

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2007～2010

課題番号：19205007

研究課題名(和文)

ホウ素のマスクングを鍵とする有機ボロン酸の新反応化学

研究課題名(英文)

Development of New Reactions for the Synthesis of Organoboronic Acids on the Basis of the Boron-Masking Strategy

研究代表者

杉野目 道紀 (SUGINOME MICHINORI)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：60252483

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：有機合成化学

1. 研究計画の概要

本研究はこれまでの炭素-ホウ素結合形成に重きを置いた有機ボロン酸合成法とは対照的に、「炭素-ホウ素結合を保ちながら行う」合成法を開発しようとするものである。本研究を通じ、ホウ素のマスクングを利用した新しいホウ素化合物合成法を開発する。

本研究計画の中心となる基盤要素として、

(1) 有機ボロン酸のボロニル基の効果的なマスクング基の開発、(2) 反復カップリングの繰り返し構造ユニットとして機能する、官能性有機ボロン酸の合成法開拓、(3) 上記(1)、(2)を活かした、新しい反復合成システムの構築、が挙げられる。

これらの研究項目で見出された知見と発生した問題点を互いに反映させながら、効率よく全体の研究目標の達成に向けた取り組みを行う。当初は主鎖骨格が π 共役系から構成される共役有機分子を対象を絞って研究を進め、その中で得られた知見をもとに、鈴木-宮浦反応以外の遷移金属触媒反応へのマスクング法適用を検討する。

2. 研究の進捗状況

ホウ素のマスクングに基づいた、新しい有機ホウ素化合物合成法と、その反復合成への利用について、以下に示す研究成果を挙げた。

(1) 次世代マスクング基の開発

我々が既に開発している1,8-ジアミノナフタレン型保護基は、脱保護に酸性を要することから、官能基共存性や、一時的に生じる有機ボロン酸の不安定性等の点において、完全なものではなかった。この研究において、窒素原子上にヒドロキシアルキル基を導入

した1,8-ジアミノナフタレンが、上記課題を克服する優れたマスクング能力を示すことを見出した。

(2) マスクングを施したハロゲン化有機ボロン酸の触媒的 직접合成法開拓

直接的かつ効率的なビルディングブロック合成法の提供を目的に、予めホウ素上に1,8-ジアミノナフタレン保護基を備えたヒドロボランによるC-B結合形成反応の開発を行った。同ヒドロボラン反応剤を用いた芳香環のC-Hボリル化とアルキンのヒドロホウ素化は、イリジウム触媒によって効率よく進行することを見出した。この反応を利用して、 dendritic およびオリゴ(フェニレン-ビニレン)の繰り返し合成を行った。

(3) 非対称分枝オリゴアレーンの反復合成
前項(1)で確立した、窒素原子上にヒドロキシアルキル基を有する1,8-ジアミノナフタレンを保護基として用い、従来型の1,8-ジアミノナフタレン保護基と区別して用いることにより、ベンゼン環の1,3,5位で段階的にクロスカップリングを行い、非対称な分枝オリゴアレーンを選択的に合成する手法を確立した。

(4) 反応誘導効果を有する新しいマスクング基の開発

触媒に対して配位結合する部位をアリールボロン酸のホウ素上に一時的に導入し、その配位効果によってアリール基オルト位のC-H結合を位置選択的にシラ化反応系を確立した。これらの反応は途中で生成する中間生成物を単離することなく、全て一つの

反応容器で行うことが可能であり、アリールボロン酸を出発原料とする *o*-シリルアリールボロン酸のワンポット合成法として有用であった。

(5) 非対称ジボロンの触媒的付加反応

一方のホウ素上に 1,8-ジアミノナフタレン保護基を有するジボロン(dan)B-B(pin)を用いたアルキンのジホウ素化反応を行うことで、反応性の異なった 2 種類のホウ素置換基を有する *cis*-アルケン-1,2-ジボロン酸を合成し、2つのホウ素部位を順次選択的に反応させ、2,2-ジアリールエタノール誘導体の合成に用いた。

3. 現在までの達成度

本研究計画の中心となる、上述した 1-(1) ~ 1-(3) の基盤要素のそれぞれについて順調に成果を挙げつつある。特に、「研究の進捗状況」において 2-(1) で示した、次世代マスキング基の開発は、1-(1) に含まれる成果であるだけでなく、項目 1-(3) の「新しい反復合成システムの構築」を可能にするものであり、実際に進捗状況 2-(3) に示した分枝オリゴアレンを選択的に合成する手法の確立につながった。1-(2) に関しても、保護されたホウ素を含んだ新しい反応剤の触媒反応の開発により、カップリングモジュールとして機能する新しい有機ホウ素化合物の開発に成功した。

これらの成果に加えて、反応誘導効果を有する新しいマスキング基の開発にも成功している (2-(4))。この成果は有機ホウ素化合物合成法に新しい指針を与えるものであり、本研究が全体として当初の計画を超えて順調に進行していると評価される。

4. 今後の研究の推進方策

芳香族オリゴマーの実践的な精密合成を可能にする反復合成法を確立するため、特に窒素原子上にヒドロキシアルキル基を有する 1,8-ジアミノナフタレンをマスキング基として用いる合成系に関する研究を重点的に進める。また、触媒誘引効果を有する新しいマスキング基に関して、マスキング効果と触媒誘引効果がより高い置換基を開発し、炭素-炭素結合形成反応を含む他の触媒反応に適用する。

5. 代表的な研究成果

〔雑誌論文〕 (計 5 件)

(1) “Differentially Protected Diboron for Regioselective Diboration of Alkynes: Internal-Selective Cross-Coupling of 1-Alkene-1,2-diboronic Acid Derivatives” Iwadate, N.; Suginome, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2548-2549.

(2) “Synthesis of B-Protected *b*-Styrylboronic Acids via Iridium-Catalyzed Hydroboration of Alkynes with 1,8-Naphthalenediaminoborane Leading to Iterative Synthesis of Oligo(phenylenevinylene)s” Iwadate, N.; Suginome, M. *Org. Lett.* **2009**, *11* (9), 1899-1902.

(3) “Easily Attachable and Detachable *ortho*-Directing Agent for Arylboronic Acids in Ruthenium-Catalyzed Aromatic C-H Silylation” Ihara, H.; Suginome, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (22), 7502-7503.

(4) “Differentially Protected Benzenediboronic Acids: Divalent Cross-Coupling Modules for the Efficient Synthesis of Boron-Substituted Oligoarenes” Noguchi, H.; Shioda, T.; Chou, C.-M.; Suginome, M. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 377-380.

(5) “Palladium-Catalyzed *trans*- and *cis*-Carboboration of Alkynes Tethered to Chloroborane with Organozirconium Reagents: Ligand-Dependent Complementary Stereoselectivity” Daini, M.; Yamamoto, A.; Suginome, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2918-2919.

〔学会発表〕 (計 6 件)

(主たる海外招待講演のみ記載)

(1) Suginome, M., Catalysis and Fine Chemicals (C&FC), Seoul, Korea, Dec. 13-17, 2009).

(2) Suginome, M., Nesmeyanov Conference, Moscow, Russia, Sep. 28-Oct. 2, 2009.

(3) Suginome, M., 5th BASF Boron Conference, Hyderabad, India, Mar. 3-4, 2009.

(4) Suginome, M., 9th International Conference on Organic Reactions (ISOR), Chiayi, Taiwan, Nov. 20-23, 2008.

(5) Suginome, M., 13th International Conference on Boron Chemistry (IMEBORON-XIII), Platja d’Aro, Spain, Sep. 21-25, 2008.

(6) Suginome, M., 20th International Symposium on Chirality, Geneva, Switzerland, July 6-9, 2008.

〔図書〕 (計 1 件)

Suginome, M. (分担執筆) *Comprehensive Organometallic Chemistry III, Vol. 10, Elsevier, 2007, pp. 869*

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件) ○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕なし