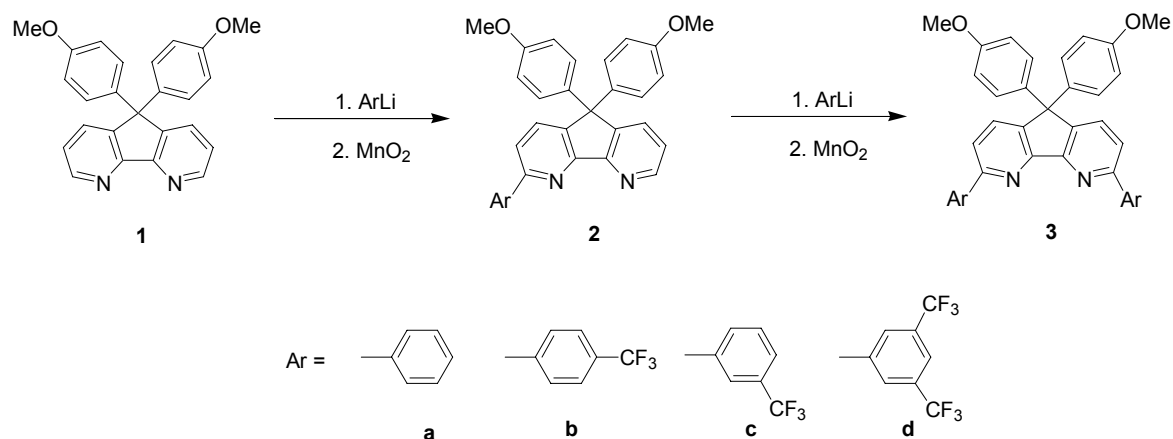
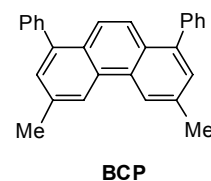
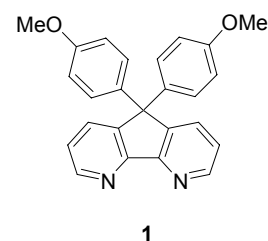


## 2D11

### Direct Arylation によるジアザフルオレン誘導体の合成

(名工大院工<sup>1</sup>, 分子研<sup>2</sup>) ○長野恭平<sup>1</sup>, 小野克彦<sup>1</sup>, 戸村正章<sup>2</sup>, 齋藤勝裕<sup>1</sup>

2,2'-ジピリジルへの direct arylation は、材料化学において興味深い物質を合成するための有用な手法である。この反応は、2,2'-ジピリジルにアールリチウム試薬(あるいは Grignard 試薬)を反応させたのち、二酸化マンガンで酸化するものである。また、リチウム試薬を基質の2当量使用することで、アール基を同時に二つ導入できる利点がある。また、反応基質として1,10-フェナントロリンや1,8-ナフチリジンにもこの反応を適用でき、様々な材料のビルディングブロックの合成に用いられている。一方、我々はジアザフルオレン(**1**)を有機 EL 素子の電子輸送材料として開発し、優れた特性を示すことを明らかにした。特に、一般的な電子輸送材料として使用される BCP と比較してホールブロック性が高く、**1** を用いた素子では発光効率が大きく向上した。しかし化合物 **1** は電流密度が BCP と比較して小さく、発光の印加電圧が大きく上昇した。この結果は、化合物 **1** の電子輸送性が BCP よりも劣っていることを示している。この原因として化合物 **1** の電子親和性が小さいことなどが考えられ、これらの改善が課題となっている。そこで本研究ではジアザフルオレン(**1**)に direct arylation を行い、この  $\pi$  電子系の拡張を試みた。これにより、化合物 **1** の電子輸送性が向上すると期待される。さらに電子吸引性のトリフルオロメチル ( $\text{CF}_3$ ) 基を導入して電子親和性の優れた材料の開発を行った。



Scheme 1. Synthesis of **3** using direct arylation.

$\pi$  電子拡張化合物 **3** の合成を Scheme 1 に示した。化合物 **1** に 10 当量のフェニルリチウムを用いて反応させたところ、**3a** と **2a** が収率 3% と 42% でそれぞれ得られた。この結果から

化合物 **1** では二つのアリール基を同時に導入することが不可能と判明し、ステップワイズにアリール基を導入する経路を選択した。化合物 **1** に 1.2 当量のアリールリチウム試薬を用いて反応させたところ、**2a-d** が収率 43–71% で得られた。さらに、化合物 **2a-d** に同様の反応を行った結果、化合物 **3a-c** が 32–55% の収率で得られた。しかし、化合物 **3d** を単離することはできなかった。この理由として、リチウム試薬の求核性の低下とともに、**2d** のビス(トリフルオロメチル)フェニル基の立体障害が主な原因と考えられる。Figure 1 には AM1 計算で得られた **3d** の分子構造を示したが、二つの置換基が立体的に込み合っている様子が明らかになった。

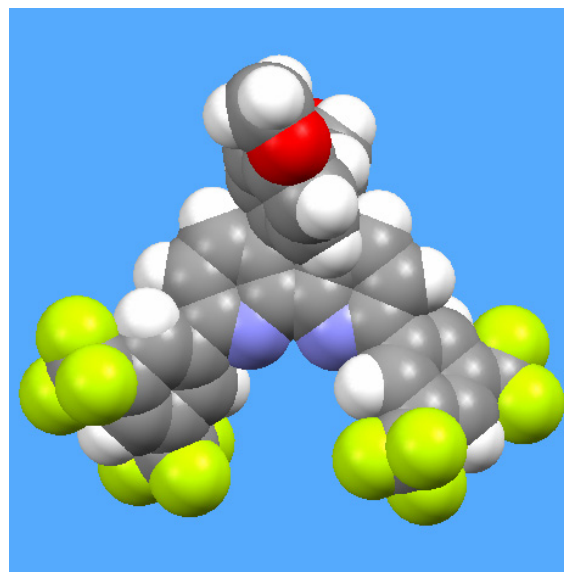


Figure 1. Molecular structure of **3d** calculated by the AM1 method.

化合物 **3a-c** の物性を Table 1 にまとめた。化合物 **3a-c** の吸収極大値は化合物 **1** と比較して約 20 nm 長波長シフトしており、アリール基の導入の影響が観測された。吸収末端から見積もった HOMO-LUMO エネルギーギャップは 0.3 eV 減少したものの、ジアザフルオレンのホールブロック性は保持されることが考えられる。CV 測定では可逆な還元波が得られ、トリフルオロメチル基の導入によって電子親和性が向上した。DSC 測定では、化合物 **3a-c** のガラス転移温度が 96–131 °C に観測され、アモルファス性の高い薄膜が形成されることが分かった。また、**3b** と **3c** では融点が二種類観測され、CF<sub>3</sub> 基が相転移に影響を及ぼすことも明らかになった。

化合物 **3b** を電子輸送層に用いた EL 素子を作製したところ、BCP を使用した素子を超える外部量子収率が観測された。また、化合物 **1** を電子輸送層に用いた素子と比較して、輝度 1000 cd cm<sup>-2</sup> での印加電圧が 13.4 V から 9.4 V に低下した。この結果から、化合物 **3b** は **1** と比較して電子輸送性が向上し、有機 EL 素子の優れた材料であることが明らかになった。

Table 1. Absorption maxima<sup>a</sup> and half-wave reduction potentials<sup>b</sup> of **3**

Compound	$\lambda_{\max}$ (log $\epsilon$ )/nm	$\lambda_{\text{edge}}$ /eV	$E_{1/2}^{\text{red}}$ /V
<b>3a</b>	348 (4.32)	3.3	-2.45
<b>3b</b>	347 (4.34)	3.3	-2.32
<b>3c</b>	346 (4.31)	3.3	-2.34
<b>1</b>	324 (4.05)	3.6	-2.48

<sup>a</sup>In CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. <sup>b</sup>0.1 M *n*Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> in DMF, Pt electrode, scanning rate 500 mV s<sup>-1</sup>, V vs. Fc/Fc<sup>+</sup>.