

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 21 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22750038

研究課題名（和文） ホウ素アート錯体を基軸とした新反応・新物質・新材料

研究課題名（英文） New Reactions, Compounds and Materials Based on Boron Ate Complexes

研究代表者 石田直樹

(Naoki Ishida)

京都大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：70512755

研究成果の概要（和文）：有機ホウ素化合物は医薬品や有機電子材料を合成するための反応剤として有用である。本研究ではこれらの新しい合成手法を開発した。この手法を用いることで、従来法では合成困難であった複雑な構造を持つ様々な化合物を精密に作る事が可能となった。また、開発した合成手法により得たピリジン-ボラン錯体は高い電子受容性と発光性を示し、フレキシブルな次世代照明として期待される有機無機ハイブリッド LED(HOILED)の発光材料として用いることができた。

研究成果の概要（英文）： Organoboron compounds serve as useful reagents to synthesize pharmaceuticals and optoelectronic materials. We developed herein a new synthetic method for them. The present method enabled to synthesize complex molecules which are difficult to prepare by conventional methods. The pyridine-borane complexes obtained by this method exhibited intense fluorescence and high electron affinity. The new materials were successfully applied to hybrid organic-inorganic LED, a promising flexible lightning system.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2011年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・合成化学

キーワード：ホウ素、アート錯体、パラジウム、ボラート

1. 研究開始当初の背景

有機ホウ素化合物は合成試薬として極めて有用であるのみならず、近年では遷移金属触媒反応における Lewis 酸共触媒として、さらに電子輸送・発光材料等、有機機能性材料として注目を集めている。今後ますますその応用が広がると期待されるが、これらは取り扱いが難しく、複雑になればなるほど飛躍的

に合成の難易度が高くなるため、高度にデザインされたものの合成は未だ困難である。精密かつ効率的な合成法の開発は重要な課題といえる。

このような背景をうけて、近年、有機ホウ素化合物の新しい合成法が開発されている。例えば、炭素-水素結合を直截的にホウ素化する反応や、ホウ素基を保護した後に有機部

位を変換する手法が報告され、注目を集めている。これらは極めて有用な反応であるものの、ボロン酸誘導体の合成に主眼をおいたものであり、ホウ素上に3つの有機配位子を持つ、トリオルガノボランの新しい合成法はほとんど報告されていなかった。前述のようにホウ素化合物のLewis酸や機能性材料としての側面を考慮すると、ボロン酸のみならず、トリオルガノボランにも対応可能な合成法が望まれる。

2. 研究の目的

本研究では複雑な骨格を持つ有機ホウ素化合物の精密な合成手法を開発することを目的とする。また、合成した手法を用いて従来法では合成困難な誘導体を合成し、革新的な新反応剤・機能性材料の創製を目指す。

3. 研究の方法

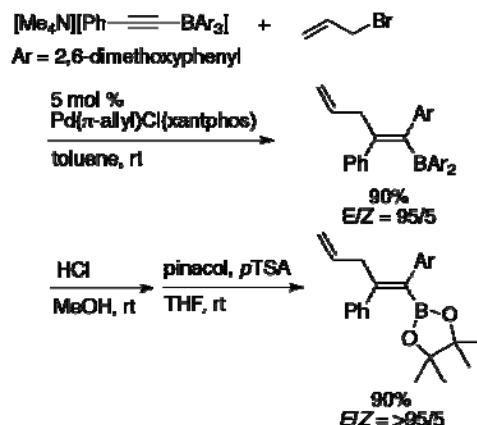
まずはホウ素アート錯体と各種求電子剤との新規反応を探索する。パラジウム錯体を中心に各種金属触媒をスクリーニングする。その後、反応溶媒や温度・添加剤などの効果について検討を行い、ホウ素化合物の合成法として実践的に利用可能なレベルまで磨き上げる（第一段階）。続いて、従来法では合成困難であった新規ホウ素化合物の合成検討を行う（第二段階）。これにより、第一段階で開発した反応の合成化学的有用性を示すとともに、その課題も浮き彫りにし、新規反応開発にフィードバックする。また、得られた新規化合物を各種基準物質と比較検討することにより、他の化合物にはない個性・特徴を明確に示す（第三段階）。この一連のプロセスを経ることにより、有機合成化学の進展に寄与すると同時に、従来物質とは異なる次世代の反応剤・機能性材料の探索を行う計画である。

4. 研究成果

(1) アルキニル（トリアリール）ボラートのアリル化反応

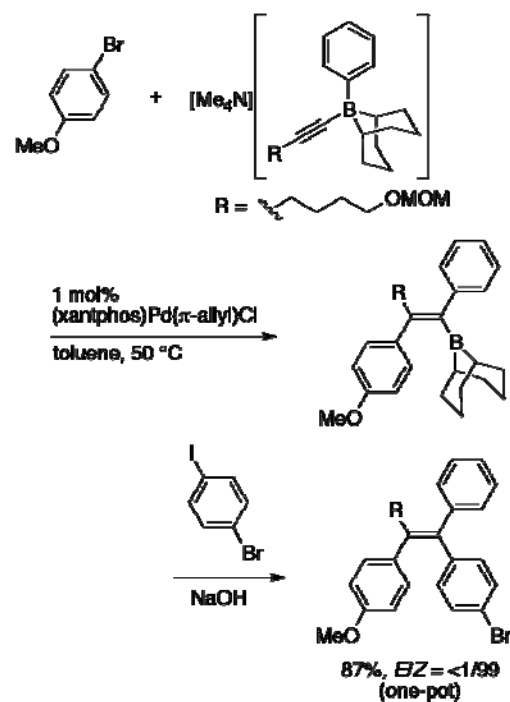
アルキニルアルキニル（トリアルキル）ボラートはアルキルハライドとアルキンβ位で反応し、ホウ素上のアルキル基が1,2-転位することで三置換アルケニルボランを与えることが知られている。しかし、ホウ素上にアリール基を有するアルキニル（トリアリール）ボラートは反応性が低く、アルキルハライドとは全く反応しなかった。本研究ではPd/XANTPHOS錯体を触媒として用いることでアルキニル（トリアリール）ボラートと臭化アリルの反応が進行することを見いだした。ホウ素上が嵩高い2,6-ジメトキシフェニル基の場合、E体選択的にアルケニルボランが得られた。また、得られたアルケニルボランに希塩酸を作用させると、ホウ素上の2,6-

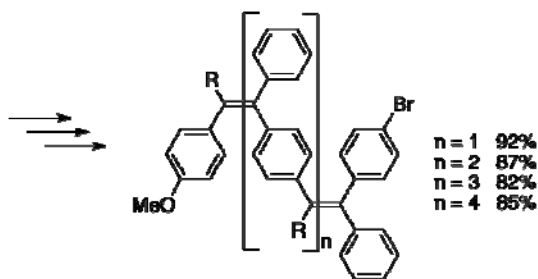
ジメトキシフェニル基はアルケニル基に優先して加水分解し、その立体を保持したまま三置換アルケニルボロン酸を得ることができた。



(2) 四置換ビニレン部位を有するオリゴ（アリーレンビニレン）の精密迅速合成

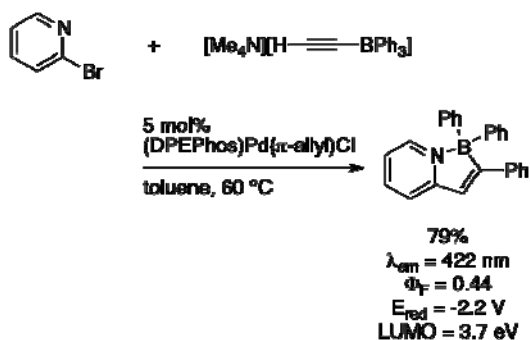
オリゴ（アリーレンビニレン）は最も汎用されてきた有機電子材料の一つである。これまでに様々な誘導体が合成されてきたが、従来の合成手法では四置換ビニレンユニットを有する誘導体を立体選択的に合成することは困難であった。我々はパラジウム触媒を用いて、アルキニルボラートとブロモヨードベンゼンを順次カップリングすることでこれらを精密に合成する手法を開発した。この手法は完全な立体選択性で進行し、また、活性化や脱保護を必要とせずに炭素-炭素結合を高い収率で順次形成することができる。極めて効率的な炭素鎖伸張法である。





(3) 含窒素芳香族化合物-ボラン錯体の合成

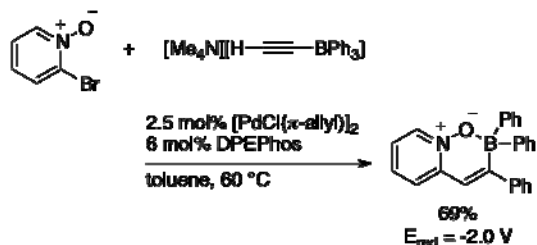
含窒素芳香族化合物の窒素原子がホウ素に配位した化合物群は高い電子受容性と発光性を示すことが報告されており、新しい n 型半導体として期待されている化合物群である。しかし、その合成法は極めて限られており、多様な誘導体を簡便に合成する手法の開発が望まれていた。本研究では含窒素芳香族のハロゲン化合物とアルキニルボラートの反応によってこれらを合成する手法を開発した。この反応ではピリジンのみならず、ピラジンやピリミジン、イミダゾールなどのホウ素錯体を合成することができた。得られた化合物はいずれも高い電子受容性と強い蛍光を示した。また、高い電子受容性を反映して還元に対して安定であり、可逆的な還元サイクルを示した。これを発光材料として用い、青色発光の有機無機ハイブリッドLED(HOILED)を作製したところ、発光が確認され、初めての青色発光 HOILED を実現することができた。



(4) ピリジン-*N*-オキシド-ボラン錯体の合成

前述のように含窒素芳香族化合物のボラン錯体は、高い電子受容性と発光性を示す興味深い化合物群である。一方、ピリジンの酸化体であるピリジン-*N*-オキシドはその酸素原子でボランに配位し、錯体を作ることが知られている。しかし、これらの合成法はほとんど知られておらず、その物性を解明し、材料として応用するためには新しい合成法が開発が必要であった。本研究では2-ブロモピリジン-*N*-オキシドとアルキニルボラートの反応によりこれらを合成する手法を開発した。得られたピリジン-*N*-オキシド-ボラン

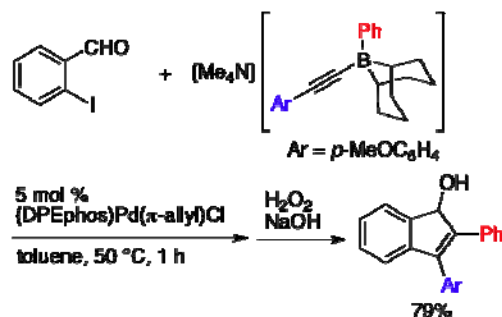
錯体とピリジン-ボラン錯体の物性を比較したところ、ピリジン-*N*-オキシド-ボラン錯体のほうがより正の還元電位を示した。すなわち、ピリジン-ボラン錯体よりも高い電子受容性を示すことが明らかとなった。また、還元サイクルを繰り返したところ、可逆的な還元波が得られた。これらは n 型半導体としての応用が期待される。

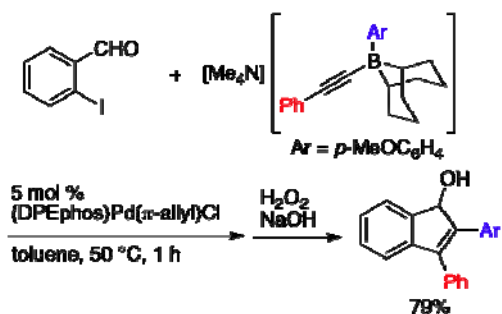


(5) インデンの精密合成

インデン骨格は天然物や医薬品、有機電子材料に見られる重要な骨格である。遷移金属触媒を用いた *o*-ハロベンゾイル化合物や *o*-ボリルベンゾイル化合物とアルキンを用いた環化付加反応はこの骨格の有用な合成法の一つであるが、立体的・電子的に類似した置換基を有するアルキンを位置選択的に導入することは困難であった。我々は *o*-ハロベンゾイル化合物とアルキニルボラートとの反応で様々な置換基を有するインデンを位置選択的に合成する手法を開発した。

5 mol%の $\text{Pd}(\pi\text{-allyl})\text{Cl}(\text{xantphos})$ 存在下、2-ヨードアセトフェノンに(4-メトキシフェニルエチニル)(フェニル)-9-BBN を作用させたところ、3-(4-メトキシフェニル)-1-メチル-2-フェニルインデン-1-オールが 91%の収率で得られた。一方、ボラートとして構造異性体である(4-メトキシフェニル)(フェニルエチニル)-9-BBN を作用させたところ、2-(4-メトキシフェニル)-1-メチル-3-フェニルインデン-1-オールが 91%の収率で得られ、用いるボラートによって位置異性体を完全に作り分けることができた。本反応は 2,3-ジアリール置換体のみならず、2,3-ジアルキル置換体合成へも適用でき、様々なインデン誘導体の選択的合成法として有用である。





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)

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① Naoki Ishida, Wataru Ikemoto, Mizuna Narumi, Masahiro Murakami, Synthesis of Pyridine-N-oxide-Borane Intramolecular Complexes by Palladium-Catalyzed Reaction of 2-Bromopyridine-N-oxides with Alkynyltriarylborates, *Org. Lett.*, 査読有、13, 2011, 3008-3011 (10.1021/ol2008439)
- ② Naoki Ishida, Yasuhiro Shimamoto, Masahiro Murakami, Iterative Approach to Oligo(arylenevinylene)s Containing Tetrasubstituted Vinylene Units, *Org. Lett.*, 査読有、12, 2010, 3179-3181 (10.1021/ol1011136)
- ③ Naoki Ishida, Tatsuo Shinmoto, Shota Sawano, Tomoya Miura, Masahiro Murakami, Palladium-Catalyzed Allylation Reaction of Alkynylborates, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 査読有、83, 2010, 1380-1385 (10.1246/bcsj.20100189)

[学会発表] (計 2 件)

- ① 石田直樹、池元亘、鳴海瑞菜、村上正浩、パラジウム触媒を用いたアルキニルボレートと 2-ブロモピリジン-N-オキシドの反応によるピリジン-N-オキシド-ボラン錯体の合成、第 58 回有機金属化学討論会、2011.9.9. 名古屋大学(名古屋市)
- ② Naoki Ishida, Palladium-catalyzed reaction of Alkynyl(aryl)borates with aryl halides, Pacificchem 2010(2010 環太平洋国際化学会議), 2010.12.19 ハワイ (ホノルル)

6. 研究組織

(1)研究代表者 石田 直樹
(Naoki Ishida)

京都大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：70512755