungo, Hatakeyama Takuji	4. 巻 22
2. 論文標題 Multiple Electrophilic C-H Borylation of Arenes Using Boron Triiodide	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 700 ~ 704
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.9b04483	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2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 小田 晋, 清水 剛志, 片山 敬純, 吉川 浩史, 畠山 琢次
2. 発表標題 4配位ホウ素を縮環部に有するダブルヘリセンの合成と物性
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Susumu Oda, Takeshi Shimizu, Takazumi Katayama, Hirofumi Yoshikawa, Takuji Hatakeyama
2. 発表標題 Synthesis and Physical Properties of Tetracoordinate Boron-Fused Double Helicenes
3. 学会等名 The 18th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (国際学会)
4. 発表年 2019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
--	---------------------------	-----------------------	----