

令和 3 年 6 月 4 日現在

機関番号：34504

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2019～2020

課題番号：19K22191

研究課題名(和文)含BNカーボンナノチューブのボトムアップ合成法の開発

研究課題名(英文)Development of reactions for bottom-up synthesis of BN-embedded carbon nanotube

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)：これまでに、タンデムボラFriedel-Crafts反応を用いてホウ素と窒素を有する含BNテトラベンゾコランニユレンの短段階合成に成功している。まず、様々な芳香族炭化水素への簡便なホウ素置換基を可能とするone-shotホウ素化反応の開発を行った。ホウ素化の位置選択性は、速度論支配により決定されており、HOMOが分布する炭素の中で最も立体障害の少ない炭素に選択的に導入できることが明らかとなった。次に、この選択性を利用して、含BNカーボンナノチューブの部分構造となる様々な拡張共役分子のone-shot合成に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で合成した様々な含BN拡張共役分子は、優れた発光特性や導電性といった機能を有しており、有機エレクトロニクス分野の発展に寄与するものと考えられる。また研究を通じて確立したone-shotホウ素化反応を応用し、含BNバッキーボールや含BNカーボンナノベルトを合成することが可能であり、これらをテンプレート分子として用いた含BNカーボンナノチューブのボトムアップ合成への展開が期待できる。

研究成果の概要(英文)：Recently, we have succeeded in the short-step synthesis of BN-embedded tetrabenzocorannulene using the tandem bora-Friedel-Crafts reaction. Firstly, we have developed a one-shot borylation reaction that enables the facile boron substitution into various aromatic hydrocarbons. The regioselectivity is controlled kinetically: the borylation takes place at the least sterically hindered carbon where the HOMO is located. Secondly, based on this methodology, we have successfully synthesized various extended  $\pi$ -conjugated molecules, which are substructures of BN-containing carbon nanotubes.

研究分野：有機材料化学

キーワード：ナノ材料 有機導体 有機化学 カーボンナノチューブ

## 1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブは、高い導電性、熱伝導性、耐熱性、柔軟性を有しており、次世代の機能性材料として期待されている。一方で、カーボンナノチューブにホウ素、窒素、リンなどのヘテロ原子を導入することで、物性の向上や触媒特性の発現が確認されており、近年、国内外で盛んな研究開発が行われている。しかし、ヘテロ原子の導入数と位置を制御するのは困難である。

## 2. 研究の目的

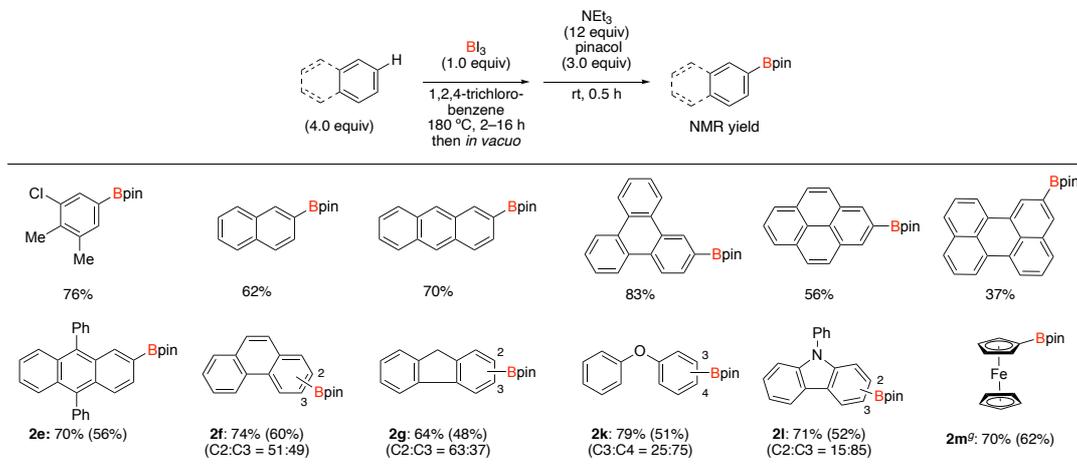
本研究では、含BNカーボンナノチューブの精密合成を目指して、多環芳香族化合物への効率的なホウ素導入法を開発し、その部分構造分子の効率的合成法を確立する。

## 3. 研究の方法

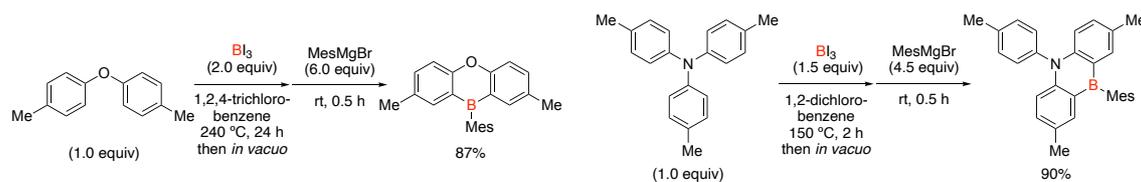
これまでに三臭化ホウ素を用いた one-shot ホウ素化反応を開発しているが、基質適応範囲が限られている。そこで、新たに三ヨウ化ホウ素を用いた one-shot ホウ素化反応の検討を行った。

## 4. 研究成果

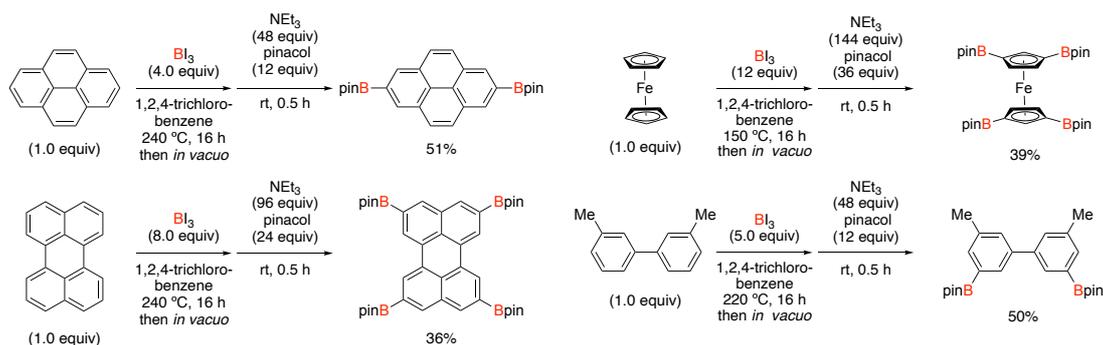
ホウ素化剤として三ヨウ化ホウ素を用い、溶媒として電子不足かつ配位能の低い1,2,4-トリクロロベンゼンを用いることで、様々な芳香族炭化水素への直接的なホウ素化が可能となった<sup>(1)</sup>。ホウ素化の位置選択性は、速度論支配により決定されており、HOMOが分布する炭素の中で最も立体障害の少ない炭素に選択的に導入できることが明らかとなった。反応後の処理によりホウ素化体をボロン酸やトリフルオロボレートとして得ることも可能である。



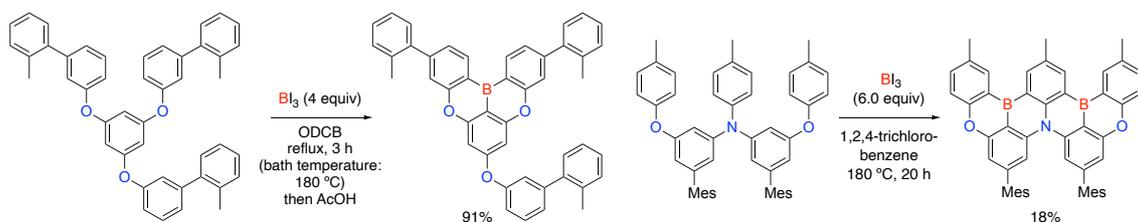
本手法は、汎用性に優れており、基質としてジアリールエーテルやトリアリールアミンを用いることで、フェノキサボリン、フェナザボリンを高収率で得ることが可能である。



過剰量の三ヨウ化ホウ素を用いることで、ピレン、ペリレン、フェロセン、ビトリルへの複数のホウ素置換基を位置選択的に導入することが可能となった。今後、様々な機能性材料への応用が期待できる。



本手法を応用して、有機 EL 用ホスト材料<sup>(2)</sup>や、緑色熱活性化遅延蛍光材料<sup>(3)</sup>の one-shot 合成に成功した。アルキル基により立体保護をかけることで、位置選択性を高度に制御することが可能となっている。更に、含 BN カーボンナノチューブの部分構造分子として、含 BN ナノグラフェン<sup>(4)</sup>や高次アセン<sup>(5)</sup>の短段階合成も達成した。



#### <引用文献>

- (1) Oda, S.; Ueura, K.; Kawakami, B.; Hatakeyama, T. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 700–704.
- (2) Kondo, Y.; Yoshiura, K.; Kitera, S.; Nishi, H.; Oda, S.; Gotoh, H.; Sasada, Y.; Yanai, M.; Hatakeyama, T. *Nat. Photonics* **2019**, *13*, 678–682.
- (3) Ikeda, N.; Oda, S.; Matsumoto, R.; Yoshioka, M.; Fukushima, D.; Yoshiura, K.; Yasuda, N.; Hatakeyama, T. *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 2004072.
- (4) 脱芳香族化を伴うホウ素化反応による含 BN ヘキサベンゾコロネンの合成, 山本 健寛, 阿部 紘明, 後藤 玄, 中塚 宗一郎, 小田 晋, 畠山 琢次, 日本化学会第 100 春季年会
- (5) One-Shot 多重ホウ素化による含 BN ノナセン類縁体の合成, 新谷 俊樹, 小田 晋, 畠山 琢次, 日本化学会第 101 春季年会

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

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 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 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 ~ 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 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 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 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Gotoh Hajime, Nakatsuka Soichiro, Tanaka Hiroki, Yasuda Nobuhiro, Haketa Yohei, Maeda Hiromitsu, Hatakeyama Takuji	4. 巻 60
2. 論文標題 Syntheses and Physical Properties of Cationic BN Embedded Polycyclic Aromatic Hydrocarbons	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 12835 ~ 12840
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202103488	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 Kondo Yasuhiro, Yoshiura Kazuki, Kitera Sayuri, Nishi Hiroki, Oda Susumu, Gotoh Hajime, Sasada Yasuyuki, Yanai Motoki, Hatakeyama Takuji	4. 巻 13
2. 論文標題 Narrowband deep-blue organic light-emitting diode featuring an organoboron-based emitter	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nature Photonics	6. 最初と最後の頁 678 ~ 682
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41566-019-0476-5	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 Oda Susumu, Kawakami Bungo, Kawasumi Ryosuke, Okita Ryota, Hatakeyama Takuji	4. 巻 21
2. 論文標題 Multiple Resonance Effect-Induced Sky-Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence with a Narrow Emission Band	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 9311 ~ 9314
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.9b03342	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 Nakatsuka Soichiro, Watanabe Yusuke, Kamakura Yoshinobu, Horike Satoshi, Tanaka Daisuke, Hatakeyama Takuji	4. 巻 59
2. 論文標題 Solvent Vapor Induced Reversible Single Crystal to Single Crystal Transformation of a Triphosphaazatriangulene Based Metal-Organic Framework	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 1435 ~ 1439
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201912195	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 Oda Susumu, Ueura Kenta, Kawakami Bungo, Hatakeyama Takuji	4. 巻 22
2. 論文標題 Multiple Electrophilic C-H Borylation of Arenes Using Boron Triiodide	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 700 ~ 704
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.9b04483	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 Nguyen Thanh Ba, Nakanotani Hajime, Hatakeyama Takuji, Adachi Chihaya	4. 巻 32
2. 論文標題 The Role of Reverse Intersystem Crossing Using a TADF Type Acceptor Molecule on the Device Stability of Exciplex Based Organic Light Emitting Diodes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Advanced Materials	6. 最初と最後の頁 1906614 ~ 1906614
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adma.201906614	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23件 (うち招待講演 11件 / うち国際学会 5件)

1. 発表者名 新谷 俊樹・小田 晋・畠山 琢次
2. 発表標題 One-Shot多重ホウ素化による含BNノナセン類縁体の合成
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 岡田 直也・大矢 遥花・後藤 玄・中塚 宗一郎・畠山 琢次
2. 発表標題 八口ホウ素化反応を利用した含BNコランニュレンの合成
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 岡田直也・大矢遥花・後藤玄・中塚宗一郎・畠山琢次
2. 発表標題 八口ホウ素化反応を利用した含BNコランニュレンの合成
3. 学会等名 第47回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山本 健寛・阿部 紘明・後藤 玄・中塚 宗一郎・小田 晋・畠山 琢次
2. 発表標題 脱芳香族化を伴うホウ素化反応による含BNヘキサベンゾコロネンの合成
3. 学会等名 第47回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 畠山琢次
2. 発表標題 多重共鳴効果を鍵とした次世代の高色純度発光材料の開発
3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ2020（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Takuji Hatakeyama
2. 発表標題 Multiple Resonance Effect-Based Narrowband TADF Emitters
3. 学会等名 The 27th International Display Workshops (IDW '20)（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 畠山琢次
2. 発表標題 多重共鳴効果を利用した超高色純度熱活性化遅延蛍光材料の開発
3. 学会等名 日本学術振興会光電相互変換第125委員会セミナー（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 畠山 琢次
2. 発表標題 タンデムヘテロFriedel-Crafts反応が拓く新材料化学
3. 学会等名 明治大学理工学部講演会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大矢 遥花, 中塚 宗一郎, 畠山 琢次
2. 発表標題 含BPNコランニユレン誘導体の合成
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 杉谷 拓己, 田中 裕之, 田端 敬太, 畠山 琢次
2. 発表標題 シアノ基を有するDABNA誘導体の合成と物性
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山本 健寛, 阿部 紘明, 後藤 玄, 中塚 宗一郎, 小田 晋, 畠山 琢次
2. 発表標題 脱芳香族化を伴うホウ素化反応による含BNヘキサベンゾコロネンの合成
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 上田 悠太, 小田 晋, 畠山 琢次
2. 発表標題 高色純度青色蛍光を示す含BN0多環芳香族化合物の合成と応用
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020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 大阪府立大学白鷺セミナー (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 畠山琢次
2. 発表標題 タンデムボラFriedel-Crafts反応を鍵とした有機エレクトロニクス材料の開発
3. 学会等名 富士フイルム有機合成化学研究所講演会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takuji Hatakeyama
2. 発表標題 Development of DABNA and beyond
3. 学会等名 Samsung Display講演会 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 畠山琢次
2. 発表標題 高色純度青色熱活性化遅延蛍光材料の開発
3. 学会等名 第68回高分子討論会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 畠山琢次
2. 発表標題 タンデムボラFriedel-Crafts反応を鍵とした有機エレクトロニクス材料の開発
3. 学会等名 第116回有機合成シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 畠山琢次
2. 発表標題 超高色純度熱活性化遅延蛍光材料の開発
3. 学会等名 第5回統合物質創製化学研究機構シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 畠山琢次
2. 発表標題 超高色純度青色熱活性化遅延蛍光材料の開発
3. 学会等名 第379回蛍光体同学会講演会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Hajime Gotoh, Soichiro Nakatsuka, Takuji Hatakeyama
2. 発表標題 Synthesis and Physical Properties of Triangulenes Containing Group 14 Elements at the Center
3. 学会等名 International Conference on the Coordination and Organometallic Chemistry of Germanium, Tin and Lead (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hajime Gotoh, Soichiro Nakatsuka, Keisuke Kinoshita, Nobuhiro Yasuda, Takuji Hatakeyama
2. 発表標題 Synthesis and Physical Properties of Antimony-Centered Triangulene
3. 学会等名 The 18th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-18) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Susumu Oda, Takeshi Shimizu, Takazumi Katayama, Hirofumi Yoshikawa, Takuji Hatakeyama
2. 発表標題 Synthesis and Physical Properties of Tetracoordinate Boron-Fused Double Helicenes
3. 学会等名 The 18th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-18) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 後藤 玄, 畠山 琢次
2. 発表標題 含ピリジン大環状化合物を用いたヘテロトリアンギュレンの合成
3. 学会等名 第46回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

研究室ホームページ

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

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
---------	---------