

令和 5 年 6 月 28 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2021～2022

課題番号：21K19012

研究課題名(和文)ヘテロフラレンのボトムアップ合成法の開拓

研究課題名(英文)Development of reactions for bottom-up synthesis of heterofullerene

研究代表者

畠山 琢次(Hatakeyama, Takuji)

京都大学・理学研究科・教授

研究者番号：90432319

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ヘテロフラレンのボトムアップ合成の鍵中間体となる含ヘテロバッキーボウルとして、含ヘテロコラニュレンの合成を行った。具体的には、まず、求電子的C-Hボウ素化とハロボウ素化反応を組み合わせることで、2つのプロモ基を有する含BNジベンゾコラニュレンの合成に成功した。次いで、プロモ基を右田・小杉・Stilleカップリングにより電子供与基で置換することで、優れた青色発光材料の開発に成功した。さらに、タンデムホスファFriedel-Crafts反応を鍵反応として用い、含PBNテトラベンゾコラニュレンの合成に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で合成した含BNジベンゾコラニュレンは、優れた有機EL用発光材料となることを確認している。また、プロモ基を起点として更に共役系を拡張することが可能であり、含BNフラレンの鍵中間体として有用と考えられる。また、含PBNテトラベンゾコラニュレンは、含PBNフラレンの鍵中間体としてのみならず、湾曲共役を利用した新たな金属配位子としても期待できる。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have synthesized a new class of heterobuckybowls, heterocorannulenes, which can be key intermediates for the bottom-up synthesis of heterofullerenes. First, by combining electrophilic C-H borylation and haloboration, we succeeded in synthesizing BN-embedded dibenzocorannulenes with two bromo groups. Next, by substituting the bromo group with an electron-donating group by Migita-Kosugi-Stille coupling, we succeeded in developing excellent blue light-emitting materials. Furthermore, using the tandem phospho-Friedel-Crafts reaction as a key reaction, we succeeded in synthesizing PBN-embedded tetrabenzocorannulenes.

研究分野：有機合成化学

キーワード：コラニュレン ヘテロバッキーボウル ヘテロフラレン Friedel-Crafts反応 ボトムアップ合成

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 1. 研究開始当初の背景

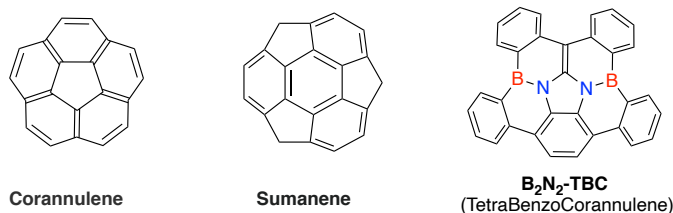
フラーレンは、最密充填構造においては分子間に $\pi$ 電子しか存在せず、球面間の最接近距離は $3.1 \text{ \AA}$ 以下となる。また、電子親和力が $2.7 \text{ eV}$ と比較的高いため、理想的なn型半導体として期待されて来たが、薄膜トランジスタの電子移動度は $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 程度に留まっている。その主な要因としては、球面 $\pi$ 共役系の接触面積が比較的小さいために固体中の回転障壁が低く、常温常圧下でのバンド構造の形成が容易ではないことが挙げられる。

## 2. 研究の目的

任意の炭素をヘテロ元素で置換した「ヘテロフラーレン」は、ヘテロ元素の電子的摂動により局在化した球面 $\pi$ 電子系を有しており、その配向力を鍵として、球面間距離の短縮と回転抑制により安定したバンド伝導が期待できる。しかし、合成法が確立されておらず、応用研究は皆無である。そこで本研究では、ヘテロフラーレンのボトムアップ合成の鍵中間体となる含ヘテロバッキーボウルの合成を行う。

## 3. 研究の方法

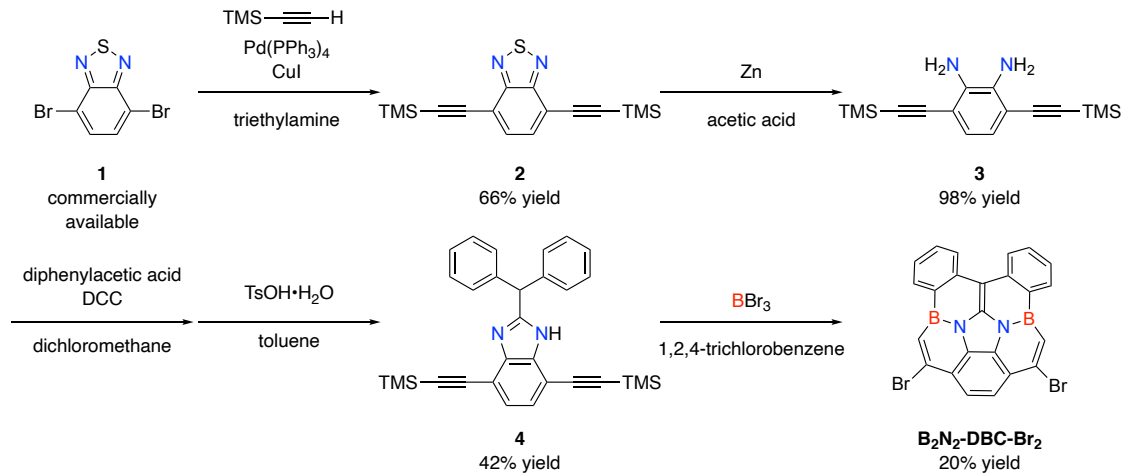
バッキーボウルの一部の炭素をヘテロ元素に置換した含ヘテロバッキーボウルは、ヘテロ元素の摂動により新たな物性や機能の発現が期待できることから、近年、その合成が検討されている。しかし、その多くはバッキーボウルの周囲の炭素をヘテロ元素に置換したものであり、内部に導入できる元素は窒素に限られている。これに対し我々は、独自に開発したタンデムボラFriedel-Crafts反応を鍵反応として用いることで、ホウ素と窒素を有する新たなバッキーボウルである含BNテトラベンゾコランニユレン ( $\text{B}_2\text{N}_2\text{-TBC}$ ) の合成に成功している。これら予備的研究の下、本研究では、ヘテロフラーレンのボトムアップ合成の鍵中間体となる種々の含ヘテロバッキーボウルの合成を行った。



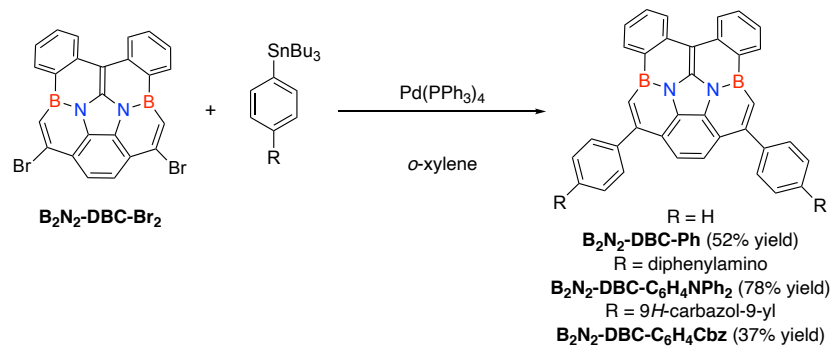
## 4. 研究成果

求電子的 C-H ホウ素化とハロホウ素化反応を組み合わせることで含BNバッキーボウルの新たな合成法を開発した。まず、市販の4,7-ジブロモ-2,1,3-ベンゾチアジアゾール **1** に対して菌頭カップリングを行うことで、アルキニル基を有するベンゾチアジアゾール **2** を合成した後、亜鉛還元を行うことでジアミン **3** を合成した。次に、ジシクロヘキシルカルボジイミド (DCC) を用いて **3** とジフェニル酢酸の脱水縮合を行い、*p*-トルエンスルホン酸一水和物を用いて環化反応を行うことでコランニユレン前駆体 **4** を合成した。最後に、**4** を三臭化ホウ素 ( $\text{BBr}_3$ ) によるホウ素化反応によってプロモ基を有する含BNコランニユレン  $\text{B}_2\text{N}_2\text{-DBC-Br}_2$  を合成することに成功した。今後は、プロモ基を起点として更なる共役系の拡張が容易であり、含BNフラーレンの

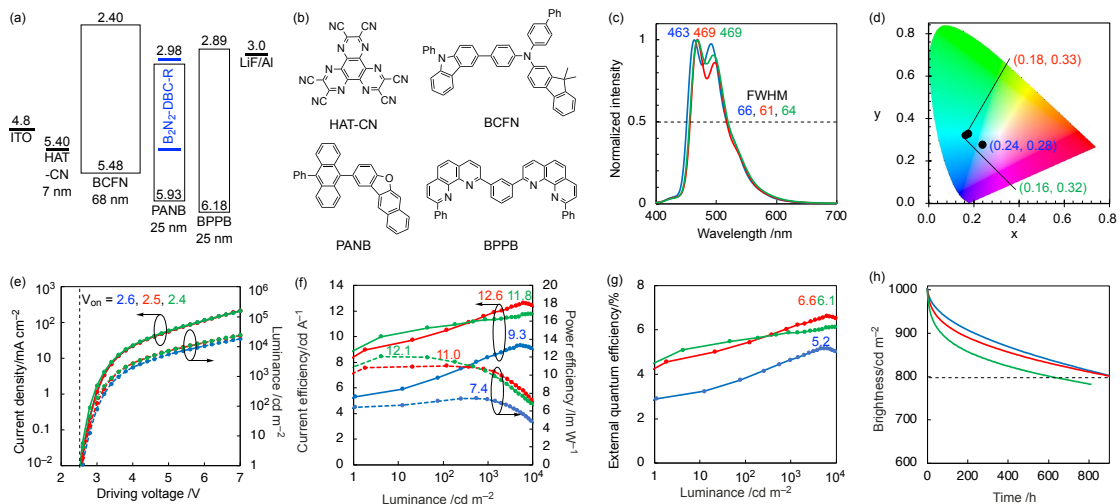
ボトムアップ合成の鍵中間体として期待できる。



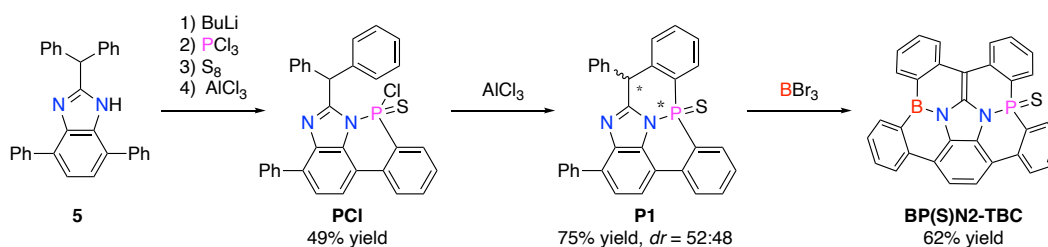
合成した **B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-DBC-Br<sub>2</sub>** のプロモ基を起点とした誘導化を試みた。具体的には、触媒量の Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 存在下、**B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-DBC-Br<sub>2</sub>** とアリールスズ試薬の右田-小杉-Stilleカップリング反応を行い、3種類の誘導体 (**B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-DBC-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>R**) を 37–78%収率で合成した。いずれの誘導体も 455–461 nm に青色蛍光を示し、その蛍光量子効率は 66–76%と比較的高かった。



そこで次に、**B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-DBC-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>R** を発光材料として用いた有機 EL 素子 (OLED) を作成した結果、蛍光 OLED として比較的高い最大外部量子効率 (5.2–6.6%) を示すことが明らかとなった。この際、初期輝度 1000 cd m<sup>-2</sup>における素子寿命 (LT<sub>80</sub>) は 615–907 時間と十分な安定性を示した。この結果は、含ヘテロバッキーボウルの有機エレクトロニクス材料としての有用性を示すものである。



3種類のヘテロ元素（ホウ素，窒素，リン）を有するテトラベンゾコランニユレン（**BP(S)N2-TBC**）の合成を検討した。まず，既知法に従って合成したベンゾイミダゾール誘導体 **5** にブチルリチウム（BuLi），三塩化リン（PCl<sub>3</sub>）を作用させることでリン置換基を導入し，リンを硫黄（S<sub>8</sub>）で保護した後に，ルイス酸としれ塩化アルミニウム（AlCl<sub>3</sub>）を添加し，加熱撹拌を行うことでホスファ Friedel-Crafts 反応を進行させた。その結果，目的の環化体 **P1** ではなく，1段階だけ進行した中間体 **PCI** を単離収率 49%で得た。環化を完結させるため，単離した中間体 **PCI** に対し，改めて AlCl<sub>3</sub> を添加し，加熱撹拌を行った結果，環化体 **P1** を単離収率 75%で得ることができた。この際，リン原子の不斉とベンジル位の不斉によるジアステレオマーの混合物（*dr*=52:48）として得られたが，そのまま次のホウ素化反応に用いることとした。ホウ素化反応は，BBr<sub>3</sub> 存在下，加熱撹拌を行うことで速やかに進行し，目的の **BP(S)N2-TBC** を単離収率 62%の得ることに成功した。本化合物は，含 PBN フラーレンの鍵中間体としてのみならず，湾曲 π 共役を利用した新たな金属配位子としても期待できる。



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2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 Okada Naoya, Nakatsuka Soichiro, Kawasumi Ryosuke, Gotoh Hajime, Yasuda Nobuhiro, Hatakeyama Takuji	4. 巻 29
2. 論文標題 Synthesis and Late Stage Diversification of BN Embedded Dibenzocorannulenes as Efficient Fluorescence Organic Light Emitting Diode Emitters	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 e202202627
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202202627	査読の有無 有
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 Sano Yusuke, Shintani Toshiki, Hayakawa Masahiro, Oda Susumu, Kondo Masakazu, Matsushita Takeshi, Hatakeyama Takuji	4. 巻 145
2. 論文標題 One-Shot Construction of BN-Embedded Heptadecacene Framework Exhibiting Ultra-narrowband Green Thermally Activated Delayed Fluorescence	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 11504 ~ 11511
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.3c02873	査読の有無 有
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18件（うち招待講演 16件 / うち国際学会 13件）

1. 発表者名 畠山琢次
2. 発表標題 有機ELディスプレイ用超高色純度青色材料の開発
3. 学会等名 有機EL討論会第32回例会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takuji Hatakeyama
2. 発表標題 Development of multiple resonance effect-based TADF materials
3. 学会等名 SPIE International Symposium on Optics & Photonics 2021（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takuji Hatakeyama
2. 発表標題 Recent Progress in Multiple Resonance Effect-Based TADF Materials
3. 学会等名 The 49th KAST International Symposium (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takuji Hatakeyama
2. 発表標題 Recent Progress in Multiple Resonance-induced Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials
3. 学会等名 11th Asian Photochemistry Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 畠山琢次
2. 発表標題 タンデムボラFriedel-Crafts反応が拓く新材料化学
3. 学会等名 第48回有機典型元素化学討論会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takuji Hatakeyama
2. 発表標題 Recent Progress in Multiple Resonance Effect-Based TADF Materials
3. 学会等名 6th International TADF Workshop (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takuji Hatakeyama
2. 発表標題 Multiple Resonance Effect-Based TADF Materials
3. 学会等名 ICCC 2022 in Awaji (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 畠山琢次
2. 発表標題 タンデムボラFriedel-Crafts反応が拓く新材料化学
3. 学会等名 分子工学コロキウム (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 畠山琢次
2. 発表標題 多重共鳴効果を用いた高色純度発光材料の開発
3. 学会等名 22-1有機エレクトロニクス研究会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 畠山琢次
2. 発表標題 タンデムボラFriedel-Crafts反応が拓く新材料化学
3. 学会等名 マテリアル・計測ハイブリッド研究センターシンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takuji Hatakeyama
2. 発表標題 Materials Chemistry Powered by Tandem Bora-Friedel-Crafts Reaction
3. 学会等名 "Self-assembled organic materials" Summer School in Vienna (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takuji Hatakeyama
2. 発表標題 Multiple Resonance-induced Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials
3. 学会等名 25th IUPAC Conference on Physical Organic Chemistry (ICPOC25) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 畠山琢次
2. 発表標題 タンDEMヘテロFriedel-Crafts反応が拓く新材料化学
3. 学会等名 令和4年度 有機合成化学セミナー (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takuji Hatakeyama
2. 発表標題 Development of boron-based MR-TADF materials
3. 学会等名 Design, synthesis and application of next-generation organic semiconductors (国際学会)
4. 発表年 2022年



1. 発表者名 Takuji Hatakeyama
2. 発表標題 Development of boron-based MR-TADF materials
3. 学会等名 The 2nd KU-UNIT Symposium on Chemistry and Materials Science (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takuji Hatakeyama
2. 発表標題 Expansion of Chemical Space for MR-TADF Materials
3. 学会等名 7th International TADF Workshop (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takuji Hatakeyama
2. 発表標題 Development of boron-based MR-TADF materials
3. 学会等名 Huawei Frontiers in OLED Display Technologies International Workshop (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takuji Hatakeyama
2. 発表標題 Materials Chemistry Powered by Tandem Bora-Friedel-Crafts Reaction
3. 学会等名 Frontiers of EOC (招待講演) (国際学会)
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
---------	---------