

令和3年度

博士論文

含ホウ素共役分子を利用した発光材料の開発

茨城大学大学院 理工学研究科 量子線科学専攻

永田 正和

目次

第1章 序論	1
1-1 有機 EL に利用される発光材料	2
1-2 含ホウ素共役分子を利用した TADF 材料	8
1-3 ジベンゾヘテラボリン	10
1-4 ラダー型ヘテラボリン	12
1-5 本研究の目的	14
1-6 本論文の構成	15
1-7 参考文献	16
第2章 ラダー型ヘテラボリンと多重共鳴効果を複合化した狭帯発光性青色 TADF 材料の開発	17
2-1 序論	18
2-2 BSBS-N1 の合成	21
2-3 単結晶 X 線構造解析	23
2-4 光物性評価	24
2-5 デバイス評価	30
2-6 総括	32
2-7 実験項	33
2-8 参考文献	40
第3章 短工程・汎用的な共役拡張ヘテラボリンの合成法の開発	41
3-1 序論	42
3-2 カルバゾールが縮環したアザボリンの合成	46
3-3 単結晶 X 線構造解析	50
3-4 紫外可視吸収および蛍光スペクトル	52
3-5 サイクリックボルタメトリー測定	55
3-6 TD-DFT 計算	57
3-7 総括	59
3-8 実験項	60
3-9 参考文献	72

第4章 総括	73
論文リスト	75
謝辞	76

第 1 章

序論

1-1 有機 EL に利用される発光材料

有機エレクトロルミネッセンス(EL)とは、有機物に電気を流すと自ら発光する現象のことである。有機 EL 素子は、低消費電力、高輝度、軽量、広い視野角、フレキシブルといった観点から次世代ディスプレイや照明への展開が期待されている^[1]。

有機 EL 素子の構造を **Figure 1-1** に示す。有機 EL 素子は、陽極と陰極の間に正孔輸送層、発光層、電子輸送層を積層した構造であり、素子全体は 100~200 nm の膜厚である。素子に電圧を印加すると、陰極側から電子、陽極側から正孔が注入され、有機発光体を含む発光層内で電子と正孔が再結合し励起が形成される。生成した励起子が基底状態に戻る過程において光が放出される。

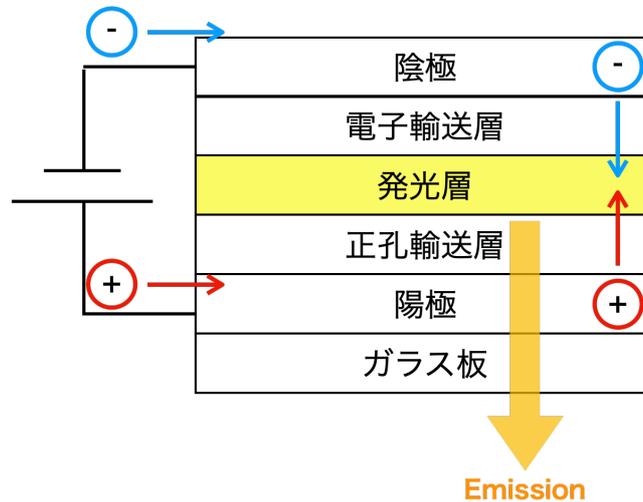


Figure 1-1. 有機 EL 素子の構造

現在、実用化されている有機 EL 素子の発光材料は発光の駆動原理の違いによって蛍光材料とリン光材料に分けられる(Figure 1-2)^[1]。

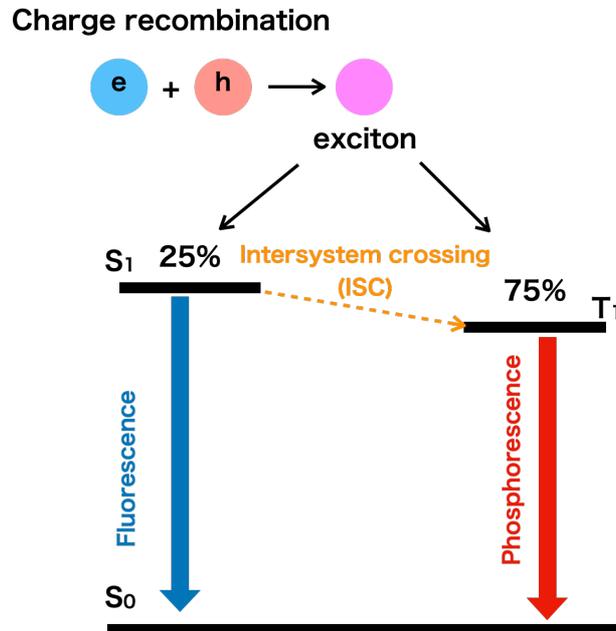


Figure 1-2. 蛍光・リン光の駆動原理

有機 EL 素子の発光層内では、電界励起により生じた励起子がスピン統計則に従って一重項(S₁)励起子が 25%と三重項(T₁)励起子が 75%の比率で生成する。第一世代の蛍光材料は、S₁ 励起子を発光に利用した材料である(Figure 1-3)。蛍光材料の利点は、光の三原色である赤色、緑色、青色の発光材料が揃っていることと、材料としての耐久性が高いこと、および安価な普遍元素のみで材料を構成可能なことが挙げられる。しかし、内部量子効率が最大で 25%に制限されるため、EL の発光効率が低いことが課題である。

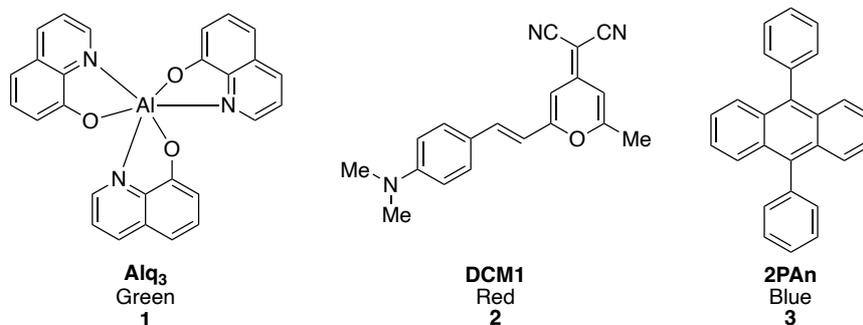


Figure 1-3. 第一世代の有機 EL の発光材料の例

第二世代の発光材料として、 T_1 励起子を発光に利用するリン光材料が実用化されている (Figure 1-4)。リン光材料は、電界励起で生成した 75% 分の T_1 励起子に加え、 S_1 から T_1 への項間交差 (intersystem crossing; ISC) により S_1 励起子を T_1 励起子に変換できるため、理論上 100% の内部量子効率を達成できる。しかし、効率的な項間交差には S_1 - T_1 間のスピン軌道相互作用を増大させる必要があり、イリジウムや白金などの重原子効果を利用する必要がある。そのため、イリジウムや白金の希少性によるデバイスの高価格化や資源面が課題となっている。特に、実用的な発光寿命や発光効率をもつ青色のリン光発光材料の開発が難しく、赤色と緑色はリン光材料、青色は発光効率が低い蛍光材料が利用されているのが現状である。そのため、レアメタルフリーで高効率発光が可能な EL 材料の開発が求められている。

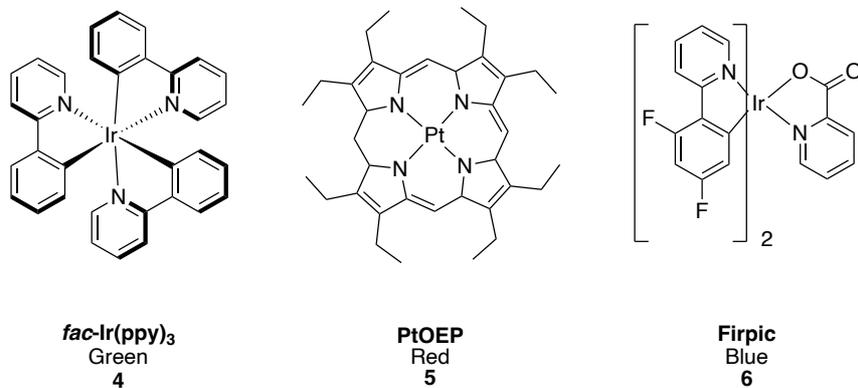
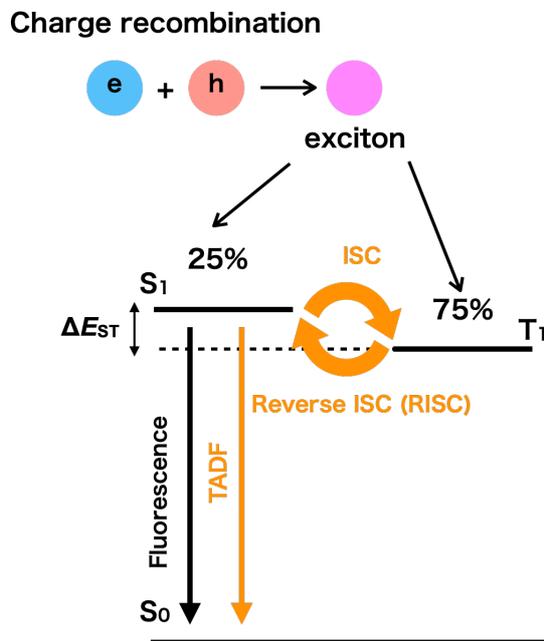


Figure 1-4. 第二世代の有機 EL の発光材料の例

蛍光材料、リン光材料に次ぐ第三世代の発光材料として熱活性化遅延蛍光(Thermally Activated Delayed Fluorescence; TADF)材料が開発されている。



TADF 材料は、 S_1 - T_1 間のエネルギー差(ΔE_{ST})を室温程度のエネルギー差に小さくすることで、通常は禁制遷移である T_1 から S_1 への逆項間交差により T_1 励起子を S_1 励起子に変換し、 S_1 から S_0 への発光(遅延蛍光)を得るものである(Figure 1-5)。

効率的な TADF 特性の発現には ΔE_{ST} を小さくするような分子設計が求められる。一般的な有機化合物の場合、 S_1 と T_1 は HOMO から LUMO への一電子励起に対応している。式(1-1, 1-2)に示すように、 ΔE_{ST} は交換積分 J に比例しており、 S_1 および T_1 状態が HOMO-LUMO 間の電子密度の重なりに依存する。発光分子の HOMO と LUMO の電子間の交換相互作用を最小にすることで ΔE_{ST} の縮小が達成可能である。

$$\Delta E_{ST} = E_S - E_T = 2J \quad (1-1)$$

$$J = \iint \phi_{HOMO}(\mathbf{r}_1)\phi_{LUMO}(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_2-r_1} \phi_{HOMO}(\mathbf{r}_2)\phi_{LUMO}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (1-2)$$

2012年に安達らは、電子供与基と電子受容性基をねじれた構造を持つ**4CzIPN (Figure1-6)**を開発した^[2]。この分子では、空間的に HOMO と LUMO の軌道が分離することで ΔE_{ST} が縮小しており、TADF 特性が効果的に発現し有機 EL 素子へ応用されている。TADF 材料はレアメタルフリーで高効率発光が実現可能であることから、様々な研究グループで研究開発が行われている。

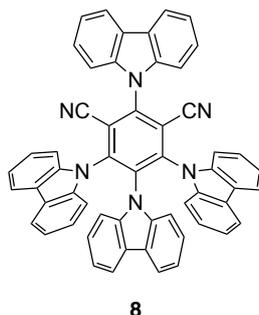


Figure 1-6. 4CzIPN の構造

しかし現状の TADF 材料には以下の課題があり、実用化の障壁となっている。

1. 高電流密度領域での EL 効率の低下^[3]

TADF の逆交換交差過程 (reverse intersystem crossing; RISC) はスピン禁制である T_1 から S_1 へのアップコンバージョン過程を含んでおり、ここが律速となる。したがって、 $10^1 \sim 10^4 \mu\text{s}$ 以上の比較的寿命が長い励起状態が形成されるため、三重項-三重項消滅 (TTA) などの励起子の無輻射失活過程が起きやすくなり、高輝度・高電流駆動時の EL 効率低下(ロールオフ)や、材料の劣化の原因となる。

2. 発光のブロード化^[4]

TADF 発光体の発光スペクトルの半値全幅(full width at half maximum; FWHM)は通常 80~100 nm と、ブロードな発光である。これは、 ΔE_{ST} を縮小するために D-A 型の分子設計としているため、励起状態での構造緩和が大きくなるためである(**Figure 1-7**)。有機 EL ディスプレイではカラーフィルターを用いて色純度を高めるため、ブロードな発光の場合、取り除かれる発光領域が多くなるため、発光体の発光効率が良くても実用的な EL 素子を組んだ際のトータルの発光効率の低下につながる。

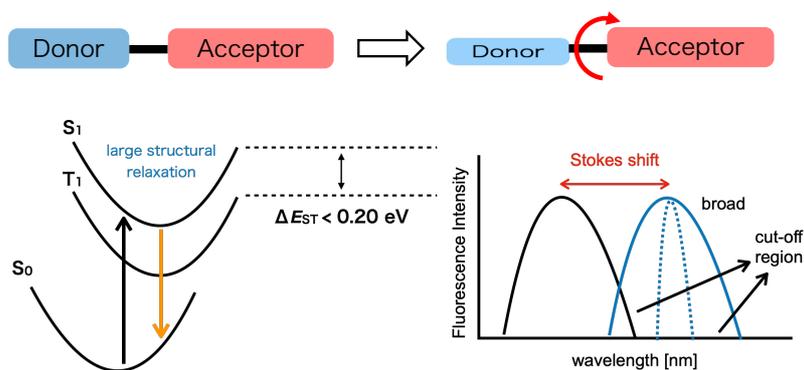


Figure 1-7. D-A 型構造を利用した HOMO と LUMO の分離

1-2 含ホウ素共役分子を利用した TADF 材料

優れた発光特性を有する π 共役化合物の開発は、有機エレクトロニクス分野の発展において重要である。近年、 π 共役骨格に典型元素を導入することで、分子の電子構造を修飾し、ユニークな機能を付与することが可能である。中でも、空の 2p 軌道を有するホウ素を導入した含ホウ素共役分子は、ホウ素に起因した優れた発光特性を有するため有機 EL 材料への応用が期待される。含ホウ素共役分子におけるホウ素の特徴を **Figure 1-8** に示す^[5]。

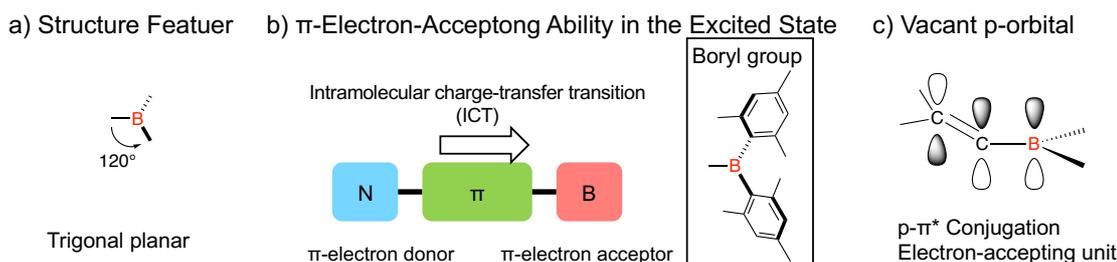


Figure 1-8. 含ホウ素共役化合物におけるホウ素の特性^[5]

ホウ素は三配位三方平面構造をとるため、含ホウ素共役分子は剛直かつ平面な構造を与え、非輻射失活が抑制され、発光量子収率の向上が期待できる(**Figure 1-8, a**)。また、三価のホウ素部位は励起状態において電子受容基として働くことが可能である(**Figure 1-8, b**)。例えば、 π 共役系において電子ドナー性置換基とボリル基を組み合わせると、分子内電荷移動遷移に伴い、大きなストークスシフトを伴う蛍光特性が発現する。梶らは、三配位ホウ素置換基を電子アクセプターユニットとして利用した D-A 型分子(**Figure 1-9**)を開発し、このものを発光体とした有機 EL 素子において、最大外部量子効率 21.6% のスカイブルー発光を実現している^[6]。

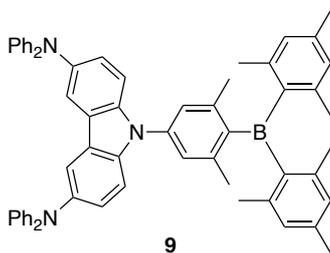


Figure 1-9. トリアリールボランを利用した TADF 発光体

また、ホウ素を π 共役骨格に固定化することでホウ素の空の 2p 軌道と π 共役骨格との軌道間相互作用(p- π^* 共役、**Figure 1-8, c**)により LUMO 準位が大きく低下し、発光特性のさらなる向上が期待できる^[7]。例えば、ベンゼン、9,10-ジヒドロ-9,10-ジボラアントラセンおよびアントラセンの HOMO-LUMO エネルギーの理論計算(**Figure 1-10**)によると、HOMO 準位はベンゼンとほとんど変わらないが、LUMO 準位はベンゼンやアントラセンよりも大きく低下することがわかる。また、HOMO-LUMO エネルギーギャップはアントラセンとほぼ同じであることがわかる。

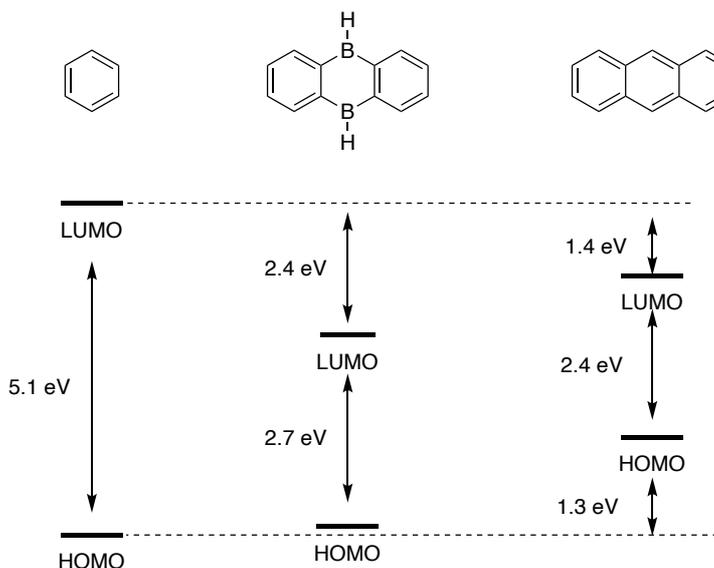


Figure1-10. ベンゼン、9,10-ジヒドロ-9,10-ジボラアントラセン、アントラセンの HOMO と LUMO の準位^[7]。

Lin、Liu、Cheng らは 9,10-ジヒドロ-9,10-ジボラアントラセンをアクセプター部位とした D-A-D 型の TADF 分子(**Figure 1-11**)を開発し、このものを発光体とした有機 EL 素子が 37.8% の高い外部量子効率と高輝度領域でのロールオフの抑制を達成している^[8]。

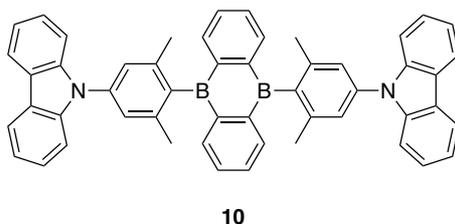
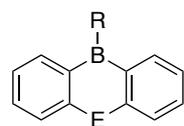


Figure 1-11. 9,10-ジヒドロ-9,10-ジボラアントラセンを利用した TADF 発光体

1-3 ジベンゾヘテラボリン

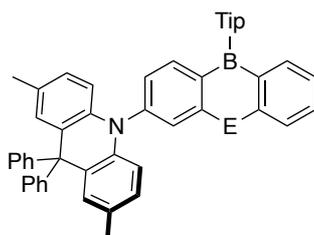
ホウ素と他の典型元素を組み合わせることで、異種典型元素間での軌道間相互作用により多彩な物性・反応性の創製が可能となる。中でも 9,10-ジヒドロアントラセンの 9,10 位炭素元素をホウ素と他の典型元素で置換したジベンゾヘテラボリン (Figure 1-12) は、ホウ素と電子ドナー性元素である酸素、窒素、硫黄を組み合わせることにより、効率的に HOMO-LUMO エネルギーギャップが縮小し、優れた発光特性の発現が可能である。



R = Ph, Mes, Tip etc
E = NR, O, P, S etc

Figure 1-12. ジベンゾヘテラボリン

例えば、安田らは、ジベンゾヘテラボリンを基盤とした D-A 型の TADF 発光体について、架橋原子が与える EL 性能の影響を明らかにしている (Figure 1-13)^[9]。特に架橋原子を硫黄にしたジベンゾチアボリン **13** は、硫黄の内部重原子効果により S_1 - T_2 間でのスピン軌道相互作用が増大することで逆項間交差が加速され、ジベンゾオキサボリン **11** やジベンゾアザボリン **12** と比較して高輝度領域でロールオフが抑制することを明らかにしている。



11 (E = O) $\langle S_1 | \hat{H}_{SOC} | T_2 \rangle = 0.41 \text{ cm}^{-1}$
12 (E = NPh) $\langle S_1 | \hat{H}_{SOC} | T_2 \rangle = 0.38 \text{ cm}^{-1}$
13 (E = S) $\langle S_1 | \hat{H}_{SOC} | T_2 \rangle = 4.67 \text{ cm}^{-1}$

Figure 1-13 ジベンゾヘテラボリンを基盤とした TADF 発光体

2016年に畠山らは、多重共鳴効果(multiple resonance effect; MR)を利用した新たな TADF 分子の設計概念を報告した(Figure 1-14)^[10]。

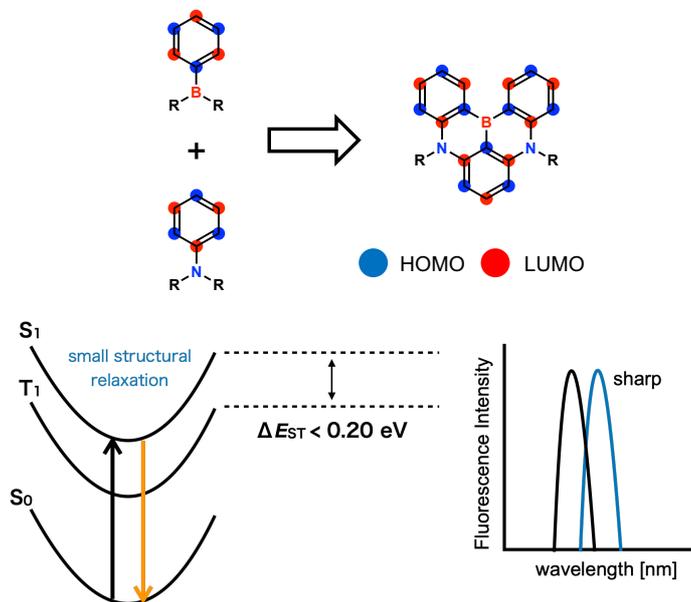
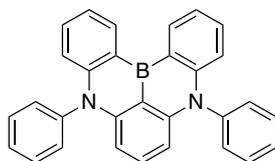


Figure 1-14. 多重共鳴効果を利用した HOMO と LUMO の分離

ホウ素と窒素を発光分子の適切な位置に導入することで、HOMO 軌道と LUMO 軌道が同一分子の異なる炭素上に局在化し TADF 特性が発現する。また、剛直な分子構造になることで、励起状態での構造緩和が抑制され狭帯域発光が実現可能である。実際に、畠山らが開発した DABNA-1 (Figure 1-15)を青色 TADF 発光体として作成した有機 EL 素子は、狭帯域発光(FWHM = 28 nm)を示す。



14

Figure 1-15. DABNA-1 の構造

1-4 ラダー型ヘテラボリン

複数のヘテラボリンユニットを剛直なアセン骨格に導入したラダー型ヘテラボリンは、 π 共役系の拡張による HOMO-LUMO エネルギーギャップの縮小や剛直な分子構造に起因した発光特性向上が可能である。川島らはペンタセン、ヘプタセン型のヘテラボリン類を報告している(Figure 1-16)^[11]。ホウ素と典型元素をメタ位に連結した **15** および **16** とその異性体である **17** と **18** を比較すると、パラ位で連結した **17** と **18** がそれぞれメタ異性体よりも HOMO-LUMO エネルギーギャップが効率的に縮小することを明らかにしている。さらに、ヘテラボリンユニットを増加することで吸収・発光波長の長波長シフトを明らかにしている。

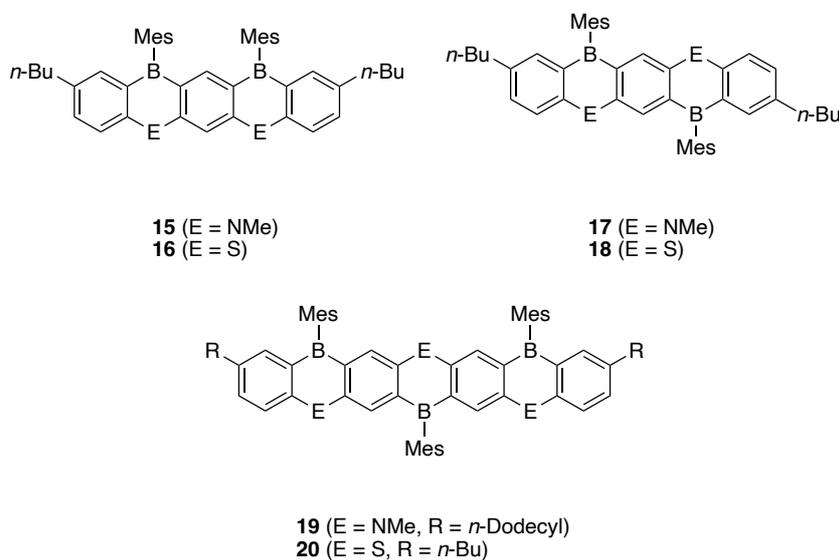


Figure 1-16. ラダー型ヘテラボリン

また、吾郷、安田らはペンタセン型ヘテラポリンにドナー性置換基を導入した TADF 分子を報告している(**Figure 1-17**)^[12]。特に、ラダー型オキサポリンをアクセプターユニットに持つ **21** は、780 ns と短寿命の TADF と高い発光量子収率を持ち、高輝度領域でのロールオフの抑制を達成している。

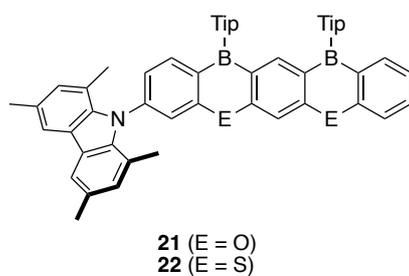
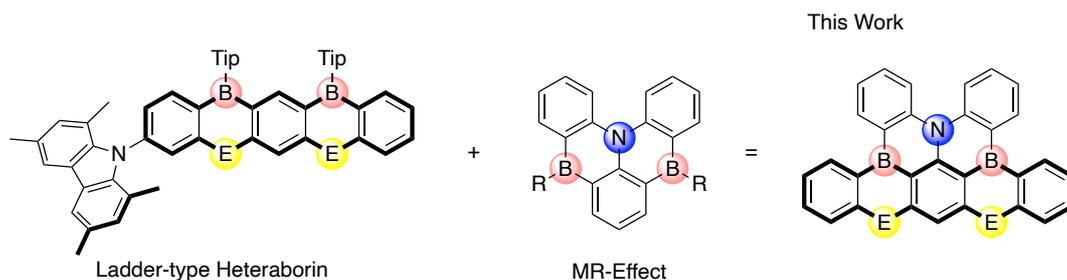


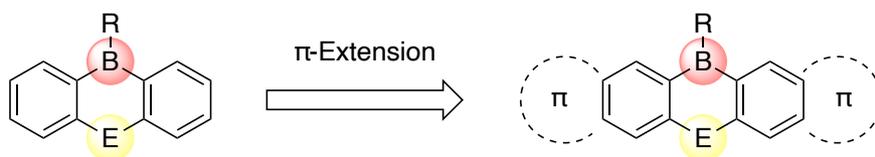
Figure 1-17. ラダー型ヘテラポリンを基盤とした TADF 発光体

1-5 本研究の目的

多重共鳴効果を利用した TADF 材料は、狭帯域発光が可能である一方で、高電流密度領域でのロールオフが大きいことが課題となっている。本研究では、ホウ素と窒素の多重共鳴効果とラダー型ヘテラボリン構造を複合化することで、狭帯域発光と EL 性能の向上を可能とする TADF 材料の開発を行った。



また上述のように、ラダー型ヘテラボリンは優れた発光特性を有することから有機発光材料への応用が期待できる。しかし、高度に共役系が拡張したラダー型ヘテラボリンの合成には、多段階の合成経路や過酷な反応条件を必要とすることが多い。本研究では、短工程・汎用的な共役拡張ヘテラボリンの合成方法を確立し、共役拡張ヘテラボリンの合成とその性質を明らかにする。



1-6 本論文の構成

本論文は全4章で構成されており、各章の構成は以下の通りである。

第1章「序論」では、有機ELに利用されている発光材料および含ホウ素共役分子の特徴と有機ELの発光材料への展開を述べた。また、ヘテラボリンを基盤とする発光材料の特徴についても述べた。

第2章「ラダー型ヘテラボリンと多重共鳴効果を複合化した狭帯発光性青色TADF材料の開発」では、ラダー型チアボリン構造と多重共鳴効果を複合化した発光体の合成と光物性評価、デバイス評価について述べる。

第3章「短工程・汎用的な共役拡張ヘテラボリンの合成法の開発」では、C-H活性化-分子内環化反応を利用したカルバゾールが縮環アザボリンの合成とその光学的性質、電気化学的性質について述べる。

第4章「総括」では、本研究の結果を総括する。

1-7 参考文献

- [1] G. Hong, X. Gan, C. Leonhardt, Z. Zhang, J. Seibert, J. M. Busch, S. Bräse, *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 2005630.
- [2] H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, C. Adachi, *Nature* **2012**, *492*, 234–238.
- [3] X. Cai, X. Li, G. Xie, Z. He, K. Gao, K. Liu, D. Chen, Y. Cao, S. -J. Su, *Chem, Sci.*, **2016**, *7*, 4264-4275.
- [4] J.-M. Teng, Y. -F. Wang, C. -F. Chen, *J. Mater. Chem. C*, **2020**, *8*, 11340-11353.
- [5] W. Atsushi, S. Yamaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2015**, *88*, 1357-1377.
- [6] K. Suzuki, S. Kubo, K. Shizu, T. Fukushima, A. Wakamiya, Y. Murata, C. Adachi, H. Kaji, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 15231-15235.
- [7] E. von Grotthuss, A. John, T. Kaese, M. Wagner, *Asian J. Org. Chem.* **2018**, *7*, 37–53.
- [8] T. L. Wu, M. J. Huang, C. C. Lin, P. Y. Huang, T. Y. Chou, R. W. Chen-Cheng, H. W. Lin, R. S. Liu, C. H. Cheng, *Nat. Photonics* **2018**, *12*, 235-240.
- [9] I. S. Park, K. Matsuo, N. Aizawa, T. Yasuda, *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1802031.
- [10] T. Hatakeyama, K. Shiren, K. Nakajima, S. Nomura, S. Nakatsuka, K. Kinoshita, J. Ni, Y. Ono, T. Ikuta, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 2777-2781.
- [11] T. Agou, J. Kobayashi, T. Kawashima, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8051–8060.
- [12] T. Agou, K. Matsuo, R. Kawano, I. S. Park, T. Hosoya, H. Fukumoto, T. Kubota, Y. Mizuhata, N. Tokitoh, T. Yasuda, *ACS Materials Lett.* **2020**, *2*, 28–34.

第 2 章

ラダー型ヘテラボリンと多重共鳴効果を複合した
狭帯発光性青色 TADF 材料の開発

2-1 序論

多重共鳴型の TADF 材料は一般的に逆項間交差速度定数(k_{RISC})が比較的小さく($10^3 \sim 10^5$ s^{-1} 程度)、高輝度・高電流密度領域でのデバイス駆動時において発光効率の低下(ロールオフ)が課題であり、いかに k_{RISC} を向上させるかが重要な問題となっている。畠山らは多重共鳴系の TADF 材料において、高度に π 共役系を拡張することで ΔE_{ST} が縮小し EL 性能の向上を明らかにしている^[1]。 ν -DABNA は、母体である DABNA-1^[2]と比較すると、 π 共役系の拡張に伴って HOMO および LUMO の分子の異なる原子上への局在化がより顕著になるため、 ΔE_{ST} が縮小し、窒化ガリウム系 LED やカドミウム系量子ドットを超える高い色純度とロールオフの抑制を達成している。

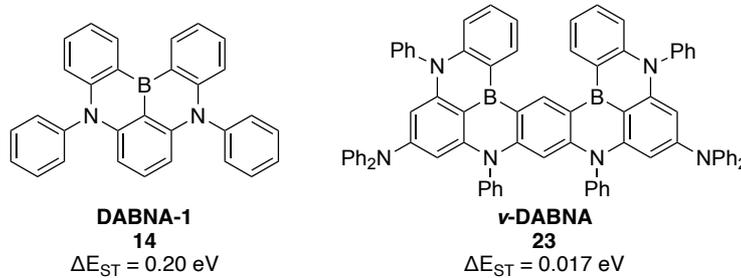


Figure 2-1. DABNA-1 および ν -DABNA の構造

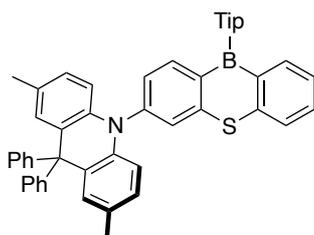
しかし、 k_{RISC} の向上を考慮すると、 ΔE_{ST} の減少だけでは不十分である。 k_{RISC} は式(2-1)の Fermi の黄金律で表される。

$$k_{RISC} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho_{FC} |\langle S_1 | \hat{H}_{SOC} | T_n \rangle|^2 \quad (2-1)$$

$$\rho_{FC} = \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} \exp \left[-\frac{(\Delta E_{ST} + \lambda)^2}{4\lambda k_B T} \right] \quad (2-2)$$

上式に基づくと、 k_{RISC} の向上には、 ΔE_{ST} の減少に加えて T_n と S_1 間のスピン軌道相互作用を増加させる必要がある。しかし、軽元素を利用した TADF 材料はスピン軌道相互作用が一般的に非常に小さいことから、スピン軌道相互作用の増加を考慮した TADF 材料の開発研究はこれまでに行われてこなかった。

安田らは、硫黄原子の内部重原子効果による電子摂動を利用することで、励起状態間でのスピン軌道相互作用が増大することを報告している^[3]。ジベンゾチアボリンを基盤とした TADF 発光体 **13** (**Figure 2-2**)は T₂ と S₁ 間でのスピン軌道相互作用が増大することで、T₂ から S₁ への RISC プロセスが効率的に起こることが明らかになっている。



MPAc-BS

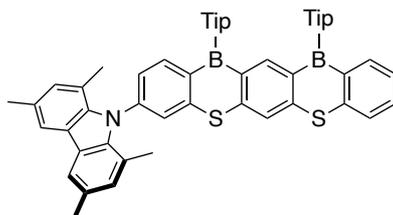
13

$$k_{\text{RISC}} = 3.5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$$

$$\langle S_1 | \hat{H}_{\text{SOC}} | T_2 \rangle = 4.67 \text{ cm}^{-1}$$

Figure 2-2. ジベンゾチアボリンを基盤とした TADF 発光体

また、筆者が所属するグループでは、ラダー型チアボリンを基盤とした TADF 発光体 **22** (**Figure 2-3**)について、硫黄原子の内部重原子効果により k_{RISC} が向上することを見出している^[4]。



MCz-BSBS

22

$$k_{\text{RISC}} = 8.8 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$$

$$\langle S_1 | \hat{H}_{\text{SOC}} | T_2 \rangle = 2.93 \text{ cm}^{-1}$$

Figure 2-3. ラダー型チアボリンを基盤とする TADF 発光体

本研究では、狭帯域発光を可能とする多重共鳴効果と、優れた EL 特性を有するラダー型チアボリンを複合化することで、発光の狭帯域化と EL 効率の向上を同時に実現する TADF 発光体の開発を目指した。分子としては、**Figure 2-4** に示すように 9 環縮環ナノグラフェンの適切な位置にホウ素、窒素、硫黄原子を導入した **BSBS-N1** を設計し、その合成と光学特性の評価およびデバイス評価を行った。

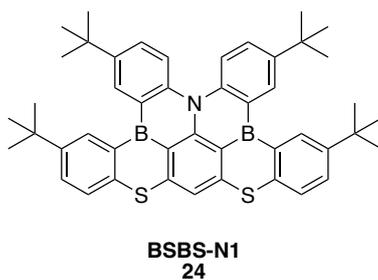
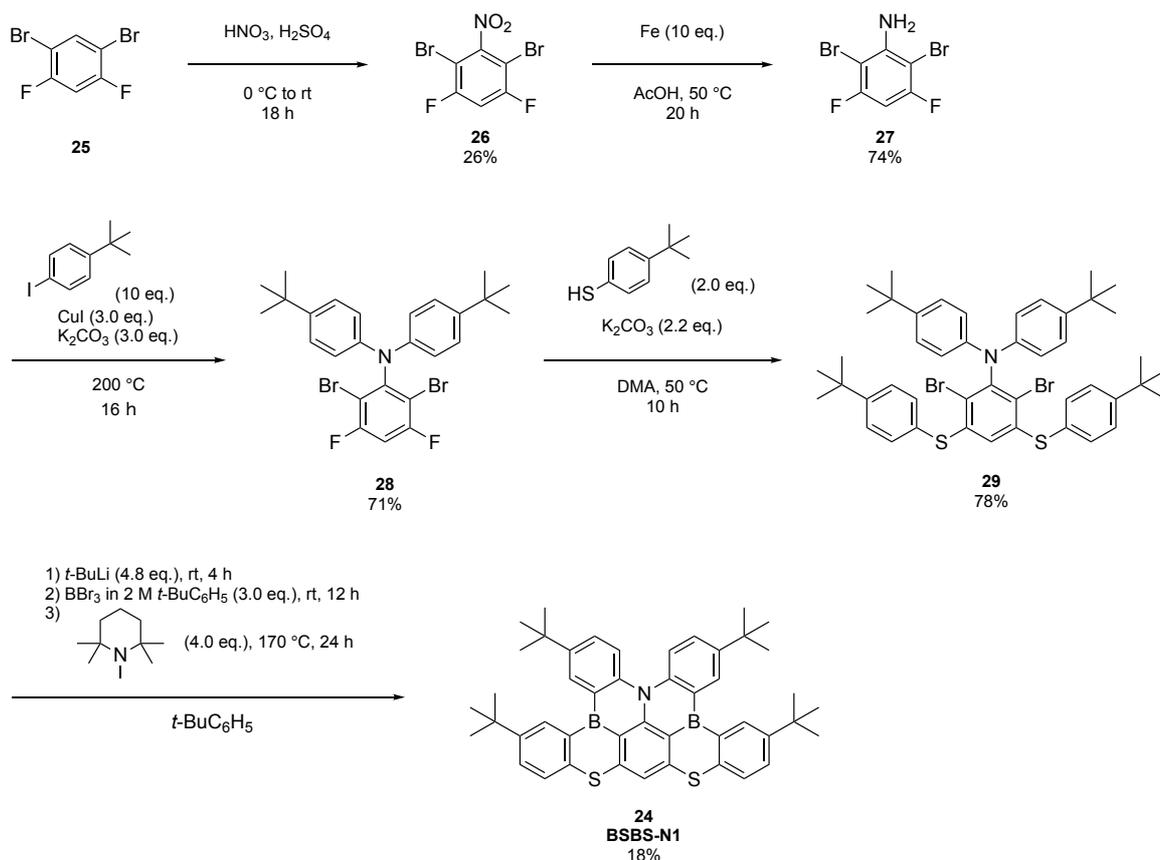


Figure 2-4. BSBS-N1 の構造

2-2 BSBS-N1 の合成

BSBS-N1 は市販原料から 5 段階の反応により合成した(Scheme 2-1)。1,5-ジブromo-2,4-ジフルオロベンゼン **25** に対し、濃硫酸中で発煙硝酸を用いたニトロ化反応を行うことで **26** を収率 26%で得た。次に酢酸溶媒中で鉄粉を用いて **26** のニトロ基の還元反応を行い、アニリン誘導体 **27** を収率 74%で得た。その後、1-*tert*-Butyl-4-iodo benzene を試薬兼溶媒としてヨウ化銅(I)と炭酸カリウム存在化で Ullmann 反応を行い、*N,N*-ジアリール化体 **28** を収率 71%で得た。次に塩基として炭酸カリウムを用いて DMA 溶媒下、50 °Cで **28** と 4-*tert*-butylbenzenethiol との芳香族求核置換反応を行い、前駆体 **29** を収率 78%で得た。最後に、*tert*-butylbenzene 溶媒下、室温で *tert*-BuLi によって **29** の臭素-リチウム交換反応を行ってジリチオ化体を発生させ、三臭化ホウ素を作用させることでボリル化を行った。その後、ボリル化体を単離精製することなく、塩基として 1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジンを加え 170 °Cで 24 時間反応を行い、BSBS-N1 (**24**)を収率 18%で得た。



Scheme 2-1. BSBS-N1 の合成

BSBS-N1 は空気・水に極めて安定であり、シリカゲルカラムクロマトグラフィーでの精製が可能であった。熱重量分析の結果、**BSBS-N1** は窒素雰囲気下での5%重量減少温度が377°Cと高い熱安定性を示した(**Figure 2-5**)。

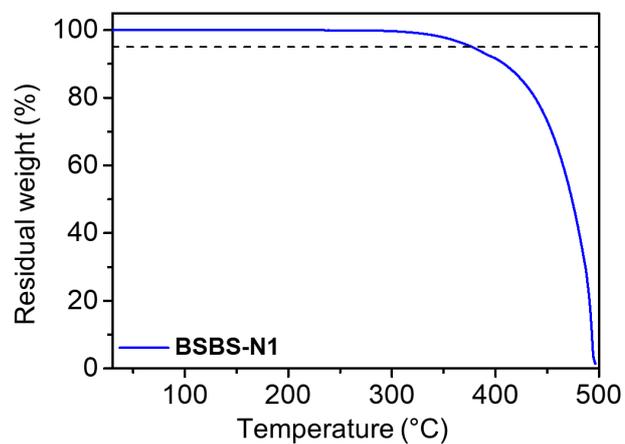


Figure 2-5. BSBS-N1 の TGA 測定

2-3 単結晶 X 線構造解析

BSBS-N1 のクロロホルム溶媒から単結晶を作成し、X 線構造解析によりその構造を明らかにした (Figure 2-6)。BSBS-N1 のホウ素原子は三方平面構造をとり、B-C 結合の長さは 1.51~1.56 Å であることから、単結合であることが示唆された。また、チアボリン骨格は高い平面性を有しており、ベンゼン環 B/D および C/E の面は水素原子間の立体反発により、大きな二面角を持つことを確認した。窒素原子で架橋された 2 つのベンゼン環 D/E の面についても水素原子間の立体反発により、大きな二面角を持つことを確認した。

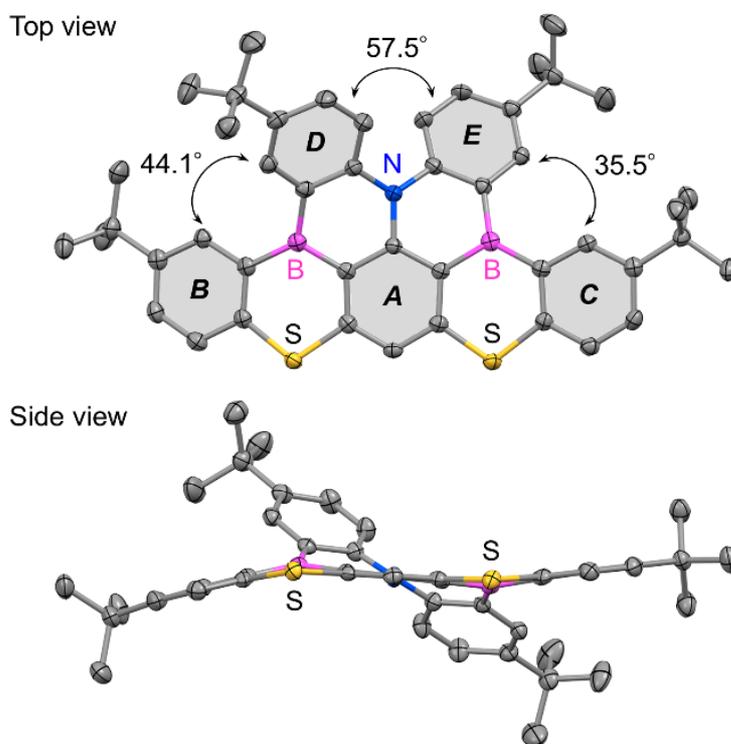


Figure 2-6. BSBS-N1 の結晶構造

2-4 光物性評価

BSBS-N1 のトルエン溶液、BSBS-N1 を 2 wt% ドープした 3,3'-ジ(9H-カルバゾール-9-イル)ビフェニル (mCBP) 薄膜の紫外可視吸収・蛍光スペクトルと蛍光の過渡減衰曲線を Figure 2-7 に示す。また、BSBS-N1 と BBCz-SB^[5] の光物理データを Table 2-1 にまとめた。

蛍光量子収率 (Φ_{PL}) と即時蛍光の量子収率 (Φ_p) および遅延蛍光の量子収率 (Φ_d) は絶対法により決定した。即時蛍光寿命 (τ_p) と遅延蛍光寿命 (τ_d) は、BSBS-N1 のトルエン溶液もしくは薄膜に 280 nm の励起光 (パルス幅を 100 ps、繰り返しレートを 20 kHz) を照射し、発光の減衰時間を測定した。放射速度定数 (k_r)、項間交差速度定数 (k_{ISC})、逆項間交差速度定数 (k_{RISC}) は、実測値を用いて以下の式により算出した。

$$k_r = \frac{\phi_p}{\tau_p} \quad (2-3)$$

$$k_{ISC} = \frac{(1-\phi_p)}{\tau_p} \quad (2-4)$$

$$k_{RISC} = \frac{\phi_d}{k_{ISC} \cdot \tau_p \cdot \tau_d \cdot \phi_p} \quad (2-5)$$

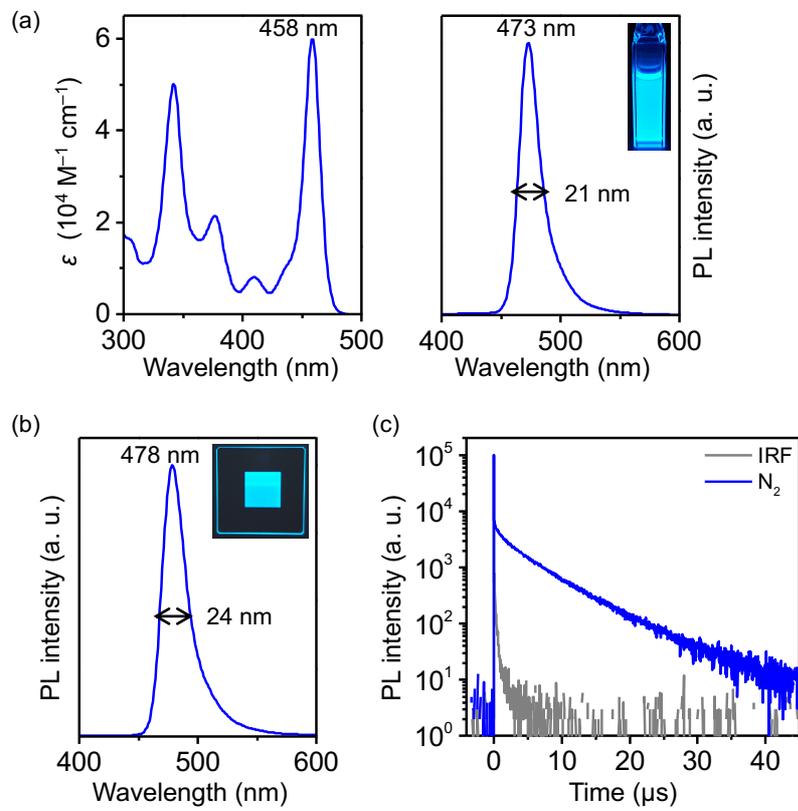


Figure 2-7. a) BSBS-N1 のトルエン溶液 (10^{-5} M)の紫外可視吸収 (左) および蛍光スペクトル (右) b) BSBS-N1 の mCBP 薄膜 (2 wt% Doped) の蛍光スペクトル c) 薄膜の発光の過渡減衰曲線

Table 2-1. BSBS-N1 と BBCz-SB の光物理データ

State	$\lambda_{\text{PL}}^{[c]}$ [nm]	FWHM ^[d] [nm/eV]	$\Phi_{\text{PL}}^{[e]}$ [%]	$\Phi_{\text{p}}^{[f]}$ [%]	$\Phi_{\text{d}}^{[f]}$ [%]	$\tau_{\text{p}}^{[g]}$ [ns]	$\tau_{\text{d}}^{[g]}$ [μs]	k_{r} [s ⁻¹]	k_{ISC} [s ⁻¹]	k_{RISC} [s ⁻¹]	ΔE_{ST} [eV]
Emitter : BSBS-N1											
Sol ^[a]	473	21/0.12	59	4	55	1.1	9.7	3.4×10^7	8.8×10^8	1.5×10^6	0.13
Film ^[b]	478	24/0.13	89	8	81	0.9	5.6	9.0×10^7	10×10^8	1.9×10^6	0.14
Emitter : BBCz-SB											
Sol ^[a]	489	23/0.13	98	65	33	4.7	102	14×10^7	7.4×10^7	1.4×10^4	0.15
Film ^[b]	490	25/0.13	98	76	22	3.7	43	20×10^7	6.5×10^7	2.0×10^4	-

[a] Measured in an oxygen-free toluene solution (10^{-5} M) at 300 K. [b] Measured as 2 wt%-doped thin films in a mCBP host matrix at 300 K under N₂ atmosphere. [c] PL emission maximum. [d] Full width at half maximum of the PL spectrum given in wavelength and energy. [e] Absolute PL quantum yield evaluated using an integration sphere. [f] Fractional quantum yields for prompt fluorescence (Φ_{p}) and delayed fluorescence. fluorescence (Φ_{p}) and delayed fluorescence (Φ_{d}); $\Phi_{\text{p}} + \Phi_{\text{d}} = \Phi_{\text{PL}}$. [g] Emission lifetime of prompt fluorescence (τ_{p}) and delayed fluorescence (τ_{d})

トルエン溶液中において、**BSBS-N1** は 458 nm に HOMO-LUMO 遷移による強くシャープな吸収を示した(**Figure 2-7, a**)。蛍光スペクトルでは、473 nm にピークを示し、FWHM が 21 nm の狭帯域発光を示した(**Figure 2-7, a**)。ラダー型チアボリンを用いた D-A 型の TADF 材料 **MCz-BSBS (22)** は、トルエン溶液中で 465nm にピークを持ち同等の発光を示すが、ストークスシフトは 81 nm, FWHM が 68nm と非常に大きな値であった^[4]。**BSBS-N1** は剛直な分子構造に起因して励起状態(S₁)での構造緩和が小さいことが示唆される。薄膜での **BSBS-N1** の蛍光スペクトルは溶液中の蛍光スペクトルと同様にスカイブルー領域に狭帯域発光を示し、蛍光量子収率は 89%と高い値であった(**Figure 2-7, b**)。薄膜の蛍光およびリン光スペクトル測定により、S₁ と T₁ エネルギー準位はそれぞれ 2.59 と 2.45 eV であり ΔE_{ST} は 0.14 eV となった。この ΔE_{ST} の値は室温程度の熱エネルギーにより逆項間交差を引き起こすのに十分な大きさである。

BSBS-N1 の TADF 特性を明らかにするために時間分解発光の測定を行った(**Figure 2-7, c**)。 **BSBS-N1** の薄膜では、300 K で短寿命の即時蛍光成分と長寿命の遅延蛍光成分が観測され、それぞれの寿命は 0.9 ns と 5.6 μ s、即時蛍光と遅延蛍光の量子収率は、それぞれ 8% と 81%であった。また、ホウ素、窒素、硫黄原子による多重共鳴効果により、放射速度定数(k_r)は $9.0 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ であり、畠山らが報告した **DABNA-1** ($k_r = 9.6 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$)^[2]などの他の多重共鳴型の TADF 材料と同等の高い値を示した。 **BSBS-N1** の項間交差速度は、蛍光輻射速度の 10 倍以上 ($k_{\text{ISC}} = 10 \times 10^8 \gg k_r = 9.0 \times 10^7$)大きく、 S_1 励起子が基底状態(S_0)に蛍光輻射する前に T_1 励起子への ISC が起こるため、**BBCz-SB** ($k_{\text{ISC}} = 6.5 \times 10^7 > k_r = 20 \times 10^7$)と比較すると τ_p が短くなったと考えられる。一方で **BSBS-N1** は **BBCz-SB** と比較して逆項間交差が高速化しており、 T_1 励起子が S_1 励起子に速く変換しているため τ_d が短くなっている。一方で、**BSBS-N1** ($k_r = 9.0 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$)は、**BBCz-SB** ($k_r = 20 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$)に比べて S_1 励起子が S_0 に蛍光輻射する過程が遅いため、蛍光量子収率が **BBCz-SB** よりも低くなったと考えられる。

さらに、**BSBS-N1** は $1.9 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ と非常に高い逆項間交差速度定数(k_{RISC})を持つことがわかった。一般的な MR-TADF 材料の k_{RISC} は $10^3 \sim 10^5 \text{ s}^{-1}$ 程度であり、既報の多重共鳴型 TADF 材料の中でトップの値を持つ **v-DABNA** ($k_{\text{RISC}} = 2.0 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$)^[1]よりもさらに大きな値であることが明らかとなった。これは、逆項間交差を支配する異なるスピン多重度をもつ励起状態間でのスピン軌道相互作用が増加していることが示唆される。

励起三重項状態と励起一重項状態の間でのスピントリップを伴った RISC 過程の解明を行うため、TD-DFT 計算に基づく自然遷移軌道(natural transition orbital; NTO)の解析を行った (Figure 2-8)。安田らが報告したスカイブルー発光体である **BBCz-SB** に対しても同様の NTO 計算を行い、硫黄原子の内部重原子効果の寄与を考察した(Figure 2-9)^[5]。

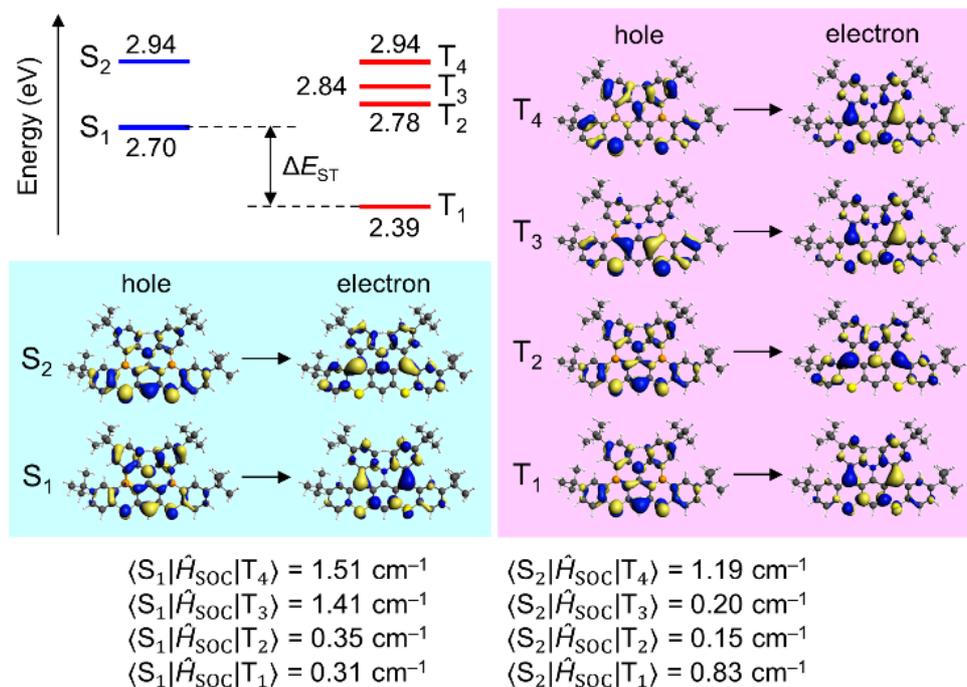


Figure 2-8. BSBS-N1 の励起一重項状態 (S_n)と励起三重項状態 (T_m)のエネルギー準位と自然遷移軌道(NTO) (B3LYP/DZP)

BSBS-N1 では、 S_1 状態とその上の S_2 状態では、最高占有自然遷移軌道(highest occupied natural transition orbitals, HONTOs)の波動関数は隣接するベンゼン環の窒素原子と硫黄原子、およびそのオルト位とパラ位に分布し、最低非占有自然軌道(lowest unoccupied natural transition orbitals, LUNTOs)の波動関数は主に2つのホウ素原子とそのメタ位に分布することがわかった。さらに、 S_2 状態の下に4つの励起三重項($T_1 - T_4$)状態が見いだされ、そのうちの NTO は全体として類似の局所励起状態を示しているが、空間的な占有率はやや異なっていると考えられる。

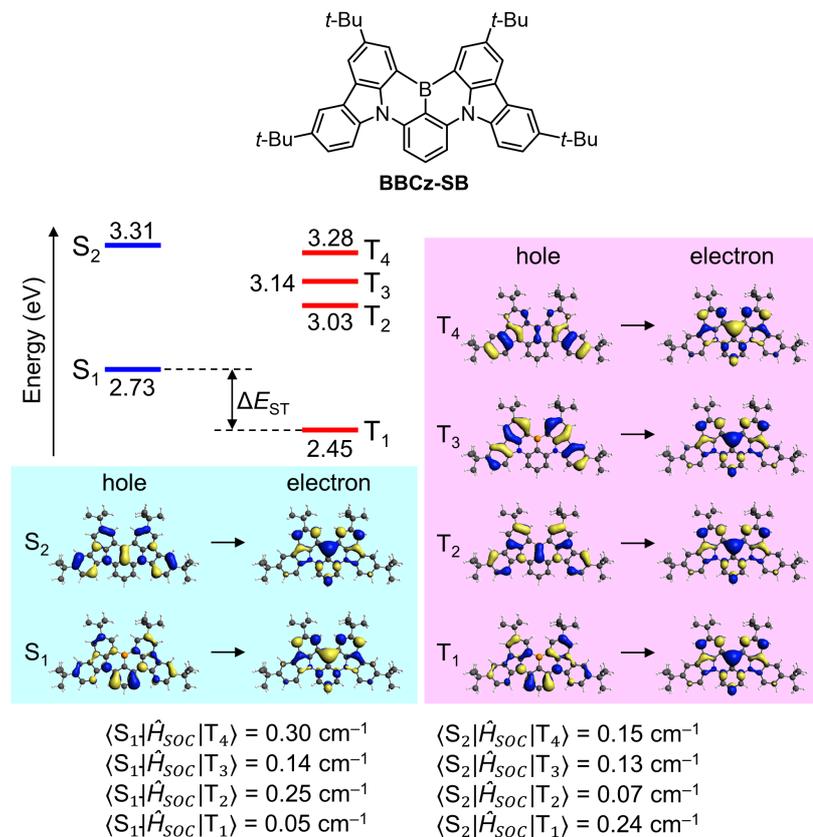


Figure 2-9. BBCz-SB の励起一重項状態 (S_n)と励起三重項状態 (T_m)のエネルギー準位と自然遷移軌道(NTO) (B3LYP/DZP)

硫黄原子を含まない **BBCz-SB** と比較して **BSBS-N1** では複数の T_m ($m = 1 \sim 4$) $\rightarrow S_1$ チャネルにおいて 0.31 から 1.51 cm^{-1} の範囲で大きな SOC 行列要素が見積もられた。したがって、**BSBS-N1** は関連する励起状態間でのスピン軌道相互作用と小さな ΔE_{ST} を組み合わせることで RISC 過程が加速していると考えられる。

2-5 デバイス評価

BSBS-N1 の EL 特性を明らかにするために、真空蒸着法で有機 EL 素子を作成し(Figure 2-10)、デバイス評価を行った。

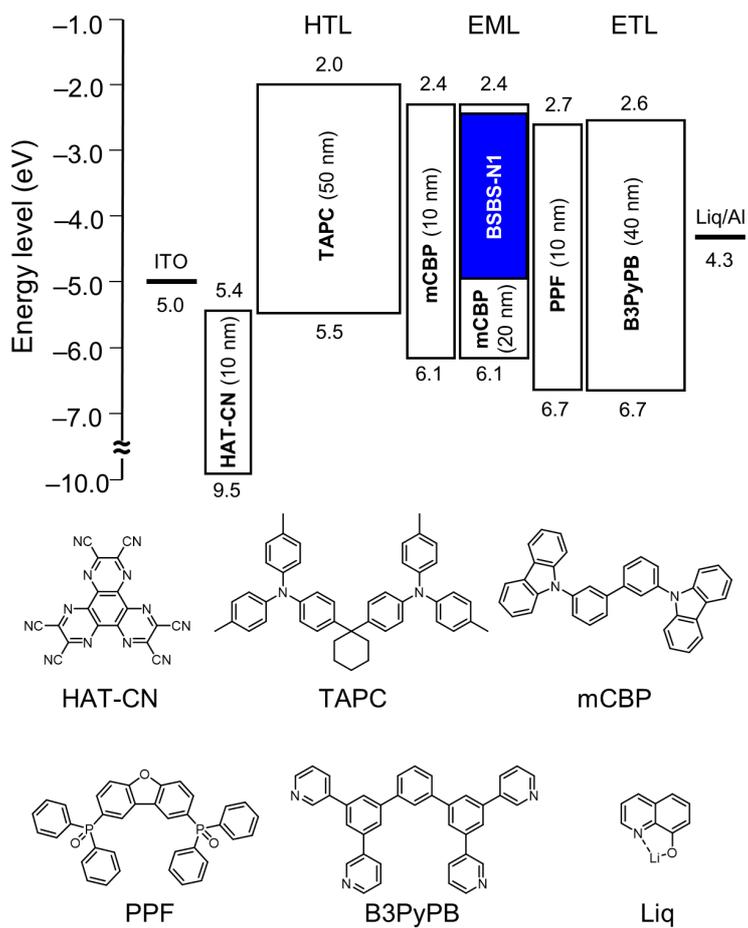


Figure 2-10. 作成した有機 EL 素子の構造.

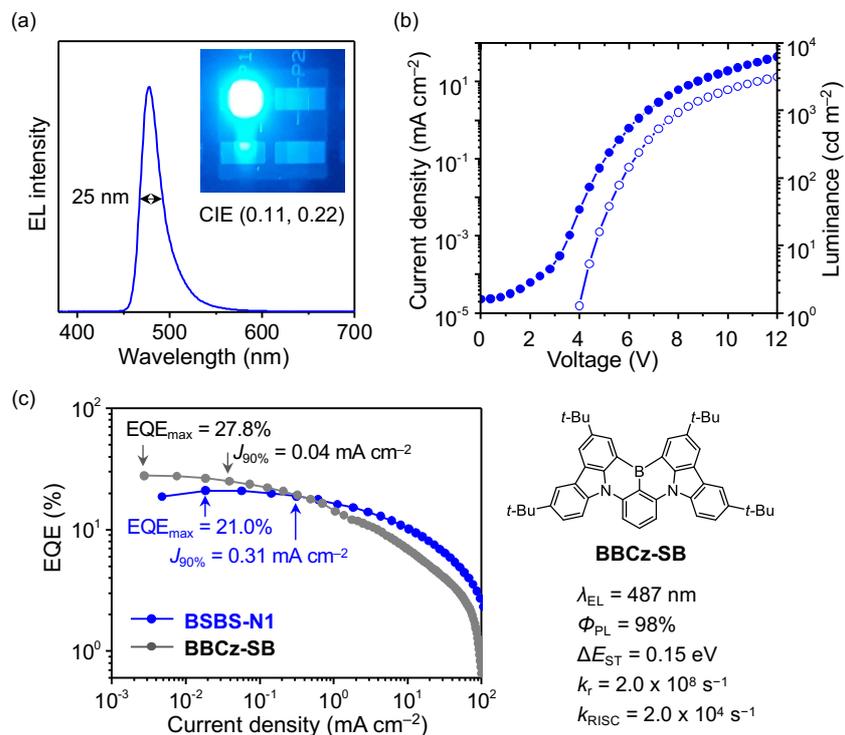


Figure 2-11. BSBS-N1 をスカイブルー発光体に用いた有機 EL 素子の EL 特性 a) EL スペクトル b) 電流密度-電圧-輝度(J - V - L) 特性 c) 電流密度-EQE 曲線

作成した有機 EL 素子の発光スペクトルは 478 nm にピークを持ち、FWHM が 25 nm (0.14 eV) と狭帯域 EL を示した (Figure 2-11, a)。最大外部量子効率は 21.0% と高く (Figure 2-11 b, c)、電界励起により生成した S₁ 励起子と T₁ 励起子の両方が効率的に発光に変換されていることが示唆された。また、既報のスカイブルー領域の MR-TADF 材料である **BBCz-SB**^[5] と比較して、最大外部量子効率は低いものの、高電流密度領域において、ロールオフ挙動が改善されていることがわかった (Figure 2-11, c)。**BSBS-N1** の最大外部量子効率が **BBCz-SB** よりも低い原因として、**BBCz-SB** ($k_r = 20 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$) は、**BSBS-N1** ($k_r = 9.0 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$) よりも 2 倍以上の k_r を持つため、**BBCz-SB** の方が生成した S₁ 励起子が発光に効率的に変換されているためと考えられる。外部量子効率が最大値の 90% まで低下する臨界電流密度 ($J_{90\%}$) で比較したところ、**BSBS-N1** を用いた素子の $J_{90\%}$ は 0.31 mA cm⁻² であり **BBCz-SB** を用いた有機 EL 素子と比較して 1 桁高い値を示した。これは、**BSBS-N1** の k_{RISC} が 10⁶ s⁻¹ を超えており、また遅延蛍光寿命が 5.6 μs と短いことから励起子の失活が抑制され、**BBCz-SB** ($k_{\text{RISC}} = 2.0 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$, $\tau_d = 43 \text{ μs}$) と比較して発光効率の低下が緩和されたと考えられる。

2-6 総括

ラダー型チアボリンと多重共鳴効果を複合化した **BSBS-N1** の合成を行った。**BSBS-N1** はホウ素、窒素、硫黄の多重共鳴効果により、スカイブルー領域に狭帯域発光を示すことが明らかとなった。さらに、既報の多重共鳴型の TADF 材料と比較して大きな k_{RISC} を有することがわかった ($k_{\text{RISC}} = 1.9 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$)。理論計算から、関連する励起状態間においてスピン軌道相互作用が増大しており、硫黄の内部重原子効果による電子摂動が ISC・RISC 過程の両方を促進することが明らかとなった。また、スカイブルー-TADF 発光体として **BSBS-N1** を用いて作成した有機 EL 素子は、狭帯域発光を示し、最大外部量子効率が 21.0% と高い値を有していた。また、既報の多重共鳴型の TADF 発光体と比較して、高電流密度領域でのロールオフ抑制を達成した。このように、硫黄原子の内部重原子効果による電子摂動を利用した RISC 過程の促進は、高い EL 効率と色純度を両立した TADF-OLED の開発の基盤となると考えられる。今後、さらなる分子設計の精密化を行うことで、さらなる EL 効率の向上や発光波長のチューニングにより、ディスプレイや照明への展開が期待できる。

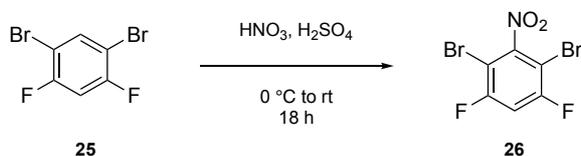
2-7 実験項

すべての実験は、特に断りがない限り窒素風船、または真空ラインを用いて、窒素雰囲気下で行われた。試薬は東京化成株式会社、関東化学株式会社、富士フイルム和光純薬株式会社、Sigma Aldrich の製品を用いた。カラムクロマトグラフィーは、富士フイルム和光純薬株式会社製のシリカゲル 70 PF254 プレート-ワコーもしくは関東化学株式会社製のシリカゲル 60 N (球状、中性、100-210 μm)を用いて行った。 ^1H 、 ^{19}F 、 ^{13}C NMR スペクトルは、Bruker Avance III 400 型を用いて測定した。高分解能質量分析は、JEOL MStation 700 mass spectrometer (EI)もしくは Bruker timsTOF mass spectrometer (APCI)を用いて測定した。元素分析は、Yanaco MT-5 CHN corder を用いて測定した。熱重量分析(TGA)は、Hitachi High-Tech Science TG/DTA7300 analyzer を用いて測定を行った。紫外可視吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルは、Jasco V-670 spectrometer および Jasco FP-8600 spectrophotometer を用いてそれぞれ測定した。蛍光量子収率(Φ_{PL})は、Jasco ILF-835 の積分球システムを用いて測定した。時間分解発光測定は、浜松ホトニクス Quantaurs-Tau C11367 蛍光寿命測定装置 ($\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ nm}$, pulse width = 100 ps, repetition rate = 20 kHz)を用いて測定した。

有機 EL の作成と評価

ITO でコーティングされたガラス基板を洗剤、脱イオン水、アセトン、イソプロパノールの順番で洗浄した。その後、UV-オゾン処理を 15 分間行い ALS Technology E-200 真空蒸着装置にセットした。有機層と陰極アルミニウム層は、真空下 ($<7 \times 10^{-5} \text{ Pa}$) でシャドーマスクを通して 0.2 nm s^{-1} 未満の蒸着速度で基板上に熱蒸着し、 0.04 cm^2 の画素サイズとした。成膜中の層厚と成膜速度は、振動する水晶厚みモニターによって確認した。 J - V - L 特性と角度分解 EL 強度は、Keithley 2400 sourcemeter と Konica Minolta CS - 2000 spectroradiometer を用いて測定した。

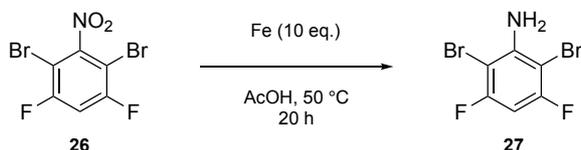
2,4-dibromo-1,5-difluoro-3-nitrobenzene (**26**)の合成



1,5-ジブロモ-2,4-ジフルオロベンゼン **25** (21.5 g, 79.1 mmol)を濃硫酸 (30 mL)に加え溶解させ、予め調製した混酸 (濃硫酸 (50 mL, 0.94 mol)、発煙硝酸 (30 mL, 0.72 mol))を $0\text{ }^\circ\text{C}$ で滴下した。その後、室温まで昇温し 18 時間攪拌した。反応溶液を氷に加え、水溶液を水酸化ナトリウム水溶液で中和した後、塩化メチレンで抽出を行った。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去した。反応粗生成物をジエチルエーテルに溶解させ、室温下で再結晶を行い、**26** を無色固体として得た。(6.5 g, 21 mmol, 26%)

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.17 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H); ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ -90.18 (s, 2F); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 98.36-98.68 (m), 106.95 (t, $J = 27.2$ Hz), 157.74 (d, $J = 11.9$ Hz), 160.28 (d, $J = 11.8$ Hz); HRMS (EI) m/z 314.8342 (M^+ , $\text{C}_6\text{H}^{79}\text{Br}_2\text{F}_2\text{NO}_2$, calcd 314.8342), 316.8320 (M^+ , $\text{C}_6\text{H}^{79}\text{Br}^{81}\text{BrF}_2\text{NO}_2$, calcd 316.8322), 318.8303 (M^+ , $\text{C}_6\text{H}^{81}\text{Br}_2\text{F}_2\text{NO}_2$, calcd 318.8302).

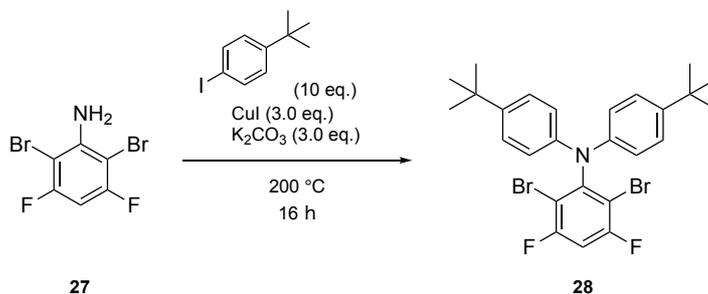
2,6-dibromo-3,5-difluoroaniline (**27**)の合成



酢酸 (30 mL) に **26** (6.50 g, 20.4 mmol) を加えて $50\text{ }^\circ\text{C}$ で加熱攪拌を行い、**26** を酢酸に溶解させた後に、鉄粉 (11.4 g, 204 mmol)を加え $50\text{ }^\circ\text{C}$ で 20 時間攪拌を行った。反応溶液を炭酸水素ナトリウム水溶液で中和し、セライト[®]濾過により鉄由来の不純物を除去した。濾液をジエチルエーテルで抽出し、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、**27** を無色固体として得た。(4.3 g, 15 mmol, 74%)

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 4.87 (s, 2H), 6.43 (t, $J = 8.4$ Hz, 1H); ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ -103.48 (d, $J = 9.4$ Hz, 2F); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 90.77-90.49 (m), 93.93 (t, $J = 28.1$ Hz), 144.11 (t, $J = 5.3$ Hz), 158.77 (dd, $J = 14.7, 245.3$ Hz); HRMS (APCI) m/z 287.8652 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2\text{F}_2\text{N}$, calcd 287.8653).

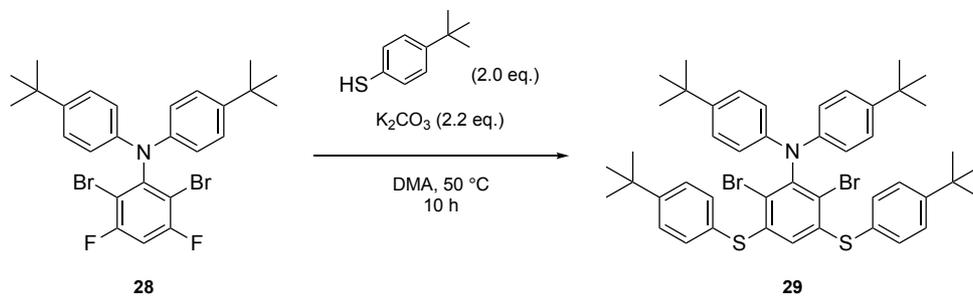
2,6-dibromo-*N,N*-bis{4-(*tert*-butyl)phenyl}-3,5-difluoroaniline (**28**)の合成



シュレンク管に **27** (1.6 g, 2.8 mmol)、ヨウ化銅(I) (1.6 g, 8.3 mmol)、炭酸カリウム (1.2 g, 8.3 mmol)を加え、窒素置換をした後、1-*tert*-butyl-4-iodobenzene (8.0 mL, 44.5 mmol)を加え 200 °C で 16 時間攪拌した後、塩化メチレンを加え、セライト濾過によりヨウ化銅(I)由来の不純物を除去し、濾液を減圧留去した。反応粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒：ヘキサン → ヘキサン: 塩化メチレン = 9:1, v/v)を行い、**28** を無色固体として得た。(1.1 g, 2.0 mmol, 71%)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 1.22 (s, 18 H), 6.81 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H), 6.91 (t, *J* = 8.1 Hz, 1 H), 7.16 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H); ¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃) δ -100.18 (d, *J* = 8.1 Hz, 2F); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 31.41, 34.23, 103.83 (t, *J* = 27.9 Hz), 110.20 - 110.95 (m), 120.49, 126.02, 142.17, 145.29, 145.95 (t, *J* = 3.0 Hz), 159.55 (dd, *J* = 247.7, 14.1 Hz); HRMS (APCI) *m/z* 552.0529 ([M+H]⁺, C₂₆H₂₈Br₂F₂N, calcd 552.0532).

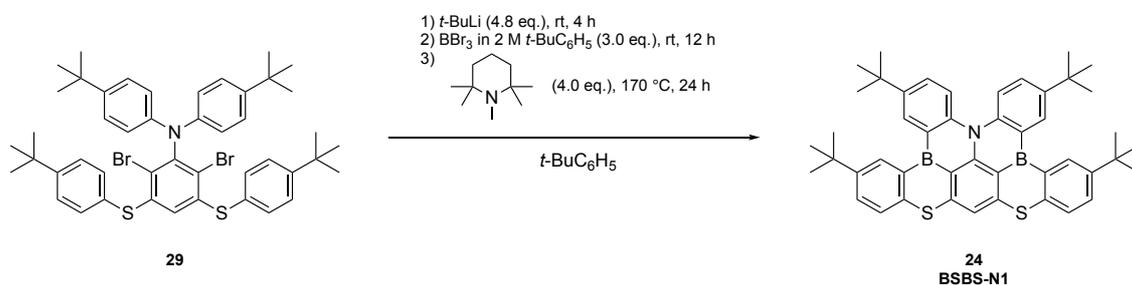
2,6-dibromo-*N,N*-bis{4-(*tert*-butyl)phenyl}-3,5-bis{4-(*tert*-butyl)phenylthiol}aniline (**29**)の合成



シュレンク管に **28** (2.5 g, 4.5 mmol)、4-*tert*-butylbenzenethiol (1.5 mL, 8.9 mmol)、炭酸カリウム (1.4 g, 10.0 mmol)、脱水 DMA (10 mL)を入れ、50 °Cで10時間攪拌を行った。塩化アンモニウム水溶液で反応停止を行い、ジエチルエーテルで抽出を行った。有機層を水酸化ナトリウム水溶液で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去した。反応粗生成物を、良溶媒にクロロホルム、貧溶媒にメタールに用いて再沈殿を行い、**29** を無色固体として得た。(3.0 g, 3.5 mmol, 78%)

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 1.31 (s, 18H), 1.34 (s, 18H), 6.61 (s, 1H), 6.95 (d, $J = 8.7$ Hz, 4H), 7.19 (d, $J = 8.5$ Hz, 4H), 7.24 (d, $J = 8.7$ Hz, 4H), 7.28 (d, $J = 8.5$ Hz, 4H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 31.43, 31.61, 34.34, 34.88, 120.04, 124.97, 125.84, 126.76, 128.45, 129.27, 133.39, 141.42, 142.16, 144.17, 144.56, 152.09; HRMS (APCI) m/z 844.2037 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, $\text{C}_{46}\text{H}_{54}\text{Br}_2\text{NS}_2$, calcd 844.2043).

BSBS-N1 (24)の合成



29 (0.50 g, 0.60 mmol) を *tert*-butylbenzene (使用前に乾燥剤として CaH₂ を用いて蒸留を行った、7 mL) に溶解させ、*tert*-buLi (1.6 M in heptane, 1.8 mL, 2.9 mmol) を 0 °C で滴下した後、室温で 4 時間攪拌した。その後、BBr₃ (2.0 M in *tert*-butylbenzene, 0.90 mL, 1.8 mmol) を 0 °C で滴下し、室温で 12 時間攪拌を行った。その後、氷浴しながら 1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine (0.43 mL, 2.4 mmol) を加え、170 °C で 24 時間攪拌を行った。室温に冷却後、蒸留水を加え反応停止を行い、塩化メチレンで抽出、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を減圧留去した。反応粗生成物を良溶媒にクロロホルム、貧溶媒にメタールに用いて再沈殿を行い、沈殿物を桐山濾過により行い回収した後、回収した固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒 : hexane/chloroform = 9:1, v/v)で精製し、**BSBS-N1 (24)**を黄色固体として得た。(0.077 g, 0.11 mmol, 18 %)

mp > 325 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 1.48 (s, 18H), 1.54 (s, 18H), 7.64 (dd, *J* = 9.2, 2.3 Hz, 2H), 7.72-7.73 (m, 5H), 8.17 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 8.59 (d, *J* = 2.2 Hz, 2H), 8.82 (d, *J* = 2.0 Hz, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 31.58, 31.60, 34.66, 34.85, 111.99, 119.68 (br), 122.96, 125.21, 127.77, 128.21, 130.12 (br), 131.01, 132.24 (br), 133.84, 139.19, 144.02, 146.06, 146.12, 146.62, 147.98; HRMS (APCI) *m/z* 702.3575 ([M+H]⁺, C₄₆H₅₀B₂NS₂, calcd 702.3580). Anal. calcd for C₄₆H₄₉B₂NS₂ C, 78.74; H, 7.04; N, 2.00. Found: C, 78.48; H, 7.03; N, 2.01.

X 線結晶構造解析

BSBS-N1 の単結晶は、クロロホルム溶媒を室温で再結晶を行い作成した。X 線回折測定は Bruker APEX-II CCD diffractometer を用いて、90.15 K で測定を行った。回折データは、Olex2^[6]を用いて、ShelXS^[7]で直接法により構造解析を行い、ShelXL^[8]の最小二乗法を用いて精密化を行った。BSBS-N1 の *t*Bu 基の 1 つは、2 つのサイトにわたりディスオーダーしており(占有率 = 0.51 : 0.49)、精密化の際に SIMU 拘束を用いて熱因子を抑制した。単結晶中には、溶媒であるクロロホルムに起因する強い残存電子密度が観測されたが、占有率が低く、ディスオーダーが激しいため、精密化により構造解析が困難であった。そこで、PLATON^[9]の SQUEEZE オプションを用いて、乱れた溶媒電子密度の寄与を考慮した構造因子の修正を行い、最終的な精密化を行った。SQUEEZE の結果を **Table 2-2** にまとめた。

CCDC-2090474 contains the additional crystallographic data.

Void No.	<i>x</i> /Å	<i>y</i> /Å	<i>z</i> /Å	<i>V</i> /Å ³	electron count	plausible content
1	0.000	0.000	0.000	299	96	1.7 CHCl ₃
2	-0.004	0.297	0.669	320	110	1.9 CHCl ₃
3	0.004	0.703	0.331	320	111	1.9 CHCl ₃

Table 2-2. BSBS-N1 の結晶データおよび構造精密化

Empirical formula	C ₄₆ H ₄₉ B ₂ NS ₂ [+ solvent]
Formula weight	701.60
Temperature/K	90.15
Crystal system	triclinic
Space group	<i>P</i> -1
<i>a</i> /Å	12.3915(5)
<i>b</i> /Å	18.9702(8)
<i>c</i> /Å	19.4933(7)
α /°	90.7710(10)
β /°	101.8950(10)
γ /°	90.5950(10)
Volume/Å ³	4483.1(3)
<i>Z</i>	4
ρ_{calc} g/cm ³	1.039
μ /mm ⁻¹	0.148
<i>F</i> (000)	1496.0
Crystal size/mm ³	0.22 × 0.13 × 0.11
Radiation	MoK α (λ = 0.71073 Å)
2 θ range for data collection/°	3.962 to 50.71
Index ranges	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -22 ≤ <i>k</i> ≤ 22, -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23
Reflections collected	76375
Independent reflections	16388 [<i>R</i> _{int} = 0.0477, <i>R</i> _{sigma} = 0.0396]
Data/restraints/parameters	16388/36/974
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.075
Final <i>R</i> indexes [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0548, w <i>R</i> ₂ = 0.1323
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.0714, w <i>R</i> ₂ = 0.1432
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.59/-0.35

2-8 参考文献

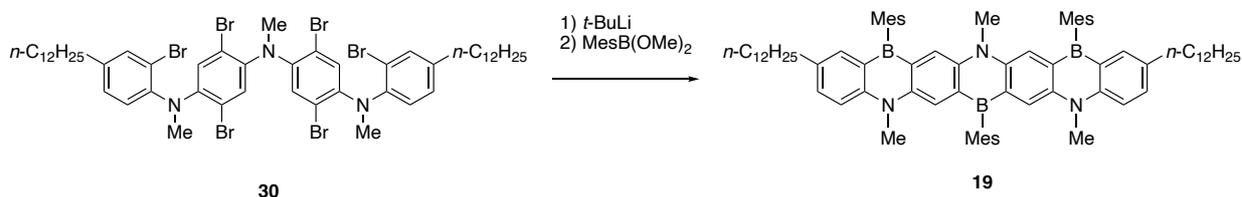
- [1] Y. Kondo, K. Yoshiura, S. Kitera, H. Nishi, S. Oda, H. Gotoh, Y. Sasada, M. Yanai, T. Hatakeyama, *Nat. Photonics* **2019**, *13*, 678–682.
- [2] Hatakeyama, K. Shiren, K. Nakajima, S. Nomura, S. Nakatsuka, K. Kinoshita, J. Ni, Y. Ono, T. Ikuta, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 2777-2781.
- [3] I. S. Park, K. Matsuo, N. Aizawa, T. Yasuda, *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1802031.
- [4] T. Agou, K. Matsuo, R. Kawano, I. S. Park, T. Hosoya, H. Fukumoto, T. Kubota, Y. Mizuhata, N. Tokitoh, T. Yasuda, *ACS Materials Lett.* **2020**, *2*, 28–34.
- [5] M. Yang, I. S. Park, T. Yasuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 19468–19472.
- [6] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Cryst.* **2009**, *42*, 339-341.
- [7] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112-122.
- [8] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, *C71*, 3-8.
- [9] A. L. Spek, *Acta Cryst.* **2015**, *C71*, 9-18.

第 3 章

短工程・汎用的な 共役拡張へテラボリンの合成法の開発

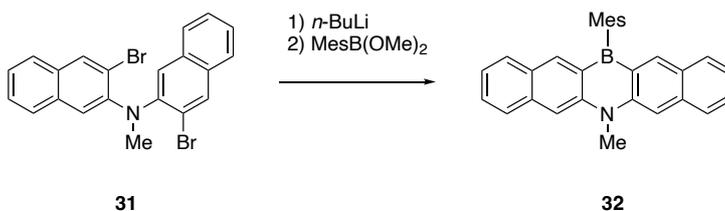
3-1 序論

高度に共役系が拡張したヘテラボリンは、優れた発光特性を発現し有機 EL 材料への展開が期待できる。高度に共役系が拡張したヘテラボリン類の合成法には二つの方法が挙げられる。一つは、高度にブロモ化された前駆体から発生させたポリリチオ体に対してボロン酸エステルや三ハロゲン化ホウ素を作用させて、ヘテラボリン環を構築する方法である。例えば、川島らは、高度にブロモ化された前駆体 **30** から発生させたポリリチオ体に対し、ホウ素源として MesB(OMe)₂ を作用させることでヘプタセン型アザボリン **19** の合成を報告している(Scheme 3-1)^[1]。



Scheme 3-1. ヘプタセン型アザボリン **19** の合成

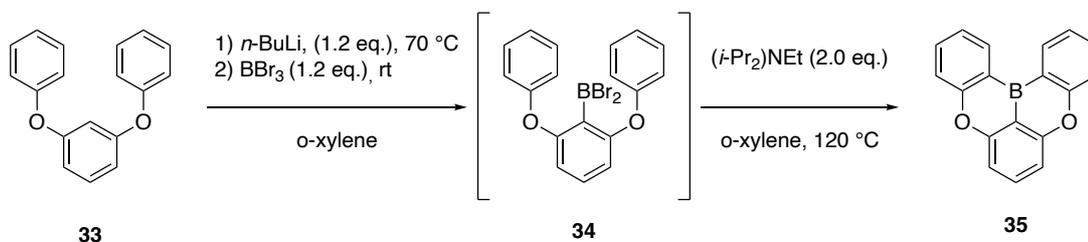
また、ジナフトアザボリン **32** の合成でも、ヘプタセン型アザボリン **19** と同様に対応する前駆体 **31** から発生させたジリチオ体に対してホウ素源を作用させることでアザボリン環の構築を行っている(Scheme 3-2)^[2]。



Scheme 3-2. ジナフトアザボリン **32** の合成

しかし、これらの合成法は高度にブロモ化された前駆体の合成に多段階の反応を必要とするため、複雑に共役拡張されたアザボリン誘導体の合成が困難である。

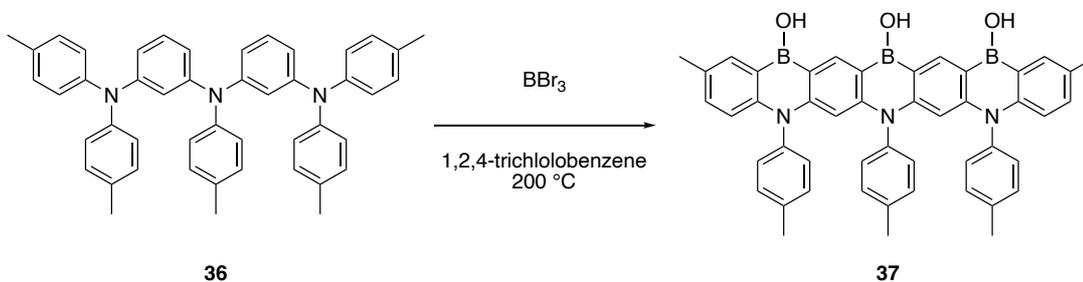
もう一つの方法として、ボラフリーデルクラフツ反応を利用したアレーンのボリル化反応が挙げられる^[3]。畠山らは、ボラフリーデルクラフツ反応を利用する 5,9-dioxa-1,3-boranaphtho[3,2,1-*de*]anthracene (DOBNA) **35** の合成を報告している(Scheme 3-3)^[4]。



Scheme 3-3. DOBNA (**35**)の合成

1,3-diphenoxybenzene に対してリチオ化-ボリル化を行い、塩基存在化、加熱により分子内求電子的ボリル化が進行することを明らかにしている。

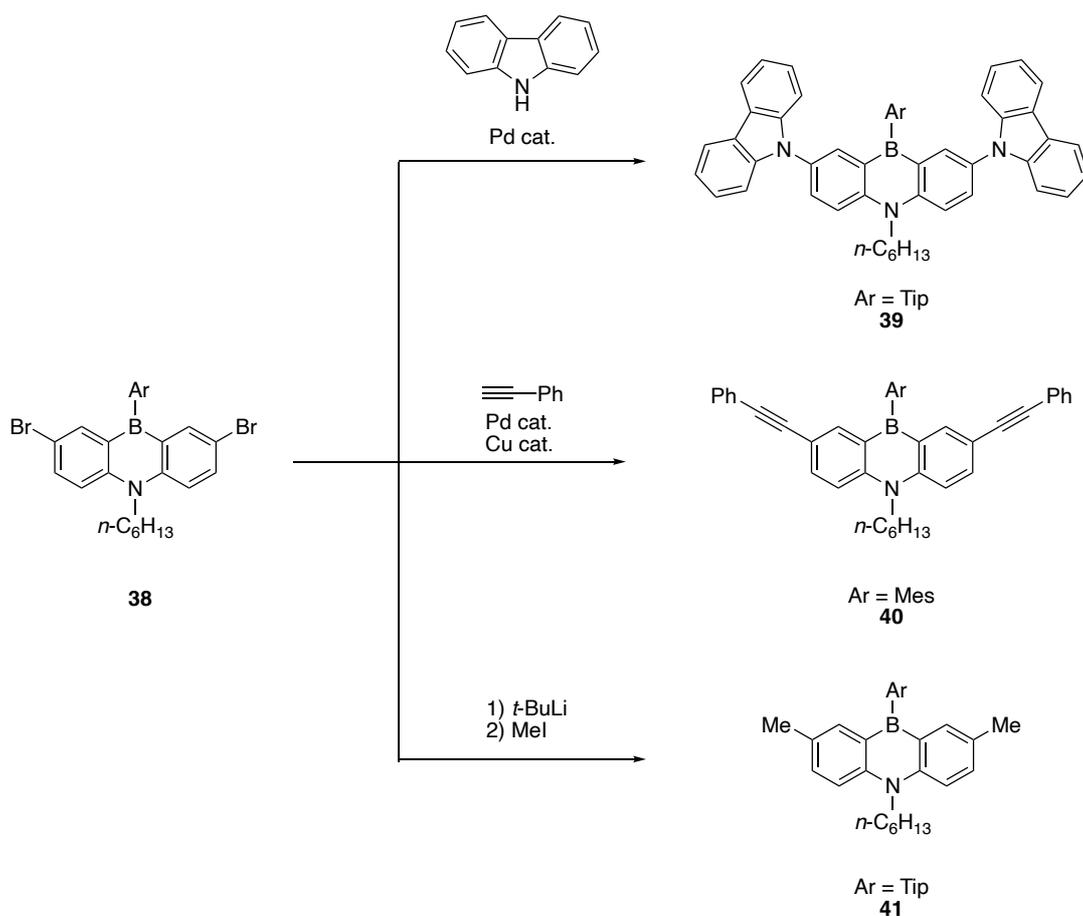
また Zysman-Colman らは、トリアミン **36** に対して BBr₃ を利用した求電子的ボリル化反応によりヘプタセン型アザボリン **37** の合成を報告している(Scheme 3-4)^[5]。



Scheme 3-4. ヘプタセン型アザボリン **37** の合成

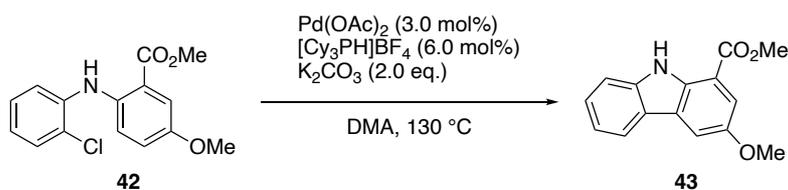
しかし、これらの合成法はことや強熱条件下といった激しい反応条件が必要になることが課題である。

このような背景のもと、筆者は短工程・汎用的な共役拡張ヘテラボリンの合成法として、ブロモ基を持つジベンゾアザボリンの修飾に着目した。川島らは、ジブロモ化されたジベンゾアザボリン **38** に対してクロスカップリングやリチオ化を行うことで、ジベンゾアザボリンのアミノ化やアセチル化、アルキル化によるジベンゾアザボリン誘導体の合成を報告している(Scheme 3-5)^[6]。

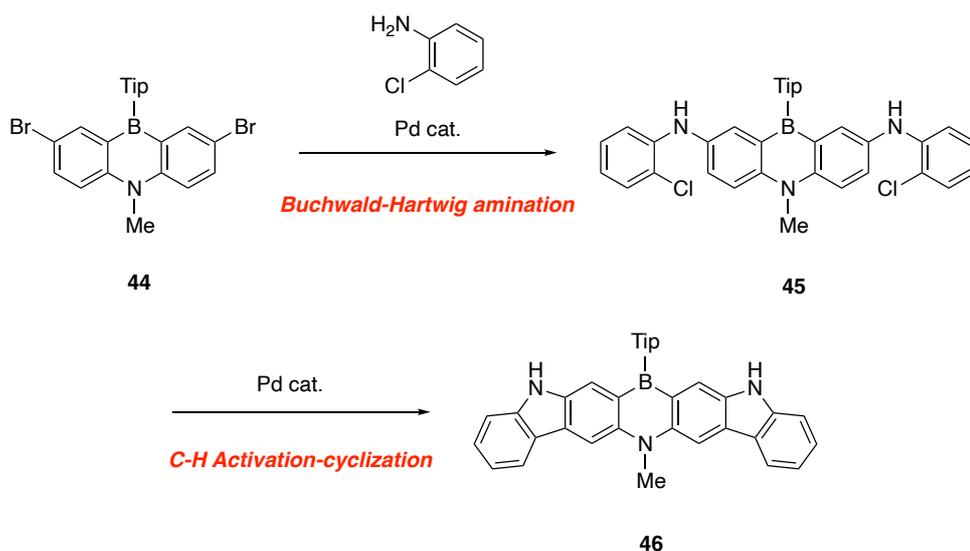


Scheme 3-5. ジベンゾアザボリン誘導体の合成

本研究では、ジブロモ化されたジベンゾアザボリンを原料にブロモ基を足がかりとして分子内環化反応を利用することで、効率的な共役拡張ヘテロボリンの合成法の開発を行った。カルバゾールをはじめとしたジベンゾヘテロール類の合成法の一つである Pd 触媒下での C-H 活性化-分子内環化反応(Scheme 3-6)^[7]を利用することで、カルバゾール縮環アザボリン類の短工程・汎用的なラダー型アザボリンを検討した(Scheme 3-7)。



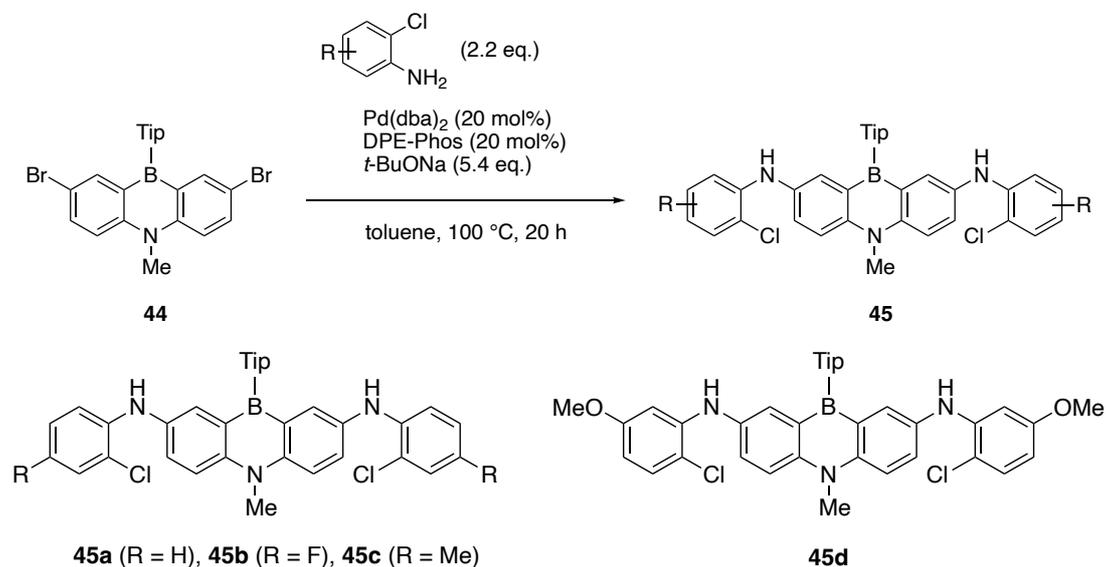
Scheme 3-6. C-H 活性化-分子内環化反応を利用したカルバゾール誘導体の合成



Scheme 3-7. カルバゾールが縮環したアザボリン **46** の合成

3-2 カルバゾールが縮環したアザボリンの合成

はじめに、ジブロモ化されたジベンゾアザボリン **44**^[8]に対して、Pd 触媒を用いた 2-クロロアニリン誘導体のクロスカップリング反応を検討した(Scheme 3-8)。



entry	R	Yield [%]
1	H	57 (45a)
2	4-F	36 (69*) (45b)
3	4-Me	73 (45c)
4	3-OMe	71 (45d)

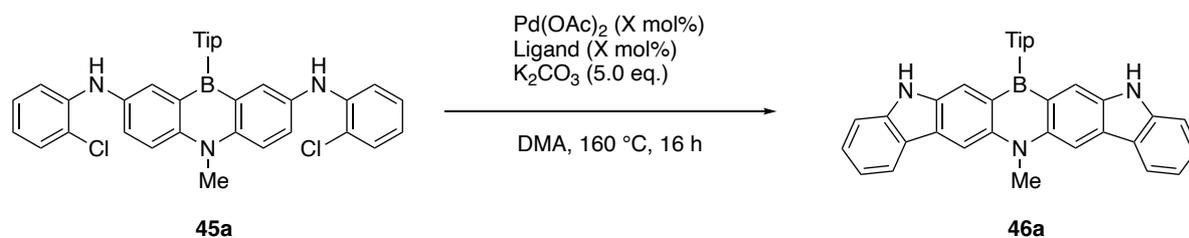
*Xantphos was used instead of DPEphos.

Scheme 3-8. アザボリン **45** の合成

まず、Pd 触媒として Pd(dba)₂、配位子に DPE-Phos を用いた Buchwald-Hartwig アミノ化反応を行ったところジアミノ化体 **45a** を黄色固体として 57%で得た。同様の反応条件で種々の 2-クロロアニリンとのアミノ化反応を行ったところ、対応するジアミノ化体 **45b** ~ **d** が 21~73%の収率で得られた。フルオロ基を有する **45b** に関しては、配位子を DPE-Phos から Xantphos に変えて同様の反応を行ったところ、収率が 69%に向上した。

次に、**45a** を用いて、C-H 活性化-分子内環化反応を利用した共役拡張アザボリンの合成を検討した。触媒に酢酸パラジウム、塩基に炭酸カリウムを用いて、配位子の種類と触媒の当量について最適化を検討した (**Table 3-1**)。

Table 3-1. C-H 活性化-分子内環化反応の最適条件の検討



Entry	Ligand ^a	X (mol%)	Yield (%)
1	Cy ₃ PH	20	no reaction
2	<i>t</i> -Bu ₃ PH	20	trace
3	<i>t</i> -Bu ₃ PH	50	71 ^b (quant ^c)

^a [R₃PH]BF₄ were used. ^b Isolated yield. ^c ¹H NMR yield.

まず、entry 1 において Cy₃PH を用いて分子内環化反応を行ったが、環化反応は進行せず、**45a** を回収する結果となった。次に配位子を *t*-Bu₃PH に変えて分子内環化反応を行ったところ、反応粗生成物の ¹H NMR スペクトルから環化反応の進行が示唆されたが、目的物とする **45a** はほとんど得られなかった。このときには反応中間体である片方のみが環化した **47** が主生成物として得られた(**Figure 3-1**)。

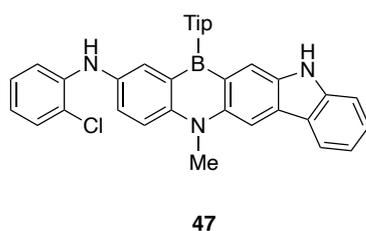
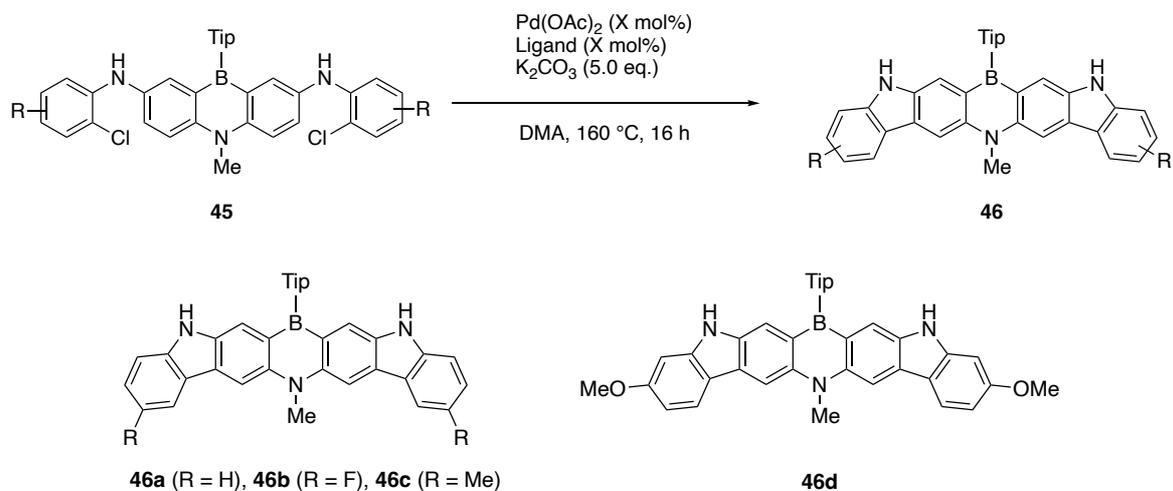


Figure 3-1. 反応中間体の構造

そこで、配位子を *t*-Bu₃PH に固定し、触媒と配位子の当量を増やして環化反応を行ったところ、目的とする環化体 **46a** が 71% で得られた(entry 3)。

次に、entry 3 の条件を用いて種々のジアミノ化体の環化反応の検討を行った(**Scheme 3-9**)。

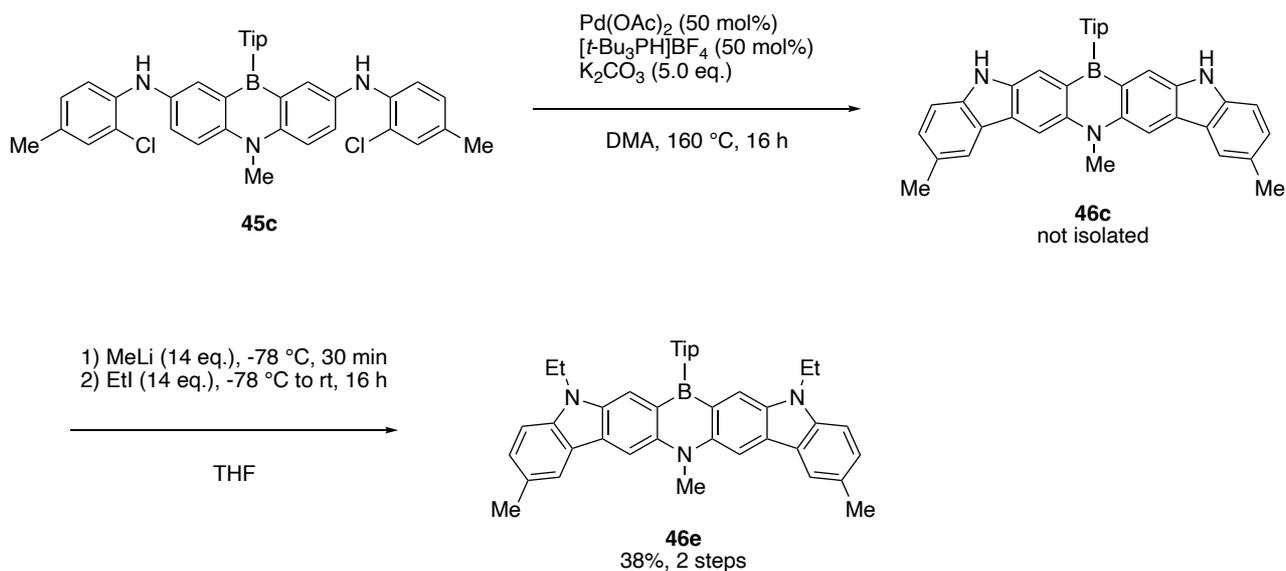


entry	R	Yield [%]
1	H	71 ^a (quant ^b) (46a)
2	4-F	30 ^a (n.d. ^c) (46b)
3	4-Me	17 ^a (n.d. ^d) (46c)
4	3-OMe	21 ^a (59 ^b) (46d)

^a Isolated yield. ^b ¹H NMR yield. ^c The ¹H NMR yield could not be estimated because of severe signal overlapping with those of unidentified byproducts. ^d The ¹H NMR yield could not be estimated due to the low solubility of **46c**.

Scheme 3-9. カルバゾールが縮環したアザボリン **46** の合成

entry 2 ~ 4 では環化反応が進行し、目的とするアザボリン **46** が 17~30%の収率で得られた。entry 1 と比較して収率が低くなった原因として、反応粗生成物の ¹H NMR で TipH の存在が確認されたことから、アザボリン骨格の分解が示唆された。また、entry 3 では目的物の溶解性が低下しているため、溶解性の向上を検討した(Scheme 3-10)。



Scheme 3-10. カルバゾールが縮環したアザボリン **46e** の合成

45c に対して環化反応を行ったのち、**46c** を単離精製することなく過剰の MeLi と EtI でカルバゾール骨格の窒素上のエチル化を行ったところ、2 段階収率 38% でアザボリン **46e** を得た (Scheme 3-10)。46e は 46c よりも溶解性が向上し、シリカゲルクロマトグラフィーによる精製が可能であった。

3-3 単結晶 X 線構造解析

フルオロ基を有する **46b** について、トルエン溶液中から単結晶を作成し X 線構造解析によりその構造を明らかにした(**Figure 3-2**)。

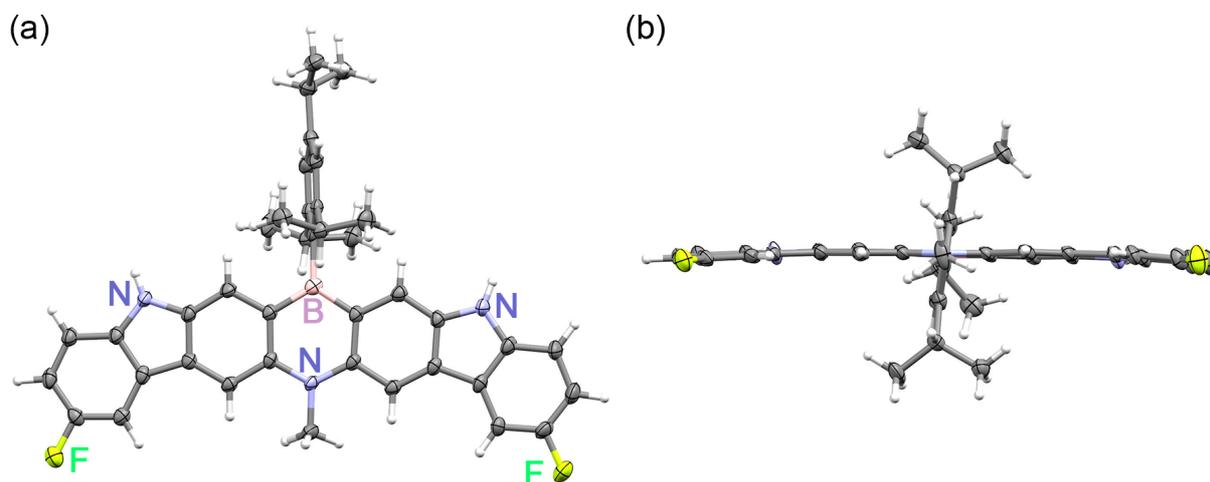


Figure 3-2. カルバゾールが縮環したアザボリン **46b** の分子構造 (50% probability level)

(a) Top view. (b) Side view.

カルバゾール縮環アザボリン **4b** の中心骨格は高い平面性を有しており、ホウ素上の置換基は中心骨格に対してほぼ直交していることが確認された。また、C-H 活性化-分子内環化反応はホウ素原子のパラ位で選択的に起こることが明らかになった。これは、ホウ素上の Tip 基が嵩高いため、ホウ素原子のオルト位での環化反応の進行が阻害されているためと考えられる。

カルバゾール縮環アザボリン **4b** は分子の一部を重ねるようにしてスタックした構造(スリップスタック構造)を形成しており、2つの分子間の距離 (3.6 Å)は炭素原子の van der Waals 半径の合成 (3.4 Å)よりわずかに長い程度であった (**Figure 3-3, a**)。また、スリップスタックした2つの分子の中心骨格は完全には重なっておらず、 π - π 相互作用が弱いことが示唆された。またアザボリンユニットの N 上のメチル基の水素原子と中心骨格との CH- π 相互作用(**Figure 3-3, b**)やフルオロ基と隣接分子のカルバゾール環での H-F 相互作用(**Figure 3-3, b**)が確認された。

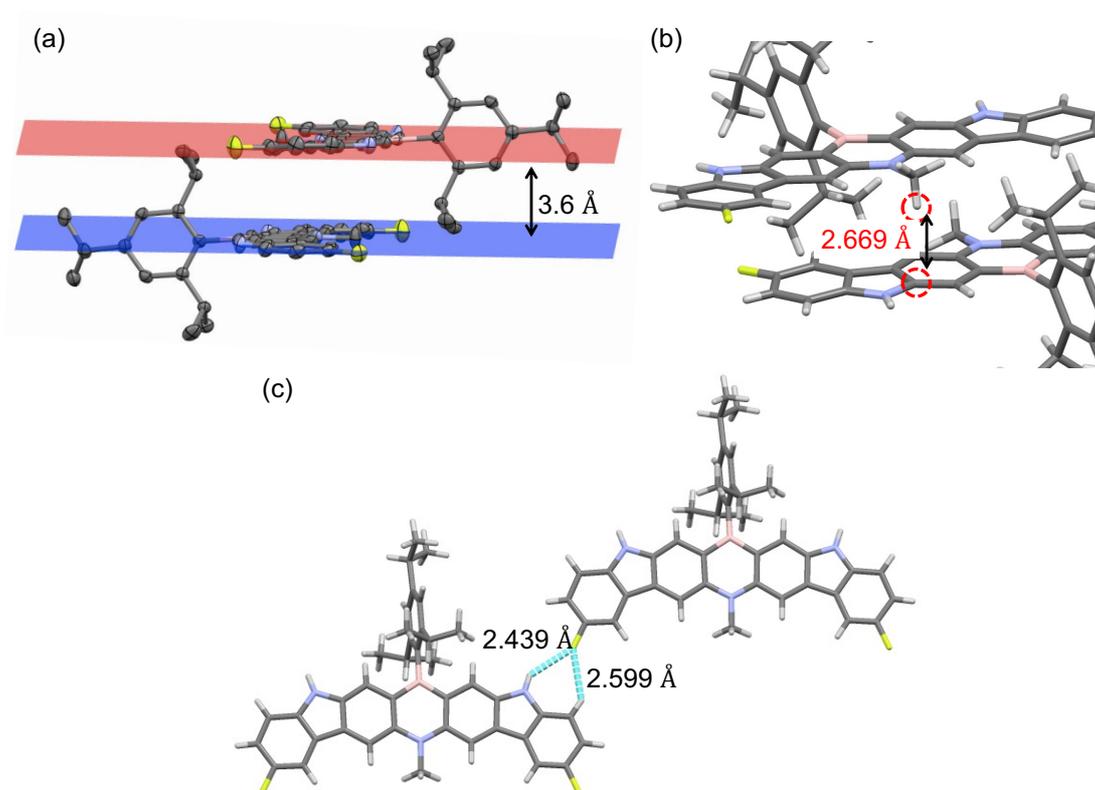


Figure 3-3. カルバゾール縮環アザボリン **4b** の結晶構造における分子間相互作用

3-4 紫外可視吸収および蛍光スペクトル

塩化メチレン溶液中でのカルバゾールが縮環したアザボリン **46**、ジベンゾアザボリン **48**、ペンタセン型アザボリン **49** の光学データを **Table 3-2** にまとめた。

Table 3-2. アザボリン **46**, **48**, **49** の光学データ (in CH₂Cl₂)

	λ_{\max}/nm ($\log \epsilon$)	$\lambda_{\text{PL}}/\text{nm}$ (Φ_{PL})	$\Delta E/\text{cm}^{-1}$
46a	502 (3.7)	521 (0.68)	726
46b	511 (3.6)	533 (0.44)	808
46c	506 (3.7)	525 (0.84)	715
46d	487 (3.9)	507 (0.46)	810
46e	522 (3.9)	540 (0.56)	638
48	390 (3.6)	414 (0.46)	1486
49	520 (4.1)	531 (0.51)	398

カルバゾールが縮環したアザボリン **46a**、ジベンゾアザボリン **48**、ペンタセン型アザボリン **49** の紫外可視吸収および蛍光スペクトル **Figure 3-4** に示す。

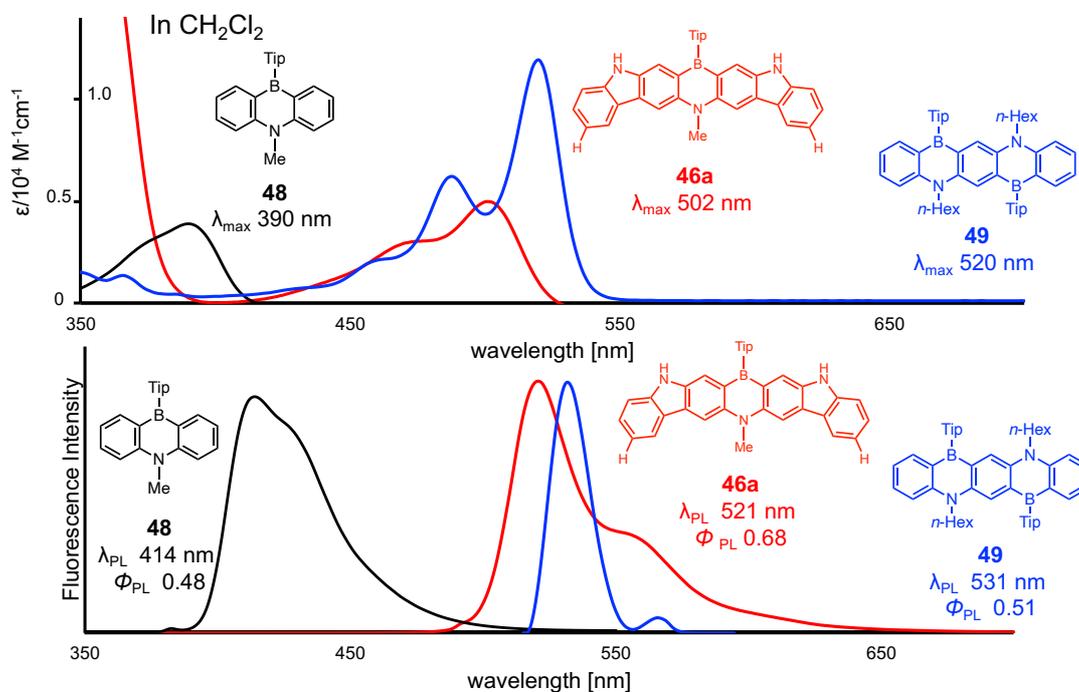


Figure 3-4. アザボリン **46a**、**48**、**49** の紫外可視吸収・蛍光スペクトル

カルバゾールが縮環したアザボリン **46a** は 502 nm に吸収を示し、それに対応する発光が 521 nm に観測された。ジベンゾアザボリン **48** と比較して顕著な長波長シフトをしており、ペンタセン型アザボリン **49** やジナフトアザボリン **32** ($\lambda_{\text{PL}} = 524 \text{ nm in cyclohexane}$)^[2]と同等の吸収および発光を示したことから、カルバゾールの縮環構造によって HOMO-LUMO エネルギーギャップが縮小していることが示唆される。ストークスシフトについては、ジベンゾアザボリン **48** よりも小さくなっていることから、アザボリンユニットの周辺部位の共役拡張により、分子構造の剛直性が增大していることが考えられる。溶液中の蛍光量子収率はジベンゾアザボリン **48** やペンタセン型アザボリン **49** よりも向上することがわかった。

次に、カルバゾールが縮環したアザボリン **46a**~**46e** の蛍光スペクトルを **Figure 3-5** に示す。

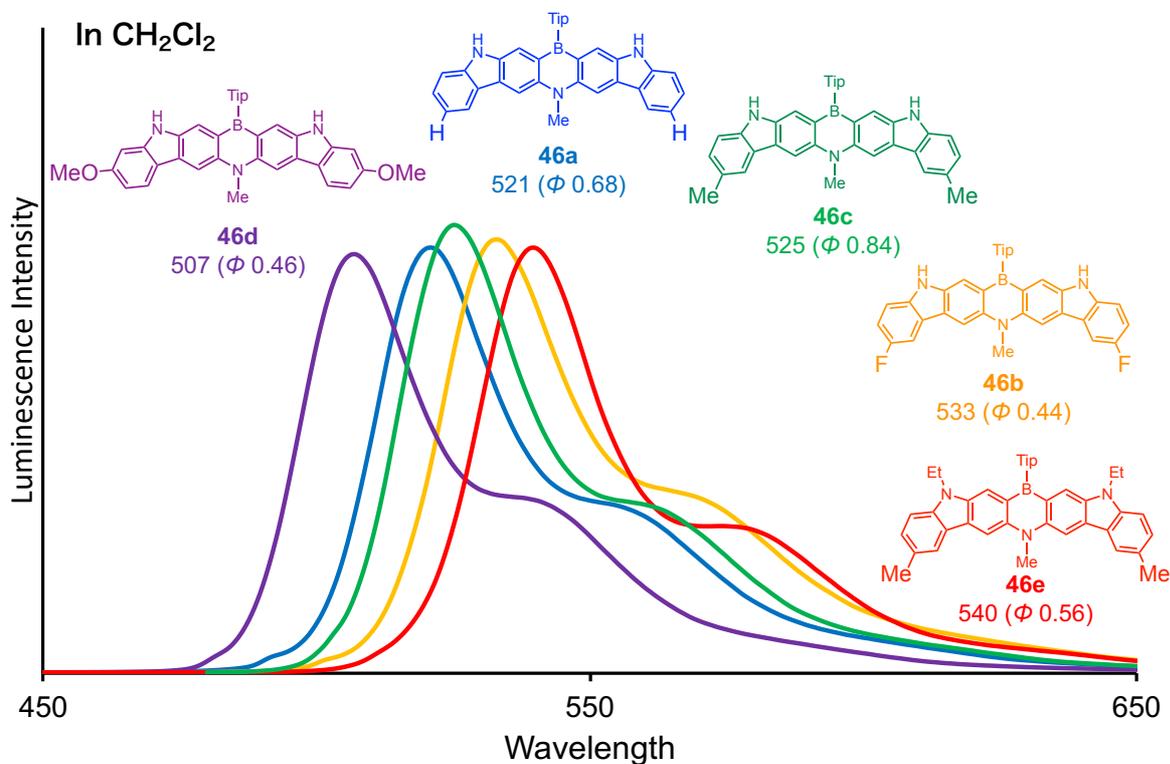


Figure 3-5. カルバゾールが縮環したアザボリン **46** の蛍光スペクトル

46a と比較して 4 位に置換基を有する **46b**, **46c**, **46e** は発光波長が長波長シフトすることが確認された。一方で、3 位にメトキシ基を有する **46d** は **46a** と比較して発光波長が短波長シフトすることがわかった。したがって、発光波長の長波長化には 4 位に置換基を導入することで可能であると考えられる。

また、カルバゾール縮環アザボリン **46** は固体状態では蛍光発光を示さなかった。これはジナフトアザボリン **32** が固体状態で分子間相互作用により消光する^[2]のと同様に、カルバゾールが縮環したアザボリンの中心骨格が高い平面性を持つため、分子間で相互作用のため固体状態で濃度消光していると考えられる。

3-5 サイクリックボルタメトリー測定

カルバゾールが縮環したアザボリン **46a**、**46b** とジベンゾアザボリン **48** およびペンタセン型アザボリン **49** の塩化メチレン溶液中でのサイクリックボルタモグラムを **Figure 3-6** に示す。

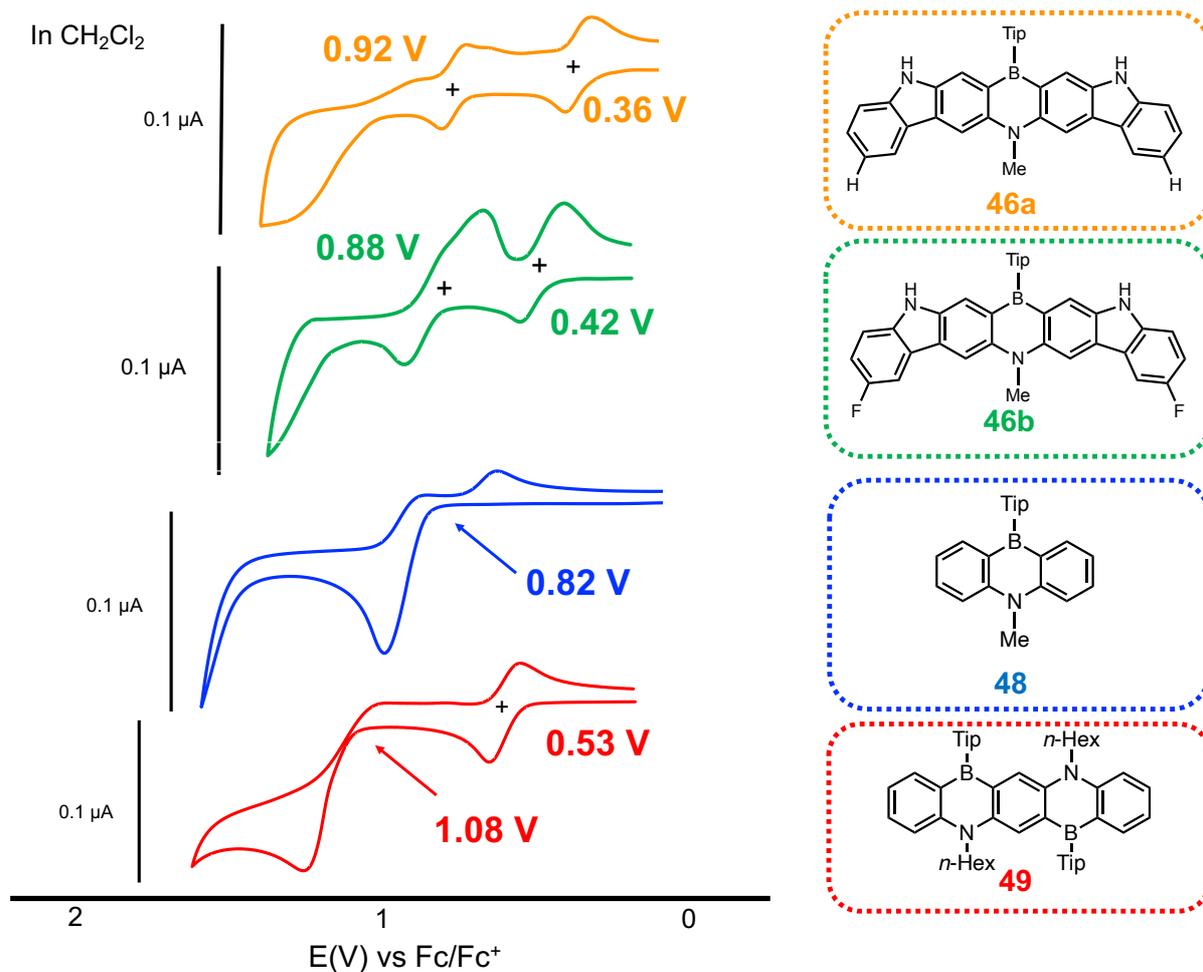


Figure 3-6. アザボリン **46a**、**46b**、**48**、**49** のサイクリックボルタモグラム

カルバゾールが縮環したアザボリンでは、1段階目は可逆な酸化波が、2段階目は不可逆な酸化波を示した。ジベンゾアザボリン **48** では不可逆な酸化波、ペンタセン型アザボリン **49** では二つの酸化波が観測され、このうち二つ目の酸化波は不可逆的であった。1段階目の酸化波を比較すると、カルバゾールが縮環したアザボリン **46a** と **46b** はペンタセン型アザボリンよりもカソードシフトしていた。また、ジベンゾアザボリン **48** が不可逆な酸化波を示したことから、カルバゾール縮環によってラジカルカチオン種の安定性が向上することが示唆される。**46a** と **46b** を比較すると、フルオロ基を有する **46b** の方がわずかにアノードシフトすることがわかり、HOMO準位が **46a** よりもわずかに低下していることが示唆される。またこれらのアザボリン誘導体は、可逆な還元過程を示さなかった。また、ジナフトアザボリン **32** は THF 中で一電子可逆的な還元を示し、ジアニオンの生成に対応する準可逆的な一電子還元波が観測されており^[2]、アザボリンユニットの周辺部位の共役系の構造の違いで電気化学的性質を変化させることが可能であることがわかる。

3-6 TD-DFT 計算

カルバゾールが縮環したアザボリン **46** の電子状態を明らかにするために、ホウ素上の置換基を Tip 基から Me 基にしたモデル分子を用いて B3LYP/6-311+G(d)//B3LYP/6-311G(d)レベルで TD-DFT 計算を行った(Figure 3-7, Table 3-3)。

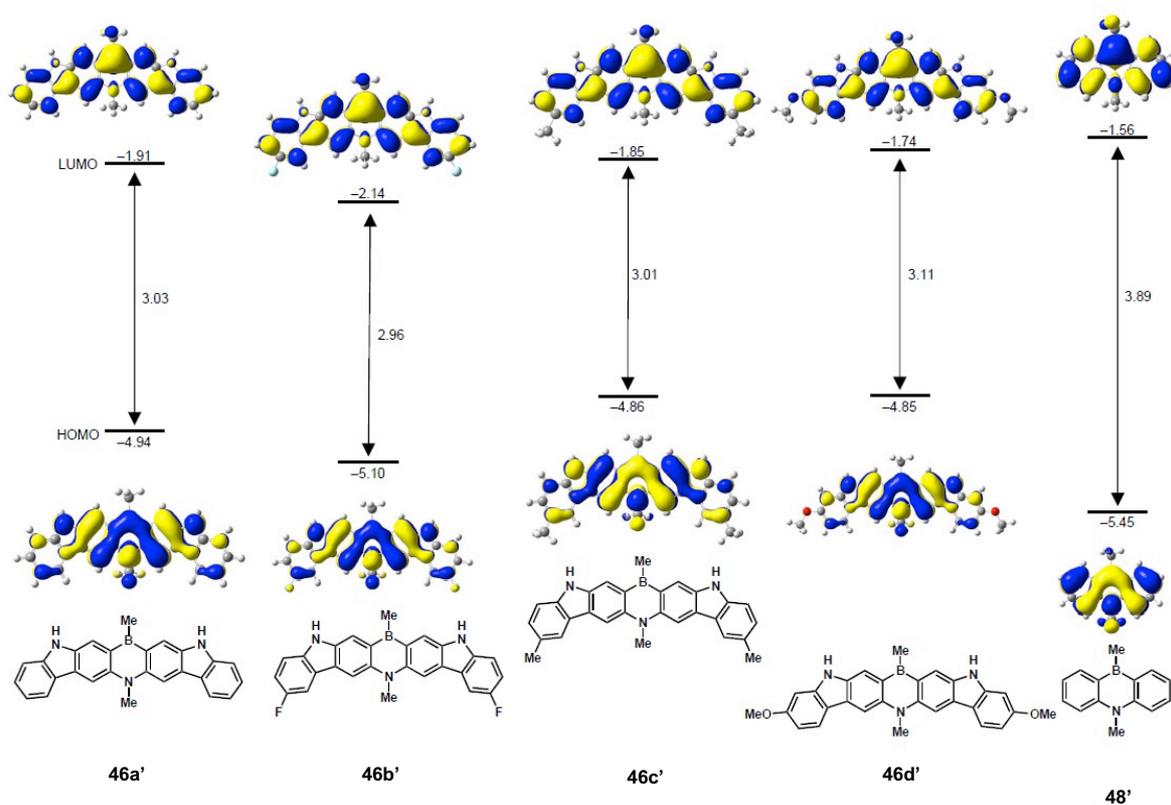


Figure 3-7. カルバゾールが縮環したアザボリン **46'**・ジベンゾアザボリン **48'**のフロンティア軌道とエネルギー準位

Table 3-3. カルバゾール縮環アザボリン **46'**とジベンゾアザボリン **48'** の TD-DFT

計算の結果 (B3LYP/6-311+G(d)//B3LYP/6-311G(d))

	HOMO	LUMO	ΔE	$\lambda_{\text{calcd}}/\text{nm}$
	/eV	/eV	/eV	(f)
46a'	-4.94	-1.91	3.03	478 (0.0535)
46b'	-5.10	-2.14	2.96	492 (0.0518)
46c'	-4.86	-1.85	3.01	483 (0.0525)
46d'	-4.85	-1.74	3.11	465 (0.0522)
48'	-5.45	-1.56	3.89	366 (0.0767)

理論計算の結果、観測された吸収波長と一致していることがわかった。ジベンゾアザボリン **48'**と比較して、カルバゾール縮環アザボリン **46'**は、アザボリンユニットの周辺部位の共役系の拡張により HOMO-LUMO エネルギーギャップが縮小することがわかった。また、紫外可視光吸収スペクトルにおいて約 500 nm 付近に観測された吸収は HOMO から LUMO への遷移と示唆される。フルオロ基を有する **46b'**は、**46a'**と比較して HOMO-LUMO エネルギーギャップはほとんど変わらないが、HOMO および LUMO 準位が安定化することがわかった。これは、サイクリックボルタメトリー測定で観測された一段階目の酸化波が **46b**の方が**46a**よりもわずかにアノードシフトしていたことと一致する。メチル基を有する **46a'**も HOMO-LUMO エネルギーギャップは **46a'**と同等であるが、HOMO および LUMO 準位が **46a'**と比較して上昇することがわかった。これは、電子求引性の置換基であるフルオロ基を導入した **46b'**と対照的な結果である。また、置換基の導入位置が異なる **46d'**は電子供与性の置換基であるメトキシ基であるが、4位の位置に電子供与性のメチル基を導入した **46c'**よりも LUMO 準位がさらに上昇することが明らかとなった。この結果、HOMO-LUMO エネルギーギャップが大きくなり、吸収および発光波長が短波長側にシフトしたと考えられる。

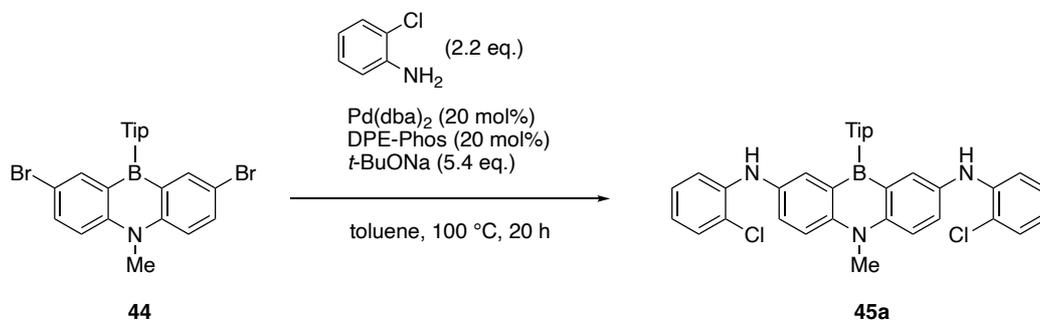
3-7 総括

ブromo基を有するジベンゾアザボリンに対して Buchwald-Hartwig アミノ化反応と C-H 活性化-分子内環化反応を利用したブromo基の化学変換を利用して、カルバゾールが縮環したアザボリンを短工程で合成した。単結晶 X 線構造解析からカルバゾール縮環アザボリンは高い平面性をもつ構造であることがわかった。また、ホウ素上の置換基の立体障害により分子内環化反応が選択的に進行することがわかった。紫外可視光吸収および蛍光スペクトル測定の結果からアザボリンユニットの周辺部位の共役系の拡張により HOMO-LUMO エネルギーギャップが縮小することがわかった。さらに、カルバゾール構造に起因して、ラジカルカチオンやジカチオン種の安定性が向上していた。本研究において、ブromo基の化学変換を利用した短工程での共役拡張アザボリンの合成は、優れた発光特性を有するヘテラボリン類の合成法の一つとしての利用が期待できる。今後、カルバゾールが縮環したアザボリンに電子供与基を導入した D-A 型もしくは D-A-D 型の分子を設計し、黄色～赤色領域の TADF 発光体の開発を検討する予定である。また、アザボリンユニットの周辺部位にアントラセン骨格やフェナントレン骨格を縮環させることで、さらなる HOMO-LUMO エネルギーギャップの縮小を行い、赤色～近赤外領域での高効率発光が期待でき、生体認証、センサー、光通信用の EL 発光体としての応用が期待できる。また、また、ブromo化されたジベンゾチアボリンやジベンゾオキサボリンを原料として、ブromo基の化学変換を経由した π 共役系の拡張を行うことで、短工程でのラダー型ヘテラボリンと多重共鳴効果の複合化が可能となり、可視光領域において狭帯域発光が可能な有機 EL 用の発光材料への展開が期待できる。

3-8 実験項

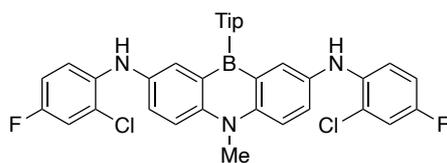
すべての実験は、特に断りがない限り窒素風船、または真空ラインを用いて、窒素雰囲気下で行われた。試薬は東京化成株式会社、関東化学株式会社、富士フイルム和光純薬株式会社、Sigma Aldrich の製品を用いた。分取ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)は、JAIGEL 1H+2H GPC columns を装備した Shimadzu Prominence HPLC system を用いて行った。カラムクロマトグラフィーは、富士フイルム和光純薬株式会社製のシリカゲル 70 PF254 プレート-ワコー、関東化学株式会社製のシリカゲル 60 N (球状、中性、100-210 μm)もしくは富士フイルム和光純薬株式会社製の活性アルミナを用いて行った。 ^1H 、 ^{19}F 、 ^{13}C NMR スペクトルは、Bruker Avance III 400 型を用いて測定した。紫外可視吸収スペクトルは、島津製作所 UV-3101PC 型分光光度計、蛍光スペクトルは、日立製作所 F-4500 分光光度計を用いて測定を行った。蛍光量子収率は、浜松ホトニクス C11347-01 絶対量子収率測定装置を用いて測定した。高分解能質量分析は、Bruker micrOTF または timsTOF (IMS-QTOF)分光計を用いて、APPI-Direct Probe または MALDI 法で測定した。電気化学的測定は、BAS Electrochemical Analyzer Model 1210C を用いて、窒素雰囲気下で測定を行った。密度汎関数理論 (DFT) 計算は、Gaussian 16 (revision C.01) を用いて行った^[9]。Bis (2-bromophenyl)methylamine (**50**)は文献^[10]に従って調製した。

ジアミノ化体 **45** の合成



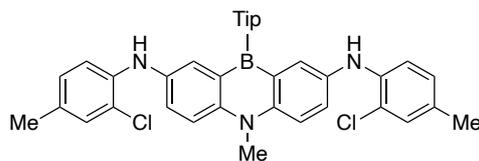
シュレンク管に **44** (0.55 g, 1.0 mmol)、2-クロロアニリン (0.23 mL, 2.2 mmol)、 Pd(dba)_2 (0.12 g, 0.20 mmol, 20 mol%)、DPE-Phos (0.11 g, 0.20 mmol, 20 mol%)、 $t\text{-BuONa}$ (0.48 g, 5.0 mmol)を加え、脱水トルエン (5 mL)を加え 100 °Cで 20 時間攪拌した。塩化アンモニウム水溶液で反応を停止し、クロロホルムで抽出を行った。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を減圧留去した。反応粗生成物を、カラムクロマトグラフィー(Al_2O_3 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexane}$ = 1:1, v/v)を行った後、良溶媒にクロロホルム、貧溶媒にメタノールを用いて再沈殿を行い、**45a**を黄色固体として得た。(0.37 g, 0.57 mmol, 57 %)

mp 240 °C (dec.). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 0.99 (d, $J=6.8$ Hz, 12H), 1.32 (d, $J=6.9$ Hz, 6 H), 2.42 (sept, $J=6.8$ Hz, 2 H), 2.95 (sept, $J=6.9$ Hz, 1 H), 4.14 (s, 3 H), 6.04 (brs, 2 H), 6.66 - 6.71 (m, 2 H), 6.90 (dd, $J=8.2$ Hz, 1.6 Hz, 2 H), 7.06 (s, 2H), 7.29(dd, $J=8.0$ Hz, 1.4 Hz, 2 H), 7.62 (dd, $J=9.1$ Hz, 2.8 Hz, 2H), 7.66 (d, $J=2.6$ Hz, 2 H), 7.71(d, $J=9.1$ Hz, 2 H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 24.29, 24.46, 34.35, 35.15, 35.90, 113.85, 116.13, 119.23, 120.01, 120.18, 127.53, 129.63, 129.77, 131.18, 132.73, 142.36, 143.05, 148.12, 150.44 (Two aromatic ^{13}C signals corresponding to the carbon atoms *ipso* to the B atom could not be observed); HRMS (APPI) m/z calcd for $\text{C}_{40}\text{H}_{42}\text{BCl}_2\text{N}_3$ 645.2849. Found: 645.2845 (M^+).



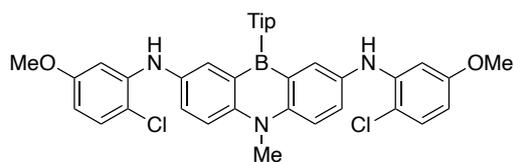
45b

黄色固体 mp 238 °C (dec.). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 0.98 (d, $J = 6.8$ Hz, 12 H), 1.33 (d, $J = 7.0$ Hz, 6 H), 2.40 (sept, $J = 6.8$ Hz, 2 H), 2.96 (sept, $J = 6.9$ Hz, 1 H), 4.13 (s, 3 H), 5.82 (brs, 2 H), 6.70-6.75 (m, 2 H), 6.85 (dd, $J = 9.2$ Hz, 5.3 Hz, 2 H), 7.03 (s, 2 H), 7.08 (dd, $J = 8.3$ Hz, 2.9 Hz, 2 H), 7.55-7.59 (m, 4 H), 7.70 (d, $J = 9.0$ Hz, 2 H); ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ -124.21 (m, 2F); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 24.29, 24.53, 34.36, 35.13, 35.87, 114.19, 115.13, 116.22, 116.76, 119.99, 129.12, 130.25, 133.29, 138.91, 142.88, 148.22, 150.46, 154.55, 156.94 (Two aromatic ^{13}C signals corresponding to the carbon atoms *ipso* to the B atom could not be observed); HRMS (APPI) m/z calcd for $\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{BCl}_2\text{N}_3\text{F}_2$ 681.2660. Found: 681.2654 (M^+).



45c

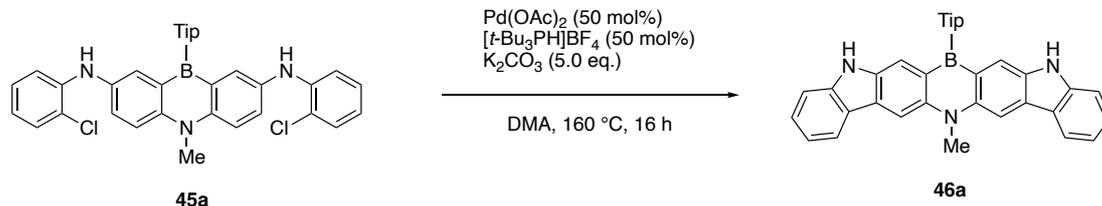
黄色固体 mp 218 °C (dec.). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 0.98 (d, $J = 6.8$ Hz, 12 H), 1.33 (d, $J = 6.9$ Hz, 6 H), 2.22 (s, 6H) 2.42 (sept, $J = 6.8$ Hz, 2 H), 2.95 (sept, $J = 6.9$ Hz, 1H), 4.12 (s, 3 H), 5.89 (brs, 2 H), 6.78 (dd, $J = 8.4$, 1.3 Hz, 2H), 6.85 (d, $J = 8.3$ Hz, 2 H), 7.03 (s, 2 H), 7.12 (d, $J = 1.4$ Hz, 2 H), 7.57 (dd, $J = 8.6$, 2.8 Hz, 2 H), 7.60 (d, $J = 2.5$ Hz, 2H), 7.68 (d, $J = 9.1$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 20.22, 24.31, 24.57, 34.38, 35.11, 35.76, 114.43, 116.00, 119.95, 120.43, 128.07, 128.98, 129.21, 129.98, 130.02, 133.36, 139.68, 142.66, 148.03, 150.45 (Two aromatic ^{13}C signals corresponding to the carbon atoms *ipso* to the B atom could not be observed); HRMS (APPI) m/z calcd for $\text{C}_{42}\text{H}_{46}\text{BCl}_2\text{N}_3$ 673.3162. Found: 673.3154 (M^+).



45d

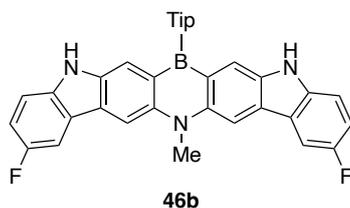
黄色固体 mp 242 °C (dec.). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 0.98 (d, $J = 6.8$ Hz, 12 H), 1.34 (d, $J = 6.9$ Hz, 6 H), 2.41 (sept, $J = 6.8$ Hz, 2 H), 2.97 (sept, $J = 6.9$ Hz, 1 H), 3.60 (s, 6H), 4.13 (s, 3 H), 6.02 (brs, 2 H), 6.26 (dd, $J = 8.9, 2.9$ Hz, 2H), 6.42 (d, $J = 2.8$ Hz, 2 H), 7.04 (s, 2 H), 7.18 (d, $J = 8.7$ Hz, 2 H), 7.64 - 7.72 (m, 6 H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 24.28, 24.58, 34.33, 35.16, 35.95, 55.55, 100.27, 104.60, 112.16, 116.18, 120.08, 129.15, 129.86, 129.90, 131.10, 132.63, 143.16, 143.08, 150.49, 159.47 (Two aromatic ^{13}C signals corresponding to the carbon atoms *ipso* to the B atom could not be observed); HRMS (APPI) m/z calcd for $\text{C}_{42}\text{H}_{46}\text{BCl}_2\text{N}_3\text{O}_2$ 705.3060. Found: 705.3051 (M^+).

カルバゾールが縮環したアザボリン **46** の合成

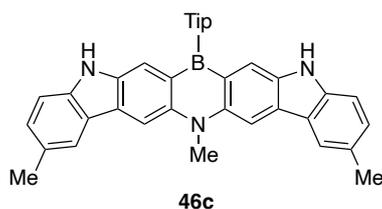


シュレンク管に **45a** (0.10 g, 0.16 mmol)、酢酸パラジウム (0.020 g, 0.087 mmol)、 $[\text{t-Bu}_3\text{PH}]\text{BF}_4$ (0.023 g, 0.080 mmol)、炭酸カリウム (0.12 g, 0.84 mmol)、脱水 DMA (3 mL)を加え 160 °C で 20 時間攪拌を行った。塩化アンモニウム水溶液で反応を停止し、ジエチルエーテルで抽出を行った。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥させた後、溶媒を減圧留去した。反応粗生成物をカラムクロマトグラフィー (SiO_2 , hexane/ CHCl_3 = 1:1, v/v)で精製を行い、**46a** をオレンジ色固体として得た。(0.063 g, 0.11 mmol, 71%)

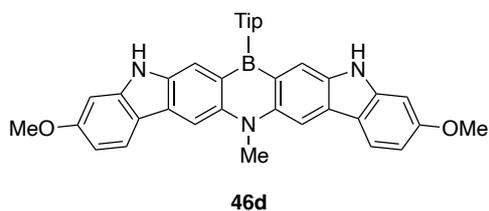
mp >300°C. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) δ 0.99 (d, J = 6.8 Hz, 12H), 1.45 (d, J = 7.0 Hz, 6H), 2.58 (sept, J = 6.8 Hz, 2H), 3.10 (sept, J = 7.0 Hz, 1H), 4.45 (s, 3H), 7.21 (dt, J = 7.1, 1.4 Hz, 2H), 7.24 (s, 2H), 7.457.52 (m, 4H), 7.91 (d, J = 0.4 Hz, 2H), 8.39 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 8.63 (s, 2H), 10.08 (brs, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) δ 24.66, 24.81, 35.31, 35.81, 37.02, 105.32, 111.74, 118.09, 119.20, 120.66, 122.20, 123.97, 128.29, 130.55, 135.20, 142.25, 143.68, 148.56, 151.54 (Two aromatic ^{13}C signals corresponding to the carbon atoms ipso to the B atom could not be observed probably because of the signal broadening); HRMS (APPI) m/z calcd for $\text{C}_{40}\text{H}_{41}\text{BN}_3$ 574.3394. Found: 574.3385 ($[\text{M} + \text{H}]^+$).



オレンジ色固体 mp >300 °C. ^1H NMR (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) δ 0.99 (d, $J = 6.8$ Hz, 12H), 1.44 (d, $J = 6.9$ Hz, 6H), 2.55 (sept, $J = 6.8$ Hz, 2H), 3.09 (sept, $J = 7.0$ Hz, 1H), 4.43 (s, 3H), 7.24 (s, 2H), 7.28 (dt, $J = 8.8, 2.6$ Hz, 2H), 7.51 (dd, $J = 8.7, 4.2$ Hz, 2H), 7.93 (s, 2H), 8.16 (dd, $J = 9.2, 2.6$ Hz, 2H), 8.66 (s, 2H), 10.13 (brs, 2H); ^{19}F NMR (376 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) δ -126.97 (m, 2F); ^{13}C NMR (100 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) δ 24.64, 24.79, 35.30, 35.86, 37.01, 105.75, 107.60, 112.58, 115.87, 118.54, 120.71, 124.37, 130.22, 136.19, 140.08, 142.08, 148.68, 151.53, 156.54, 158.85 (one aromatic ^{13}C signal corresponding to an *ipso*-carbon atom to the B atom could not be observed); HRMS (APPI) m/z calcd for $\text{C}_{40}\text{H}_{39}\text{BN}_3\text{F}_2$ 610.3207. Found: 610.3214 ($[\text{M} + \text{H}]^+$).

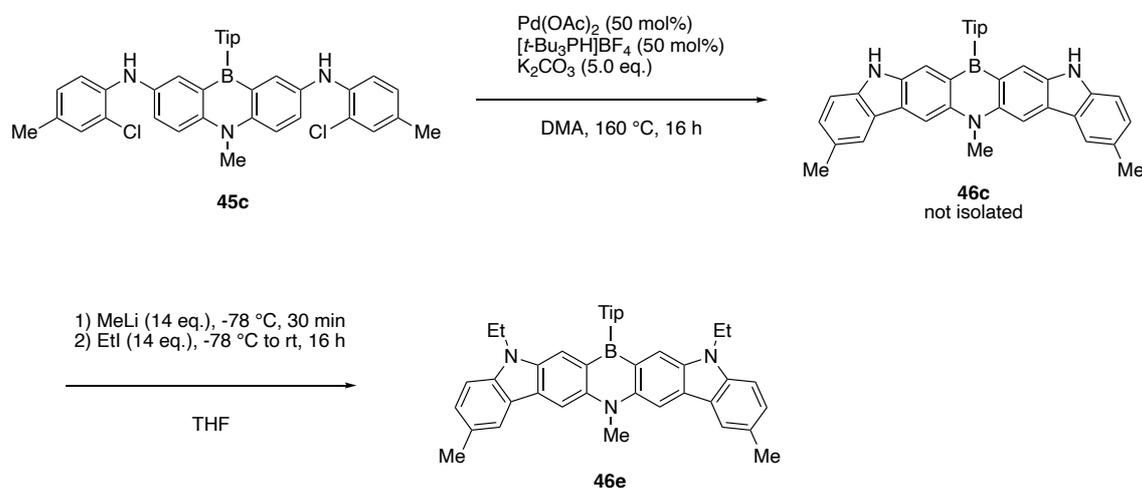


オレンジ色固体 mp >300 °C. ^1H NMR (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) δ 0.98 (d, $J = 7.0$ Hz, 12H), 1.44 (d, $J = 7.0$ Hz, 6H), 2.54-2.61 (m, 8H), 3.09 (sept, $J = 6.8$ Hz, 1H), 4.45 (s, 3H), 7.23 (s, 2H), 7.31 (dd, $J = 8.0, 1.2$ Hz, 2H), 7.39 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.87 (s, 2H), 8.19 (m, 2H), 8.58 (s, 2H), 9.92 (brs, 2H); ^{13}C NMR spectrum could not be measured due to the low solubility; HRMS (APPI) m/z calcd for $\text{C}_{42}\text{H}_{45}\text{BN}_3$ 602.3780. Found: 602.3713 ($[\text{M} + \text{H}]^+$).



黄色固体 mp >300 °C. ^1H NMR (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) δ 0.98 (d, $J = 6.8$ Hz, 12H), 1.44 (d, $J = 6.9$ Hz, 6H), 2.56 (sept, $J = 6.8$ Hz, 2H), 3.09 (sept, $J = 6.9$ Hz, 1H), 3.90 (s, 6H), 4.38 (s, 3H), 6.81 (dd, $J = 8.6, 2.1$ Hz, 2H), 7.02 (d, $J = 2.1$ Hz, 2H), 7.23 (s, 2H), , 7.80 (s, 2H), 8.21 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 8.46 (s, 2H), 9.95 (brs, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) δ 24.68, 24.82, 35.30, 35.70, 36.94, 55.81, 95.22, 104.32, 108.54, 117.52, 117.59, 120.59, 122.94, 130.75, 135.31, 142.47, 145.24, 148.37, 151.55, 161.58 (Two aromatic ^{13}C signals corresponding to the carbon atoms *ipso* to the B atom could not be observed); HRMS (APPI) m/z calcd for $\text{C}_{42}\text{H}_{45}\text{BN}_3\text{O}_2$ 634.3607. Found: 634.3597 ($[\text{M} + \text{H}]^+$).

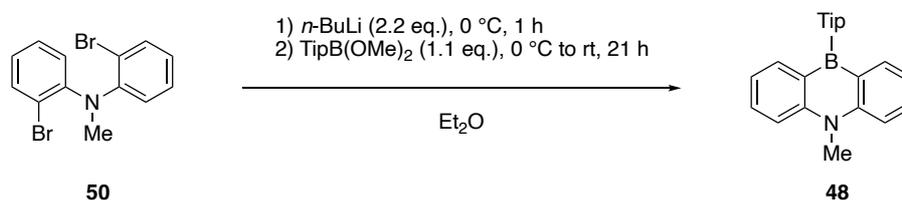
アザボリン **46g** の合成



シュレンク管に **45c** (0.20 g, 0.30 mmol)、酢酸パラジウム (0.032 g, 0.14 mmol)、 $[\text{t-Bu}_3\text{PH}]\text{BF}_4$ (0.044 g, 0.15 mmol)、炭酸カリウム (0.20 g, 1.5 mmol)、脱水 DMA (3 mL)を加え 160°C で 20 時間攪拌した。塩化アンモニウム水溶液で反応を停止し、ジエチルエーテルで抽出を行った。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を減圧留去した。**46c** を含む反応粗生成物を THF (20 mL)に溶解させ、 -78°C で MeLi (1.1 M in Et₂O, 3.7 mL, 4.1 mmol)を滴下し、30 分攪拌した。その後、 -78°C でヨードエタン (0.33 mL, 4.1 mmol)を加え、室温に昇温させ 16 時間攪拌した。塩化アンモニウム水溶液を加え反応を停止し、クロロホルムで抽出を行った。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を減圧留去した。反応粗生成物をカラムクロマトグラフィー(SiO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexane} = 1:1$, v/v)を行った後、良溶媒にクロロホルム、貧溶媒にメタノールを用いて再沈殿を行い、**46g** を赤色固体として得た。(74 mg, 0.11 mmol, 38% from **45c**)

mp $>300^\circ\text{C}$. ^1H NMR (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) δ 1.02 (d, $J = 6.8$ Hz, 12H), 1.28 (m, 6H), 1.42 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H), 2.54-2.61 (m, 8H), 3.09 (sept, $J = 6.8$ Hz, 1H), 4.30 (quart, $J = 7.2$ Hz, 4H), 4.47 (s, 3H), 7.26 (s, 2H), 7.37 (dd, $J = 8.4, 1.2$ Hz, 2H), 7.43 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 7.83 (s, 2H), 8.01 (s, 2H), 8.22 (s, 2H), 8.64 (brs, 2H); ^{13}C NMR spectrum could not be measured due to the low solubility; HRMS (APPI) m/z calcd for $\text{C}_{46}\text{H}_{53}\text{BN}_3$ 658.4334. Found: 658.4341 ($[\text{M} + \text{H}]^+$).

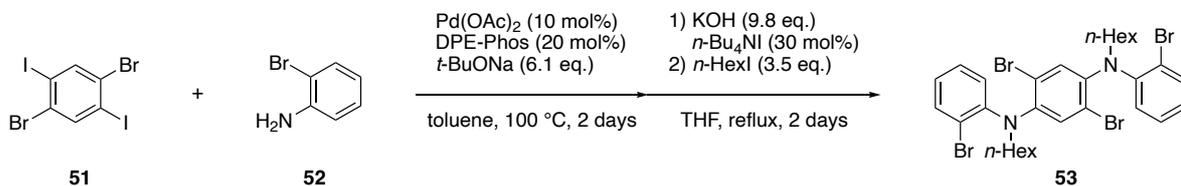
ジベンゾアザボリン **48** の合成



Bis(2-dibromophenyl) methylamine **50** (0.30 g, 0.88 mmol)をジエチルエーテル(30 mL)に溶解し、0 °Cで *n*-BuLi (1.2 mL, 1.60 M in hexane, 1.9 mmol)を滴下し、0 °Cで1時間攪拌した。その後、TipB(OMe)₂ (0.17 mL, 0.97 mmol)を0 °Cで加え、室温で21時間攪拌した。塩化アンモニウム水溶液で反応を停止し、クロロホルムで抽出を行った。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を減圧留去した。反応粗生成物をクロロホルム/メタノールで再結晶を行い、**48**を無色固体として得た。(70 mg, 0.18 mmol, 21 %).

mp 187 °C (dec.). ¹H NMR δ 0.97 (d, *J* = 6.8 Hz, 12 H), 1.36 (d, *J* = 6.9 Hz, 6H), 2.37 (sept, *J* = 6.8 Hz, 2H). 3.00 (sept, *J* = 6.9 Hz, 1H), 4.10 (s, 3H), 7.08 (s, 2H), 7.11-7.15 (m, 2H), 7.67 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.74 (td, *J* = 7.9, 1.9 Hz, 2H), 7.79 (dd, *J* = 7.6, 1.6 Hz, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 24.37, 24.46, 34.40, 35.21, 35.57, 114.68, 119.36, 119.85, 133.31, 138.34, 146.19, 147.87, 150.61 (Two aromatic ¹³C signals corresponding to the carbon atoms *ipso* to the B atom could not be observed); HRMS (APPI) *m/z* calcd for C₂₈H₃₄BN: 395.2784. Found: 395.2779 (M⁺).

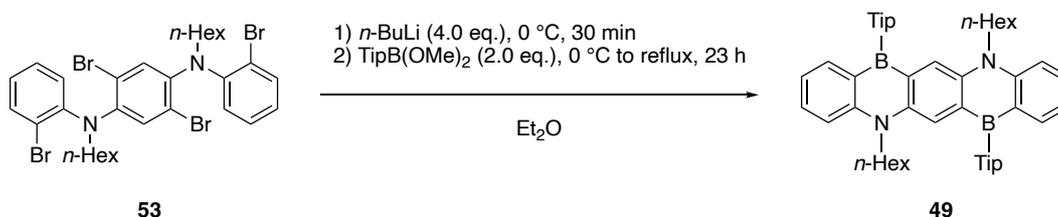
2,5-Dibromo-*N,N'*-bis(2-bromophenyl)-*N,N'*-dihexylbenzene-1,4-diamine (**53**)の合成



シュレンク管に 1,4-ジブロモ-2,5-ジヨードベンゼン (**51**) (0.51 g, 1.0 mmol)、酢酸パラジウム (23 mg, 0.10 mmol)、DPE-Phos (0.11 g, 0.21 mmol)、*t*-BuONa (0.59 g, 6.1 mmol)、2-ブロモアニリン **52** (0.34 mL, 3.1 mmol)、脱水トルエン (10 mL) を加え 100 °C で 2 日間攪拌した。塩化アンモニウム水溶液で反応を停止し、クロロホルムで抽出を行った。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を減圧留去した。反応粗生成物をカラムクロマトグラフィー(SiO₂, CH₂Cl₂ only)を行い、褐色固体を得た。得られた褐色固体を THF (10 mL) に溶解させ、水酸化カリウム (0.55 g, 9.8 mmol) と *n*-Bu₄NI (0.12 mg, 0.33 mmol) を加え、1 時間還流を行った。その後、*n*-HexI (0.51 mL, 3.5 mmol) を加え、2 日間還流した。塩化アンモニウム水溶液を加え反応を停止し、クロロホルムで抽出を行った。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を減圧留去した。反応粗生成物をヘキサンで洗浄し、**53** を無色固体として得た。(0.10 g, 0.13 mmol, 13%).

mp 120 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 0.87 (t, *J* = 6.87 Hz, 6H), 1.26 - 1.37 (m, 12H), 1.63 (quint., *J* = 7.61 Hz, 4H), 3.51 (t, *J* = 7.94 Hz, 4H), 6.93 (m, 2H), 6.99 (dd, *J* = 8.1, 1.5 Hz, 2H), 7.11 (s, 2H), 7.23 (dd, *J* = 7.7, 1.2 Hz, 2H), 7.55 (dd, *J* = 8.0, 1.5 Hz, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 14.14, 22.73, 26.69, 27.82, 31.67, 53.47, 120.10, 121.18, 124.93, 124.95, 127.80, 130.16, 134.66, 144.05, 146.98; HRMS (APPI) *m/z* calcd for C₃₀H₃₆Br₄N₂: 739.9612. Found: 739.9604 (M⁺).

ペンタセン型アザボリン **49** の合成



53 (0.30 g, 0.40 mmol)をジエチルエーテル(30 mL)に溶解させ、*n*-BuLi (1.0 mL, 1.60 M in hexane, 1.6 mmol)を0 °Cで滴下した後、30分間、0 °Cで攪拌した。その後、TipB(OMe)₂ (0.24 mL, 0.80 mmol)を0 °Cで加え、23時間還流を行った。室温に冷却後、溶媒を減圧留去し、反応粗生成物を蒸留水、メタノール、ヘキサンの順番に洗浄し **49** を黄色固体として得た。(0.18 g, 0.21 mmol, 52 %).

mp 298 °C (dec.). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 0.93 (t, *J* = 7.0 Hz, 6H), 1.02 (d, *J* = 6.8 Hz, 24 H), 1.19-1.36 (m, 12H), 1.39 (d, *J* = 6.8 Hz, 12H), 1.89 (brs, 4H), 2.45 (m, 4H), 3.03 (quint., *J* = 7.0 Hz, 2H), 4.28 (brs, 4H), 7.06 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H), 7.14 (s, 4H), 7.53 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.71 (m, 2H), 8.00 (dd, *J* = 7.7, 1.7 Hz, 2H), 8.06 (s, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 22.74, 22.42, 24.42, 24.67, 24.75, 26.39, 27.25, 31.64, 34.51, 35.21, 48.41, 114.03, 118.27, 119.86, 122.63, 133.91, 137.86, 139.01, 145.76, 148.07, 150.73 (Three aromatic ¹³C signals corresponding to the carbon atoms *ipso* to the B atom could not be observed); HRMS (APPI) *m/z* calcd for C₆₀H₈₂B₂N₂: 852.6664. Found: 852.6652 (M⁺).

X 線結晶構造解析

46b の単結晶は、トルエン溶液から室温下で再結晶を行い作成した。反射データは、Rigaku VariMax Mo optic system (λ 0.71073 Å)を装備した Rigaku Saturn 724+回折計を用いて、-100 °Cで測定した。強度データは、CrysAlisPro 1.171.40.53 (Rigaku Oxford Diffraction)を用いて処理をした。構造は、直接法 (SHELXT-2014/5)で解析し、SHELXL-2018/1 プログラム^[1]で精密化を行った。

Empirical formula $C_{40}H_{38}BF_2N_3 \cdot 0.5(C_7H_8)$, FW 655.61, crystal size $0.220 \times 0.040 \times 0.020$ mm³, Space group *P*-1, *a* 9.6384 (5), *b* 12.3001 (7), *c* 14.7082 (8) Å, α 82.359 (5), β 84.165(4), γ 83.714(4)°, *V* 1711.2(2) Å³, *Z* 2 *D*_{calcd} 1.272 g cm⁻³, μ 0.081 mm⁻¹, *F*(000) 694, $1.678 \leq \theta \leq 25.246^\circ$, Reflections collected 18461, Independent reflections 6207 (*R*_{int} 0.0605), Completeness to θ_{\max} 99.9%, GOF on *F*² 1.053, *R*₁ [*I* > 2 σ (*I*)] 0.0611, *wR*₂ (all data) 0.1651, Largest diffraction peak and hole are 0.247 and -0.261 e Å⁻³, respectively. The crystallographic data for **46b** (CCDC 1997765) can be obtained free of charge from the Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/structures.

3-9 参考文献

- [1] T. Agou, J. Kobayashi, T. Kawashima, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8051–8060.
- [2] T. Agou, H. Arai, T. Kawashima, *Chem.Lett.* **2010**, *39*, 612-613.
- [3] S. Oda, T. Hatakeyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2021**, *94*, 950-960.
- [4] H. Hirai, K. Nakajima, S. Nakatsuka, K. Shiren, J. Ni, S. Nomura, T. Ikuta, T. Hatakeyama, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 13581-13585.
- [5] S. M. Suresh, E. Duda, D. Hall, Z. Yao, S. Bagnich, A. M. Z. Slawin, H. Bässler, D. Beljonne, M. Buck, Y. Olivier, A. Köhler, E. Zysman-Colman, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 6588–6599.
- [6] T. Agou, J. Kobayashi, T. Kawashima, *Chem. Commun.*, **2007**, 3204-3206
- [7] L.-C. Campeau, M. Parisien, A. Jean, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 581-590.
- [8] T. Agou, M. Sekine, J. Kobayashi, T. Kawashima, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 5056.
- [9] Gaussian 16, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2019.
- [10] M. Uchiyama, Y. Matsumoto, S. Nakamura, T. Ohwada, N. Kobayashi, N. Yamashita, A. Matsumiya, T. Sakamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 28, 8755–8759.
- [11] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, *C71*, 3-8.

第 4 章

総括

本研究は、EL 発光の狭帯域化と優れた発光効率を両立する発光材料の開発を目的として、ラダー型ヘテラボリンと多重共鳴効果を複合化した新規な含ホウ素共役分子の合成を実施し、EL 素子を作成し発光特性を明らかにしたものである。硫黄原子の内部重原子効果による電子摂動を利用することで逆項間交差が加速し、従来の多重共鳴型の TADF 発光体と比較することにより、高電流密度領域でのロールオフ挙動の改善を達成した。これらの成果は、多重共鳴型の TADF 分子の適切な位置に硫黄を導入することで、狭帯域発光と高い EL 性能を兼ね揃えた発光材料の開発が可能となり、現在実用化されている蛍光、リン光材料に替わる次世代の有機 EL 材料への展開が期待できる。

ブromo化されたジベンゾアザボリンを用いて、2-クロロアニリン誘導体との Buchwald-Hartwig アミノ化反応と、続く C-H 活性化-分子内環化反応によりカルバゾールが縮環した共役拡張アザボリンの短工程での合成を達成した。アザボリンユニットの周辺部位の共役拡張により、HOMO-LUMO エネルギーギャップの縮小に起因した吸収、蛍光波長の長波長シフトや蛍光量子収率の向上を達成した。

今後の展開として、アザボリンユニットの周辺部位にアントラセンやフェナントレンなどのアセン骨格を縮環させることにより、HOMO-LUMO エネルギーギャップがさらに縮小し、赤色~近赤外領域で高効率発光が期待でき、生体認証、センサー、光通信への応用が期待できる。さらに、ブromo化されたジベンゾチアボリンやジベンゾオキサボリンに対して、カルバゾールなどのジリールアミンを導入し、続くボラ-フリーデルクラフツ反応を行うことで、ラダー型ヘテラボリンと多重共鳴効果の複合化を短工程で実施することができ、可視光領域において狭帯域発光と高い EL 性能を両立した発光材料の創製が期待できる。これらの発光材料の開発に加えて、発光体の性能を最大限に発揮できるような EL 素子の構造の最適化についても併せて検証していく必要がある。

本研究に関する論文

Synthesis of carbazole-fused Azaborines via a Pd-catalyzed C-H activation-cyclization reaction

Masakazu Nagata, Taku Oshiro, Yoshiyuki Mizuhata, Norihiro Tokitoh, N.; Takaaki Hosoya, Shigeyuki Yamada, Tsutomu Konno, Hiroki Fukumoto, Toshio Kubota, Tomohiro Agou, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2021**, *94*, 21-23.

Fused-nanocyclic multi-resonance delayed fluorescence emitter based on ladder-thiaborine exhibiting narrowband sky-blue emission with accelerated reverse intersystem crossing

Masakazu Nagata, Hyukgi Min, Erika Watanabe, Hiroki Fukumoto, Yoshiyuki Mizuhata, Norihiro Tokitoh, Tomohiro Agou, Takuma Yasuda, *Angew. Chem. Int Ed.* **2021**, *60*, 20280-20285.

謝辞

本研究を行うにあたり、丁寧なご指導、ご鞭撻を賜りました吾郷友宏准教授に心から感謝申し上げます。同時に多くのご助言、ご指導を賜りました福元博基教授、近藤健助教、久保田俊夫名誉教授に深く感謝申し上げます。

2章および3章において、高分解能質量分析および単結晶 X 線構造解析、並びに3章において GPC による化合物の単離精製を行っていただきました京都大学の太城卓氏、水畑吉行准教授、時任宣博教授に厚く御礼申し上げます。

2章において、EL 素子の作成およびデバイス評価を行っていただきました九州大学の関赫基氏、安田琢磨教授に厚く御礼申し上げます。

3章において、蛍光量子収率の測定を行っていただいた京都工芸繊維大学の山田重之准教授、今野勉教授、単結晶 X 線構造解析についてご助言をいただきました茨城大学の細谷孝明講師に厚く御礼申し上げます。

私の学生生活および研究活動において多方面にわたり支えていただきました諸先輩の方々、同期の方々、後輩の方々に心より感謝申し上げます。

2022年1月 永田正和