

令和 4 年 6 月 8 日現在

機関番号：34504

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K15291

研究課題名(和文)熱活性化遅延蛍光分子を用いた光レドックス触媒反応の開発

研究課題名(英文) Photoredox catalyzed reactions using thermally activated delayed fluorescent molecules

研究代表者

小田 晋(Oda, Susumu)

関西学院大学・理学部・助教

研究者番号：00789901

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：有機ホウ素由来の熱活性化遅延蛍光分子(DABNA)の光レドックス触媒への応用を検討した。まず、位置選択的one-shotホウ素化反応により種々のDABNA類縁体の合成に成功した。これらを光レドックス触媒として用いて、ハロゲン化アリの脱ハロゲン化反応の検討を行った。青色LED照射下、塩化アリールに対して触媒量のDABNA類縁体を作用させたところ、脱塩素化体を中程度の収率で得ることに成功した。また、窒素の代わりに酸素を有するDOBNAを光触媒として用いて、芳香族ニトロ化合物の還元的環化反応を行ったところ、室温でカルバゾールを良好な収率で得ることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、光レドックス触媒は、難易度の高い新たな分子変換を生み出す強力なツールとなっている。熱活性化遅延蛍光(TADF)分子は金属を用いずに効率的に光を利用できるにも関わらず、光レドックス触媒としての応用は未だ発展途上である。本研究では、研究代表者が所属する研究室で開発した有機ホウ素由来のTADF分子(DABNA)を用いることで、脱ハロゲン化および還元的環化反応に成功しており、光レドックス触媒への応用の可能性を見出した。

研究成果の概要(英文)：Organoboron thermally activated delayed fluorescence molecules (DABNA) were employed as photoredox catalysts. A series of DABNA analogs were synthesized by regioselective one-shot borylation, which were then applied to photoredox catalyzed dehalogenation of aryl halides. Under the radiation of blue LED, the dechlorination of aryl chloride proceeded in moderate yield. Furthermore, by using DOBNA bearing oxygen atoms in place of nitrogen atoms, the reductive cyclization of nitroaromatic compounds was achieved to afford carbazole in good yields at room temperature.

研究分野：有機化学

キーワード：光レドックス触媒 有機ホウ素 熱活性化遅延蛍光

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

光レドックス触媒は、光励起に伴う電子移動により化学反応を促進する触媒であり、近年、難易度の高い新たな分子変換を生み出す強力なツールとなっている。しかしながら、現在、主としてイリジウム触媒やルテニウム触媒といったリン光材料を用いており、高価な貴金属を必要とするため経済性に課題を残す。これに対して、熱活性化遅延蛍光 (TADF) 分子は、最低励起一重項状態と最低励起三重項状態 (T_1) のエネルギー差が小さく、 S_1-T_1 間の項間交差を通じて、効率的に光エネルギーを利用できることから、リン光材料に代わる光レドックス触媒として注目されている。しかしながら、優れた TADF 特性及び酸化還元特性を併せ持つ有機分子は限られており、光レドックス触媒としての応用は未だ発展途上である。

2. 研究の目的

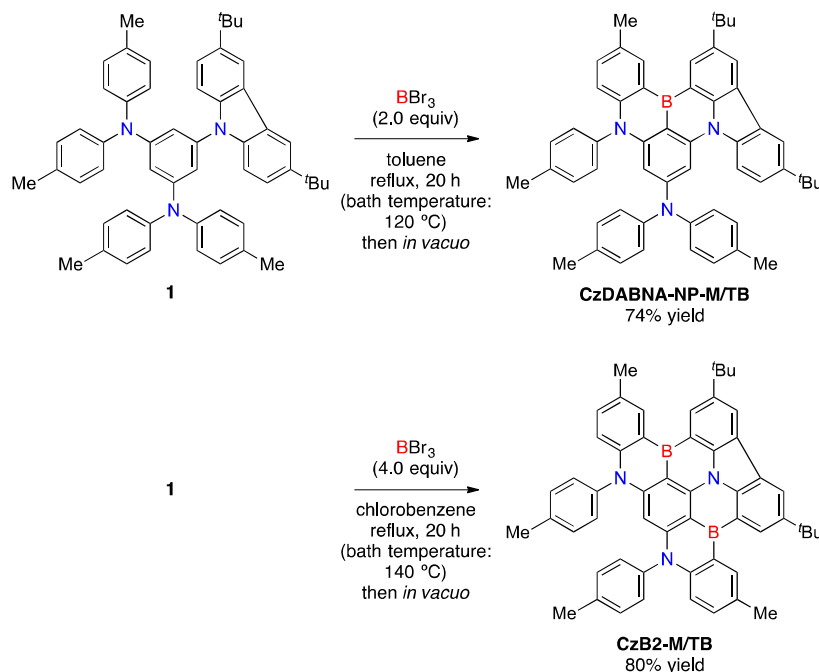
本研究では、研究代表者が所属する研究室で開発した有機ホウ素由来の TADF 分子 (DABNA) を光レドックス触媒として応用する。これらの分子は、非常に高い還元力を有することから、今まで未開拓であった電位窓での独自の反応の開発が期待される。具体的には、ハロゲン化アリールの脱ハロゲン化や、芳香族ニトロ化合物の還元的環化反応へと応用し、従来法では困難な炭素塩素結合の開裂や温和な条件下でのカルバゾール環の合成法の開発を目指す。

3. 研究の方法

本研究では、研究代表者の所属する研究室にて開発された有機ホウ素由来の TADF 分子を光レドックス触媒反応へと応用する。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) one-shot ホウ素化反応による DABNA 類縁体の合成 (2) TADF 分子を用いた光レドックス触媒反応の開発

4. 研究成果

まず、光物性の調整を目的として、カルバゾール環を部分構造として有する DABNA 類縁体 (CzDABNA) の開発を行った。求核置換反応および Buchwald-Hartwig カップリング反応によって合成した前駆体 **1** に対して、窒素雰囲気下、室温で三臭化ホウ素 (BBr_3) を 2.0 当量加え、トルエン溶媒中、 120°C の還流条件で 20 時間加熱撹拌を行った (スキーム 1)。その結果、位置選択的 one-shot ホウ素化反応が進行し、カルバゾリル基とジトリルアミノ基の間にホウ素が 1 つ導入された CzDABNA-NP-M/TB が収率 74% で得られた。また、**1** に対して BBr_3 を 4.0 当量加え、クロロベンゼン溶媒中、 140°C の還流条件で反応を行ったところ、カルバゾリル基とジトリルアミノ基の間にホウ素が 2 つ導入された CzB2-M/TB が収率 80% で得られた。



スキーム 1. CzDABNA-NP-M/TB および CzB2-M/TB の合成

また、同様の手法により種々の DABNA 類縁体 (DABNA-NP-TB, Cz2DABNA-NP-M/TB, CzB2M/P) をそれぞれ収率 85%, 51%, 55% で合成することに成功した (図 1)。

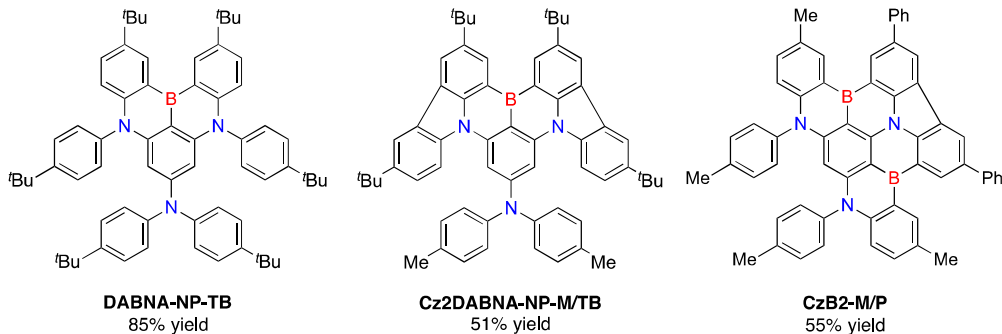


図 1. one-shot ホウ素化反応により合成した DABNA 類縁体

これら 3 つの化合物を発光材料として用いた有機 EL 素子は、それぞれ極大発光波長が 457, 477, 497 nm であり、半値幅が 33, 27, 29 nm の青色、スカイブルー色、緑色の狭帯域発光を示した (図 2)。また、高輝度側でロールオフが観測されたものの、最大外部量子効率はいずれも 19.5%, 21.8%, 26.7% と高く、さらなる構造最適化により素子特性の向上が期待される。

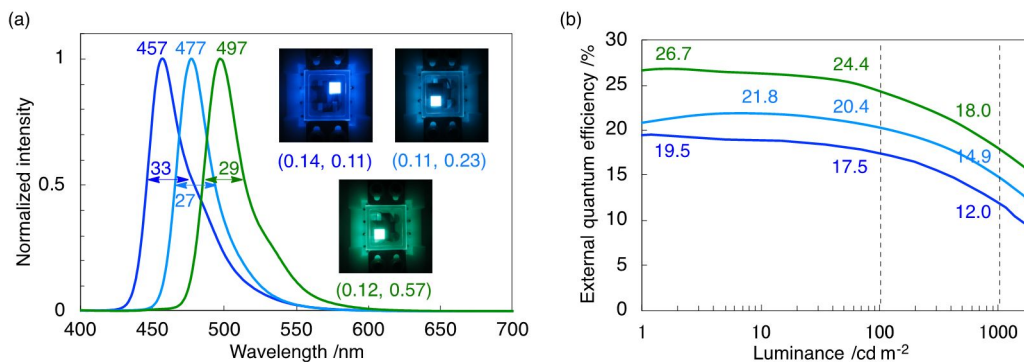
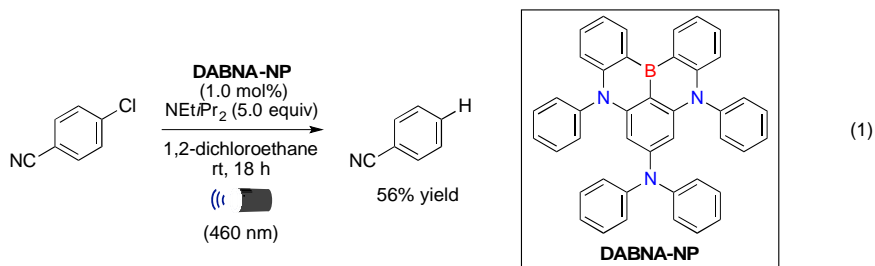
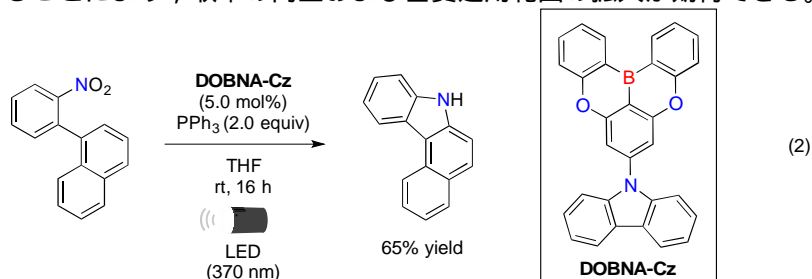


図 2. DABNA-NP-TB (青), Cz2DABNA-NP-M/TB (スカイブルー), CzB2-M/P (緑) を発光材料として用いた有機 EL の素子特性 a) EL スペクトルおよび b) 外部量子効率

合成した種々の DABNA 類縁体を光レドックス触媒として用いてハロゲン化アリの脱ハロゲン化反応の検討を行った (式 1)。青色 LED (460 nm) 照射下、4-クロロベンズニトリルに対して触媒量の DABNA-NP および還元剤としてジイソプロピルピルアミンを作用させたところ、脱塩素化体であるベンズニトリルを収率 56% で得ることに成功した。また、低収率ではあるものの、フッ化アリの脱フッ素化も進行しており、DABNA の極めて高い還元力が明らかとなっている。



さらに、温和な条件下でのカルバゾール環の構築を目的として、光触媒による芳香族ニトロ化合物の還元的環化反応の検討を行なった (式 2)。紫外光 LED (370 nm) 照射下、ナフチル基を有する芳香族ニトロ化合物に対して触媒量の DOBNA-Cz および還元剤としてトリフェニルホスフィンを用いたところ、室温でカルバゾール体を収率 65% で得ることに成功した。今後、反応条件を精査することにより、収率の向上および基質適用範囲の拡大が期待できる。



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 0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 Ikeda Naoya, Oda Susumu, Matsumoto Ryuji, Yoshioka Mayu, Fukushima Daisuke, Yoshiura Kazuki, Yasuda Nobuhiro, Hatakeyama Takuji	4. 巻 32
2. 論文標題 Solution Processable Pure Green Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitter Based on the Multiple Resonance Effect	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Advanced Materials	6. 最初と最後の頁 2004072
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/adma.202004072	査読の有無 無
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, Kumano Wataru, Hama Toshiki, Kawasumi Ryosuke, Yoshiura Kazuki, Hatakeyama Takuji	4. 巻 60
2. 論文標題 Carbazole Based DABNA Analogues as Highly Efficient Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials for Narrowband Organic Light Emitting Diodes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 2882 ~ 2886
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/anie.202012891	査読の有無 無
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, Hatakeyama Takuji	4. 巻 94
2. 論文標題 Development of One-Shot/One-Pot Borylation Reactions toward Organoboron-Based Materials	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 950 ~ 960
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/bcsj.20200372	査読の有無 無
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 0件）

1. 発表者名 小田 晋, 熊野 航, 濱 俊輝, 川角 亮介, 吉浦 一基, 畠山 琢次
2. 発表標題 Carbazole-Based DABNA Analogs as Highly Efficient Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials for Narrowband Organic Light-Emitting Diodes
3. 学会等名 基礎有機化学会 若手オンラインシンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 岡田 正樹, 小田 晋, 畠山 琢次
2. 発表標題 有機ホウ素光触媒によるCadogan環化反応の開発
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会(2022)
4. 発表年 2022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
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------