

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月5日現在

機関番号：34504

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K19164

研究課題名(和文) 共役ポリマーの直接的ホウ素化反応の開発

研究課題名(英文) Development of Direct Borylation of pi-Conjugated Polymers

研究代表者

畠山 琢次 (Hatakeyama, Takuji)

関西学院大学・理工学部・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)：タンデムボラFriedel-Crafts反応におけるホウ素化剤、添加剤、溶媒、反応条件を精査することで、位置選択的かつ効率的な多重C-Hホウ素化反応の開発を行った結果、トリアリールアミン類に対して、最大4個のホウ素原子を高選択的に導入することが可能となった。また、本手法を応用することで合成した10-ハロアントラセン置換基を持つジヒドロジベンゾ[b,e][1,4]アザボリンを前駆体として用いた、金基板上での表面支援重合反応により、ホウ素と窒素を有するグラフェンナノリボンの精密合成を達成した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で合成された含BN拡張共役分子は、一重項励起エネルギーと三重項励起エネルギーの差が小さく、色純度の高い青色蛍光を示すことから、熱活性化遅延蛍光材料として有用である。また、含BNグラフェンナノリボンは基板上で完全な平面構造をとっており、新たな導電材料、半導体材料としての応用が期待できる。加えて、本研究を通じて確立したホウ素化反応は汎用性に優れており、様々な含ホウ素機能性共役ポリマーの開発の促進が期待できる。

研究成果の概要(英文)：By screening the borylating agents, additives, solvents, and reaction conditions in the tandem bora Friedel-Crafts reaction, we have developed regioselective and efficient multiple C-H borylation reactions. It allowed us to introduce up to 4 boron atoms to triarylaminines in a highly selective manner. In addition, the precise synthesis of graphene nanoribbons with boron and nitrogen has been achieved by surface-assisted polymerization reaction on a gold substrate using dihydrodibenzo[b,e][1,4]azaborine with a 10-haloanthracene substituent as a precursor.

研究分野：有機合成化学

キーワード：高分子合成 有機導体 有機化学 電子・電気材料

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

π 共役ポリマーは、軽量性、柔軟性、加工性、透明性などの優れた特徴を有する半導体・導電性材料として注目を集め、国内外で盛んな研究開発が行われている。これまでに、白川らによるポリアセチレンへのハロゲンドーピングによる導電性の付与をきっかけに、ポリパラフェニレン、ポリアニリン、ポリチオフェン誘導体などが合成されてきた。その応用例は、透明導電膜、スーパーキャパシタ、2次電池、有機薄膜太陽電池など多岐に渡り、すでに、一部のタッチパネル用透明電極や有機EL用電荷注入層で実用化されているが、優れた導電性と安定性を兼ね備えた材料は未だ多くない。一方、 π 共役ポリマーに対する発光性の付与により、高分子有機ELの発光材料としての応用研究も進んでいる。例えば、ポリフェニレンビニレンやポリフルオレン誘導体では、蛍光量子収率が70%に達する材料も開発されており、実用試験段階に入っているが、精密重合が可能な強発光性のモノマーは少なく、発光効率の更なる向上は容易ではない。

2. 研究の目的

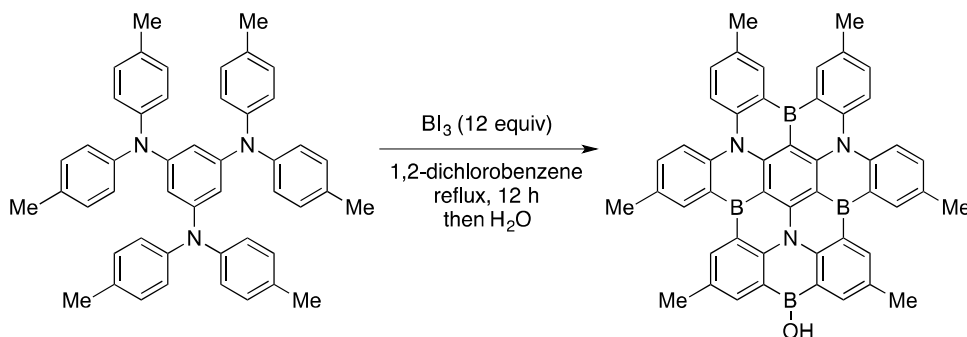
π 共役ポリマーに対して、ホウ素置換基を高効率・高選択的に導入することで、全く新たな機能性含ホウ素 π 共役ポリマーの創出を目指す。

3. 研究の方法

これまでに開発したボラ Friedel-Crafts 反応の反応条件を精査し、種々の π 共役オリゴマーに対する複数のホウ素置換基の導入法を開発する。さらに確立した手法を元に、 π 共役ポリマーに対し、ホウ素置換基の高効率・高選択的な導入法を達成する。

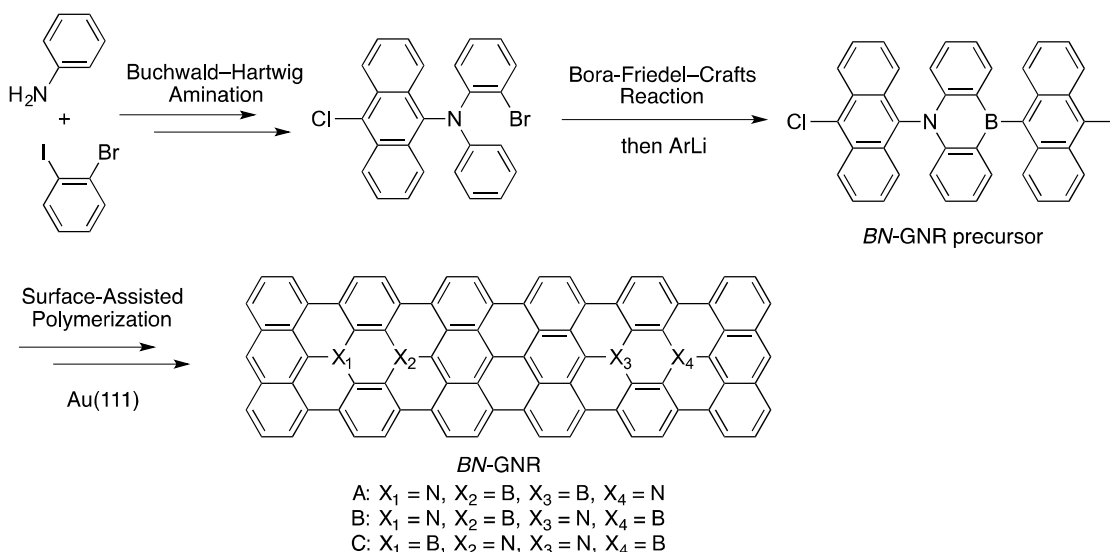
4. 研究成果

タンデムボラ Friedel-Crafts 反応におけるホウ素化剤、添加剤、溶媒、反応条件を精査することで、位置選択的かつ効率的な多重 C-H ホウ素化反応の開発を行った。トリアリールアミン類に対して、最大4個のホウ素原子を高選択的に導入することが可能となった。これにより得られた含BN拡張 π 共役分子は、一重項励起エネルギーと三重項励起エネルギーの差が小さく、色純度の高い青色蛍光を示すことから、熱活性化遅延蛍光材料として有用であることが明らかとなった。



本手法を応用することで合成した10-ハロアントラセン置換基を持つジヒドロジベンゾ $[b,e][1,4]$ アザボリンを前駆体として用いた、金基板上での表面支援重合反応により、ホウ素と窒素有するグラフェンナノリボンの精密合成を達成した。その構造は、原子間力顕微鏡 (AFM) および密度汎関数計算を組み合わせた解析によって明らかした。BN-GNRは基板上で平面構造をとっており、AFM像において窒素原子は暗く、ホウ素原子は明るく観測された。本

化合物は、全く新たな機能的 π 共役ポリマーとして期待できる。



5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計9件)

1 Oda, S.; Shimizu, T.; Katayama, T.; Yoshikawa, H.; Hatakeyama, T.

Tetracoordinate Boron-Fused Double [5]Helicenes as Cathode Active Materials for Lithium Batteries

Org. Lett. 査読有, 21, **2019**, 1770-1773.

2 Nakatsuka, S.; Yasuda, N.; Hatakeyama, T.

Four-Step Synthesis of B_2N_2 -embedded Corannulene

J. Am. Chem. Soc. 査読有, 140, **2018**, 13562-13565.

3 Kawai, S.; Nakatsuka, S.; Hatakeyama, T.; Pawlak, R.; Meier, T.; Tracey, J.; Meyer, E.; Foster, A.

Multiple Heteroatom Substitution to Graphene Nanoribbon

Sci. Adv. 査読有, 4, **2018**, eaar7181/1-7.

4 Matsui, K.; Oda, S.; Yoshiura, K.; Nakajima, K.; Yasuda, N.; Hatakeyama, T.

One-shot Multiple Borylation toward BN-Doped Nanographenes

J. Am. Chem. Soc. 査読有, 140, **2018**, 1195-1198.

5 Nakatsuka, S.; Gotoh, H.; Kageyama, A.; Sasada, Y.; Ikuta, T.; Hatakeyama, T.

5,9-Dioxo-13b-Oxophosphanaphtho[3,2,1-de]anthracenes Prepared by Tandem Phospha-Friedel-Crafts Reaction as Hole-/Exciton-Blocking Materials for OLEDs

Organometallics 査読有, 36, **2017**, 2622-2631.

〔学会発表〕(計33件)

1 Takuji Hatakeyama, Development of Ultrapure Blue TADF Materials by Multiple Resonance Effect

19th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence (EL2018) & 2018 International Conference on the Science and Technology of Emitting Displays and Lighting, 2018

2 畠山琢次, タンデムボラ Friedel-Crafts 反応が拓く新材料化学

第53回有機反応若手の会, 2018

3 畠山琢次, 多重共鳴効果を利用した高色純度熱活性化遅延蛍光材料の開発

2018年度有機エレクトロニクスシンポジウム, 2018

4 畠山琢次, 多重共鳴効果を鍵とした高色純度TADF材料の分子設計

日本化学会第98回春季年会, 2018

5 Takuji Tatakeyama, HOMO-LUMO Separation by Multiple Resonance Effect toward Ultrapur
e Blue TADF Material 2nd International TADF Workshop 2017, 2017

6 Takuji Tatakeyama, Development of Optoelectronic Materials through Borylation Reactions
10th China-Japan Joint Symposium on Functional Supramolecular Architectures, 2017

7 畠山琢次, タンデムヘテロFriedel-Crafts反応を基盤とした新材料化学

ITbM/IGER Organic Chemistry Workshop, 2017

8 畠山琢次, 多重共鳴効果を鍵とした高効率有機EL材料の開発

第66回高分子討論会, 2017

9 畠山琢次, タンデムボラFriedel-Crafts反応を鍵とした有機エレクトロニクス材料の開発

九州大学先端物質化学研究所講演会, 2017

10 畠山琢次, 多重共鳴効果を鍵とした高効率有機EL素子の開発

日本学術振興会「分子系の複合電子機能」第181委員会 第27回研究会, 2017

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計10件)

1 名称: ニヨウ化ホウ素化合物、それから得られるボロン酸およびボロン酸エステル等、なら
びにそれらの製造方法

発明者: 畠山琢次・笹田康幸・近藤靖宏

権利者: 学校法人関西学院・JNC株式会社

種類: 特許

出願番号: 特願2018-148656

出願年: 2018

国内外の別: 国内

2 名称: 多環芳香族系二量体化合物

発明者: 畠山琢次・笹田康幸・梁井元樹・生田利昭

権利者: 学校法人関西学院・JNC株式会社

出願番号: 特願2017-199617

出願年: 2017

国内外の別: 国内

出願番号: PCT/JP2018/038086

出願年: 2018

国内外の別: 国外

〔その他〕

研究室ホームページ

<http://sci-tech.ksc.kwansei.ac.jp/~hatakeyama/index.html>

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、研究者個人に帰属されます。