

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	ホウ素 窒素結合を組み込んだ環状 電子系化合物の合成と性質に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	菓子田 惇輝
Author(English)	Junki Kashida
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12167号, 授与年月日:2022年9月22日, 学位の種別:課程博士, 審査員:福島 孝典,大塚 英幸,田中 健,稲木 信介,庄子 良晃
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12167号, Conferred date:2022/9/22, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

## 博士論文要約

### 論文題目：ホウ素-窒素結合を組み込んだ環状 $\pi$ 電子系化合物の合成と性質に関する研究

$\pi$  電子系に含まれる炭素-炭素二重結合をホウ素-窒素結合に置き換える「BN 元素置換」は、炭素-炭素二重結合が分極したホウ素-窒素結合に置き換わることにより双極子モーメントの付与や HOMO-LUMO ギャップの増大、三重項状態の高エネルギー化、head-to-tail で積層する特有の集合状態形成などが期待される。含ホウ素-窒素  $\pi$  電子系化合物の性質を活かし、近年有機 EL 素子のホスト材料や青色発光体として応用した研究が報告されている。これまで様々な分子骨格への BN 元素置換が報告されているが、ホウ素-窒素含有 6 員環であるアザボリニン環 (BNC<sub>4</sub> 環) やボラジン環 (B<sub>3</sub>N<sub>3</sub> 環) の報告が多くを占めている。一方、5 員環や 7 員環などの奇数員環への BN 元素置換の報告例は非常に限られており、その構造と物性の相関は興味深い。本博士論文では非ベンゼノイド芳香族化合物の前駆体となりうる不飽和 7 員環骨格、および反芳香族性を有する  $8\pi$  電子系のペンタレン骨格をそれぞれ BN 元素置換した「含ホウ素-窒素 7 員環化合物」および「B<sub>4</sub>N<sub>4</sub>-ペンタレン誘導体」に着目した。そしてこれらの化合物の合成とその構造、反応性および物性について明らかにすることを本博士論文の目的とする。本博士論文は全 7 章より構成されており、以下各章の内容を記す。

第 1 章「序論」では上記に記した本博士論文の背景と概要について述べた。

第 2 章「ボラフルオレンとカルボジイミドとの 1,2-カルボホウ素化による環状ボラン-アミジン複合体の構築」ではボラフルオレンと種々の含窒素多重結合化合物との反応を検討することで、カルボジイミドとの反応において定量的に 1,2-カルボホウ素化が進行することを見いだした。得られた含ホウ素-窒素 7 員環化合物の構造は単結晶 X 線構造解析により明らかにした。また種々の変換反応を行うと、環状構造を保ちながらホウ素の配位数およびアミジンの結合様式が変化した環状ボラン-アミジン複合体や、結晶構造中で多数の水素結合が存在するボロン酸およびアミジニウム置換基を有するピアリアル誘導体などが得られた。分子内にボラン部位とアミジン部位を有する一連の化合物は、超分子集合体のビルディングブロックとしての利用が期待できる。

第 3 章「ボラフルオレンとイソシアネート類との 1,2-カルボホウ素化反応と環状オリゴマー形成」においては、9-クロロ-9-ボラフルオレンとイソシアネートあるいはイソチオシアネートとの反応にて形成する含ホウ素-窒素 7 員環化合物が、反応系中にて、分子間でのボラン-(チオ)アミドユニット間の配位結合形成を伴う多量化を起こすことを見いだした。この B-O (または S) 配位結合は、ピリジンを添加しホウ素上に配位させることで解離させることができ、これにより含ホウ素-窒素 7 員環化合物が単量体として単離できる。イソシアネートから得られるオリゴマーの分子量を正確に求めることは困難であったが、DOSY 測定で分布の広い拡散係数を示すことから、その分子量分布も大きいことが示唆される。一方、イソチオシアネートを用いた場合、ボラフルオレンとの反応系中から生成物の単結晶が析出し、その単結晶 X 線構造解析により、含ホウ素-窒素 7 員環化合物が環状 6 量体を形成していることが明らかになった。

第 4 章「ペンタレン BN アナログの分子・電子構造と OLED ホスト材料への応用」では、二環式  $8\pi$  電子系反芳香族化合物であるペンタレンに着目し、その BN アナログである B<sub>4</sub>N<sub>4</sub>-ペンタレン誘導体の合成と機能について検討した。メシチル基を 6 つ導入した新規誘導体は、水に対しても高い安定性を示し、カラムクロマトグラフィーと再結晶により単離できた。この B<sub>4</sub>N<sub>4</sub>-ペンタレン誘導体について単結晶 X 線構造解析を行い、B<sub>4</sub>N<sub>4</sub>-ペンタレンの詳細な分子構造を初めて明らかにした。また吸収および発光特性を検討したところ、この化合物が液体窒素温度でエネルギーの高い燐光発光を示すことを見いだした。B<sub>4</sub>N<sub>4</sub>-ペンタレン誘導体が

エネルギーの高い  $T_1$  励起状態を示すことを利用し、この化合物をホスト材料として組み込んだ緑色燐光 OLED 素子を作製したところ、最大外部量子効率 15%という良好な効率を示した。

第5章「 $B_4N_4$ - $\pi$  拡張ペンタレンの合成と性質」では、 $B_4N_4$ -ペンタレンに炭素  $\pi$  共役ユニットを縮環した新規誘導体の合成と機能について検討した。これまで、ジナフトペンタレンやジアントラセノペンタレンが高いホール移動度を示すことが報告されており、 $B_4N_4$ - $\pi$  拡張ペンタレン誘導体も優れたキャリア輸送特性を示すことを期待した。図4に示す3種類の誘導体を合成し、その分子構造、電子構造、吸収発光特性について調査した。これらの誘導体の中では、 $B_4N_4$ -ジフェナントロペンタレン誘導体が最もエネルギーの高い  $T_1$  励起状態を示したことから、この化合物を緑色発光 OLED 素子のホスト材料として用いることとした。作製した素子は、前章で作製した素子よりも性能が低かったものの、得られた結果に基づき、デバイス性能の改善に向けた分子設計指針を考察した。

第6章「 $B_4N_4$ -ペンタレン骨格を有する平面多環式  $\pi$  電子系の合成と性質」では、第5章で考察した、素子性能の改善に向けた分子設計指針に基づき、嵩高い置換基をもたず、かつ平面性の高い“平面固定  $B_4N_4$ -ペンタレン誘導体”の合成と構造解析について検討した。この誘導体は、溶液中では平面骨格に特徴的な大きなモル吸光係数と、半値幅が狭い紫色発光を示した。この誘導体は、再結晶により板状と針状の2種類の単結晶を与えた。これらの結晶について、単結晶 X 線構造解析を行ったところ、それぞれの結晶で積層構造のジオメトリが異なっていた一方、いずれの結晶中でも、積層した分子による密なヘリングボーン型のパッキング構造が見られた。よって、この新規誘導体は、固体状態において良好なキャリア輸送特性を示すことが期待できる。

第7章「結論」では本博士論文を総括した。本成果はホウ素-窒素含有  $\pi$  電子系の化学の反応性、物性、構造を解明した研究として、この分野の基礎となり発展に寄与するものであるといえる。