

「ヘテロ元素導入を鍵とした $\pi$ 電子系機能性材料の創出」

関西学院大学理工学研究科

小田 晋

## 1 研究の背景と目的

近年、グラフェンの部分構造であるナノグラフェンに代表されるように、 $\pi$ 電子系化合物を用いた有機材料の進歩は著しく、実用化に向けて多くの研究者から注目を集めている。特に、分子骨格にヘテロ元素を組み込んだヘテロ $\pi$ 電子系化合物は優れた光化学特性や電気化学特性を示すことから、有機 EL や有機半導体、有機薄膜太陽電池への応用が期待されている。しかしながら、ヘテロ $\pi$ 電子系化合物の合成は未だ困難であり、導入できるヘテロ元素や分子骨格に限られている。また、多段階を必要としており、大量合成に適さないため、仮に優れた特性が得られたとしても、実用展開は容易ではない。これに対して、本研究では、芳香族化合物の C-H 結合を C-B 結合に直接変換する求電子的 C-H ホウ素化反応の開発を行う。安価な反応剤を用いた触媒的プロセスを実現し、有機ホウ素化合物の簡便な合成法の確立を目指す。また、これを鍵反応として、含ホウ素 $\pi$ 電子系機能性材料の開発を行う。

## 2 研究方法・研究内容

本研究では、求電子的 C-H ホウ素化反応を開発し、実践性と汎用性に優れた有機ホウ素化合物の合成法を確立する。また、これを用いて含ホウ素 $\pi$ 電子系機能性材料を創出することを目的とする。具体的には、以下の2つの課題に大別され、それぞれに段階的に取り組むことで目標を達成する。

### 1. 求電子的 C-H ホウ素化反応の開発

申請者の所属する研究室では、これまでに求電子的 C-H ホウ素化反応による含 BN ナノグラフェンの合成を達成している。本反応は添加剤を必要とせず、三ヨウ化ホウ素のみを作用させることで、電子豊富なトリアリールアミンに対し、4つのホウ素基を一挙に導入することに成功している。また、本手法は種々の芳香族化合物に対しても適用可能である。予備検討として、テトラリンに三ヨウ化ホウ素を作用させたところ、位置選択的に C-H ホウ素化が進行し、後処理としてピナコールを加えることで、アリールボロン酸ピナコールエステルをそれぞれ収率 84% で得た。これらの知見を元に、本研究では、実用的な求電子的 C-H ホウ素化反応の開発に着手する。また、複数のホウ素基を一挙に導入する多重ホウ素化反応へと展開していく。通常、求電子的反応においては、ホウ素原子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。本研究では、ピレンやペリレンといった多環芳香族化合物の多重ホウ素化反応の開発を実施する。

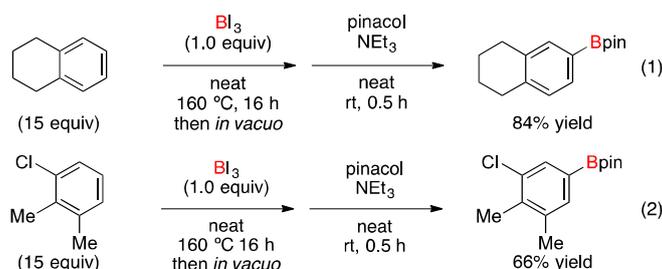
### 2. 求電子的 C-H ホウ素化反応による含ホウ素 $\pi$ 電子系機能性材料の創出

1で開発した求電子的 C-H ホウ素化反応を用いて、含ホウ素 $\pi$ 電子系機能性材料の開発を行う。具体的には、トリアリールアミンに対して、求核置換反応及び求電子的 C-H ホウ素化反応を行うことで、ホウ素を2つ、窒素を1つ有する含ホウ素多環芳香族化合物を合成する。本化合物は、ホウ素と窒素の多重共鳴効果により、半値幅の小さい熱活性化遅延蛍光 (TADF) を示すことが期待される。これを発光材料として用いた有機 EL 素子を作製し、その素子特性を評価する。

### 3 研究成果

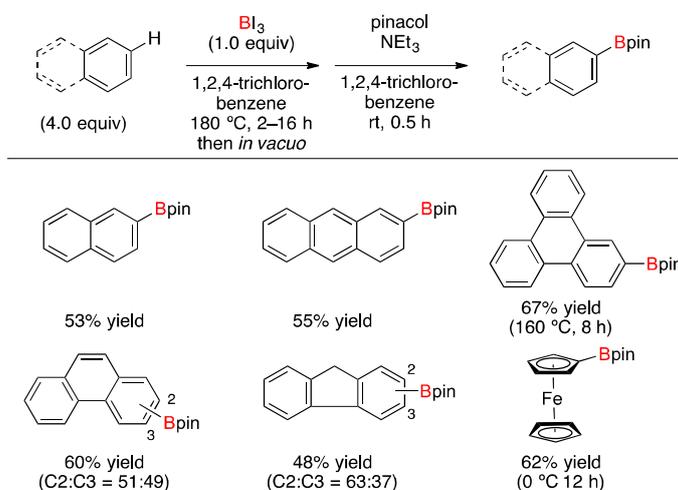
#### 1. 芳香族化合物に対する求電子的 C-H ホウ素化反応の開発

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 当量の三ヨウ素化ホウ素に対して 15 当量のテトラリンを加え、220 °C で 20 時間加熱攪拌を行った。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)。

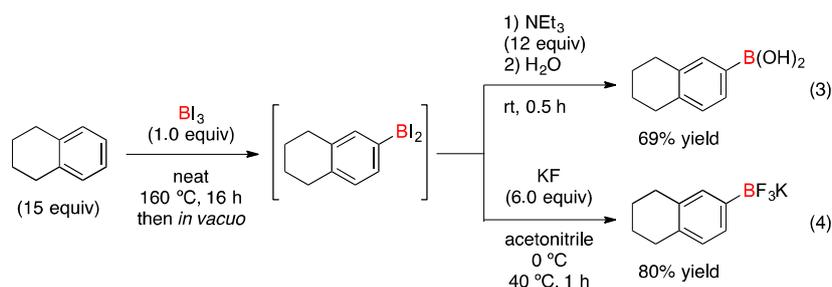


本手法は、ナフタレン、アントラセン、トリフェニレンといった多環芳香族化合物にも適用可能であり、それぞれ良好な収率で位置選択的にホウ素化体が得られた (Table 1)。一方で、フェナントレンやフルオレンの場合、2 位と 3 位にホウ素が導入された位置異性体の混合物となった。また、フェロセンを用いたところ、0 °C で反応が進行し、収率 62% で目的生成物が得られた。

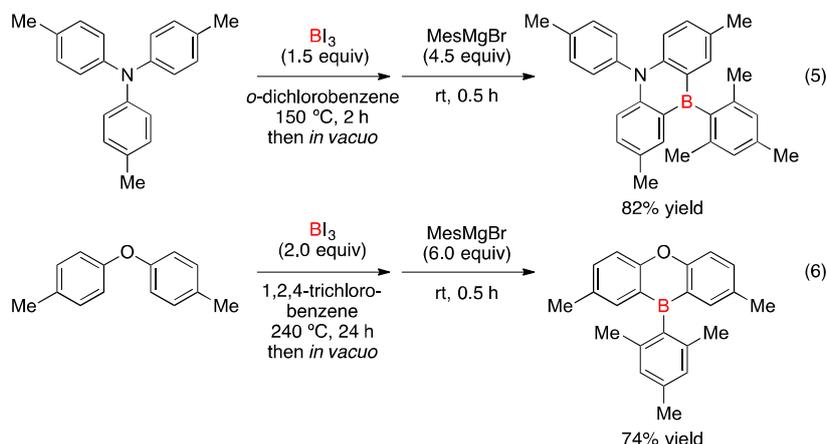
Table 1. Electrophilic C-H Borylation of Aromatic Compounds



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。

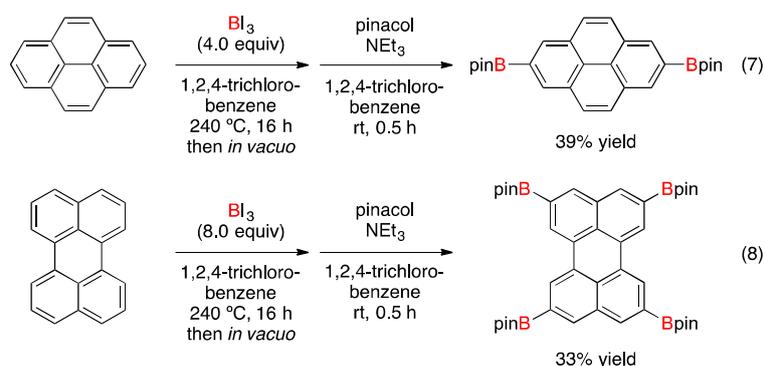


さらに、トリ-*p*-トリルアミンとジ-*p*-トリルエーテルの求電子的C-Hホウ素化反応を行った。まず、トリ-*p*-トリルアミンに対し、 $\text{BI}_3$ を1.5当量作用させた後、メシチルグリニヤール反応剤を加えて反応停止ところ、フェナザボリン類縁体を82%収率で得た(式5)。本反応は、メチル基の立体障害により窒素の*o*位で、位置選択的にホウ素化が進行し、引き続く分子内反応によりフェナザボリン骨格が形成されたと考えられる。ジ-*p*-トリルエーテルに対しても同様に、 $\text{BI}_3$ を2.0当量作用させて、メシチルグリニヤール反応剤を加えて反応停止することで、フェノキサボリン類縁体を74%収率で得た(式6)。



## 2. 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化ホウ素を過剰に用いることで多重ホウ素化が進行することがわかった。

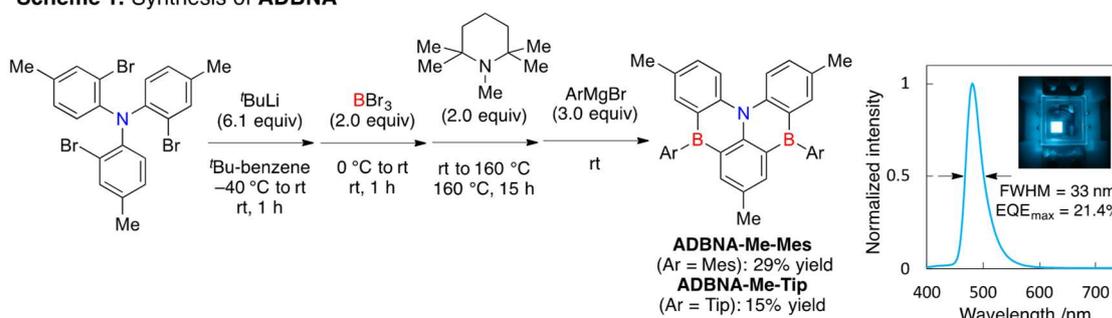


## 3. スカイブルー発光を示す熱活性化遅延蛍光材料の開発

求電子的C-Hホウ素化反応を用いて含ホウ素 $\pi$ 電子系機能性材料の開発を行った。具体的には、スカイブルー発光を示す熱活性化遅延蛍光(TADF)材料の開発に成功した。TADF材料は、貴金属を使用せずに100%の内部量子効率を達成できることから、有機ELの効率的な発光材料として注目を集めている。しかしながら、従来のTADF材料は、色純度が低く、半値全幅(FWHM)の大きい、幅広な発光スペクトルを与えるという問題点が挙げられる。そのため、カラーフィルターにより色純度を上げる必要があり、エネルギー損失が発生することから、実用化が困難である。これに対して、申請者が所属する研究室では、ホウ素と窒素の多重共鳴効果を利用することで、世界最高レベルの色純度を持つ青色TADF材料の開発に成功している。今回、同じ分子設計に基づいて、2つのホウ素原子と1つの窒素原子を

持つ TADF 材料 (ADBNA) の開発に成功した。トリアリールアミンに対して、求核置換反応及び求電子的 C-H ホウ素化によりホウ素を導入することで、ADBNA を得た。本化合物は、高い蛍光量子収率及び良好な TADF 特性を示すことを明らかにした。さらに、ADBNA を発光材料として用いた有機 EL 素子は、21.4% の高い外部量子効率 (EQE) と 33 nm の狭い FWHM のスカイブルー発光を示すことが分かった。

**Scheme 1. Synthesis of ADBNA**



本研究成果 1, 2 及び 3 は以下の学術誌 (*Organic Letters*) に掲載されている。また, 3 は Supplementary Cover に採用されている。

(1) "Multiple Electrophilic C–H Borylation of Arenes Using Boron Triiodide"

Oda, S.; Ueura, K.; Kawakami, B.; Hatakeyama, T.

*Org. Lett.* **2020**, *22*, 700–704.

(2) "Multiple Resonance Effect-Induced Sky-Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence with a Narrow Emission Band"

Oda, S.; Kawakami, B.; Kawasumi, R.; Okita, R.; Hatakeyama, T.

*Org. Lett.* **2019**, *21*, 9311–9314.

Selected as a Supplementary Cover of *Organic Letters*.

#### 4 生活や産業への貢献および波及効果

求電子的 C-H ホウ素化反応は、国外では Ingleson や Oestreich らが精力的に開発を行っており、遷移金属触媒による直接的な C-H 活性化反応に代わる有機ホウ素化合物の合成法として、当該分野に於いて注目を集めている研究課題である。しかしながら、現状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、本研究では添加剤を必要としない高活性かつ安価な反応剤を用いることで、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。これにより、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が与え、さまざまな波及効果が期待される。