

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 9 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655102

研究課題名(和文)カルボランを基盤とする有機エレクトロニクス材料創出

研究課題名(英文)Development of organic opto-electronic materials based on carborane

研究代表者

森崎 泰弘 (Morisaki, Yasuhiro)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・講師

研究者番号：60332730

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：カルボランは、材料化学から医療分野まで幅広く用いられているが、有機電子光学材料としての応用を指向した研究例は皆無に等しい。本研究では、カルボランを鍵骨格として用い、従前にはない機能を有する材料を開発することを目的として検討を行い以下の成果を得た。オリゴフェニレンとカルボラン骨格を組み合わせ、オリゴフェニレンへの平面性と、深いHOMO/LUMO準位を付与することに成功した。カルボランユニットを主鎖骨格に有する新規共役系ポリマーの合成に成功した。本化合物は高輝度で発光した。カルボランのC1炭素とB9,B12ホウ素に発光団を置換した。その結果、他の足場骨格では実現困難な発光色制御を達成した。

研究成果の概要(英文)：Carboranes are polyhedral boron cluster compounds containing two carbon atoms in the cluster cage. They have been widely used in various areas. However, there have been few examples on researches on the application in opto-electronic materials. In this study, I have investigated the following topics by using carborane as a key skeleton.

1. Compounds consisting of oligophenyl and carborane were synthesized. It was achieved that high coplanarity as well as deep HOMO/LUMO levels of oligophenyls were provided. 2. Novel conjugated polymers were synthesized, which possessed carborane units in their main chains. The polymer exhibited bright blue emission by photo-excitation. 3. A conjugated unit substituted at the carbons of o-carborane shows aggregation-induced emission, while common emission behaviors are observed, when a conjugated unit is substituted at the B9 (and/or B12) position. Thus, C1,B9,B12-trisubstituted-carborane compounds were prepared, which showed various emissions.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：カルボラン 電子求引性 光電子機能

1. 研究開始当初の背景

正二十面体ホウ素クラスター「カルボラン: $C_2B_{10}H_{12}$ 」は、耐熱性高分子など材料化学の分野から、ホウ素中性子捕捉療法など医療分野まで幅広く実用化されているが、有機エレクトロニクス材料としての応用を指向した研究例は皆無に等しい。研究代表者は最近、カルボラン類の強い電子求引性に着目し、 π 電子豊富なピチオフェンと組み合わせることにより、両者の長所を兼ね備えた全く新しいタイプの共役系分子「ジチエノベンゾカルボラン」の実用的合成法開発に成功した。現在までに明らかにした「ジチエノベンゾカルボラン」の特徴は以下の通りである。

- ・ピチオフェン部位は *cisoid* に固定され、ほぼ完全な π 共役平面性 (二面角 0.2°) を有する
- ・ピチオフェン部位とカルボラン部位に摂動は無く、カルボランの電子求引性誘起効果によりピチオフェンは電子不足状態である
- ・ピチオフェン骨格の官能基化、官能基変換が容易に行える

そこで研究代表者はこれまでに得られた知見を基に、ジチエノベンゾカルボランを電子受容性共役系ビルディングブロックとして π 共役系に組み込むことにより、*n* 型有機電界効果トランジスタ・高分子系バルクヘテロ接合光電変換薄膜材料への応用を指向して研究を展開する着想に至った。

2. 研究の目的

本研究では、「ジチエノベンゾカルボラン」類縁体である「ジフェニルベンゾカルボラン」と「ターフェニルジベンゾカルボラン」を合成し、諸物性を詳細に検討することを目的として検討を行った。

また、カルボラン骨格の電子受容性に着目し、カルボランユニットを主鎖骨格に有する新規共役系高分子および共役系化合物の合成と諸物性を解明することを目的として検討を行った。

3. 研究の方法

- (1) モノアルキンとデカボラン ($B_{10}H_{10}$) との反応により、ジフェニルカルボラン誘導体を合成し、縮環反応によって目的のジフェニルベンゾカルボランを合成した。また、同様の手法によってターフェニルジベンゾカルボランを合成した。
- (2) カルボラン化合物をモノマーとして準備し、芳香族化合物モノマーとの重縮合によって種々のカルボラン含有ポリマーの合成ならびに物性評価を行った。
- (3) カルボラン化合物の C1 炭素と B9, B12 ホウ素を π 電子系で置換した新規カルボラン共役系化合物を合成し、カルボランの電子求引性に基づく諸物性を明らかにした。

4. 研究成果

(1) 図1には合成に成功したターフェニルジベンゾカルボランの単結晶 X 線増解析結果を示す。ターフェニル骨格はカルボラン骨格によって平面性が付与され、そのベンゼン環同士の二面角はほぼ 180° であった。

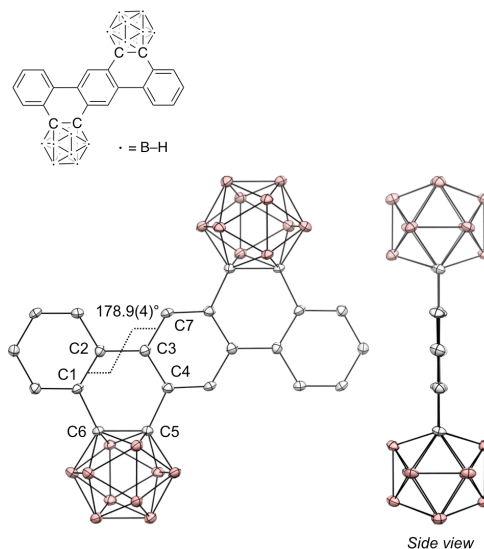


図1. 単結晶 X 線構造解析図 (水素原子は省略). 左: 正面図、右: 側面図.

密度汎関数法により、ベンゾカルボラン部位、すなわちカルボランの炭素炭素を含む六員環骨格に芳香族性はないことが分かった。また、最高占有軌道 (HOMO) と最低非占有軌道 (LUMO) を見積もったところ、カルボラン骨格の強い電子求引性により、HOMO と LUMO が誘起効果によって引き下げられていることが分かった。

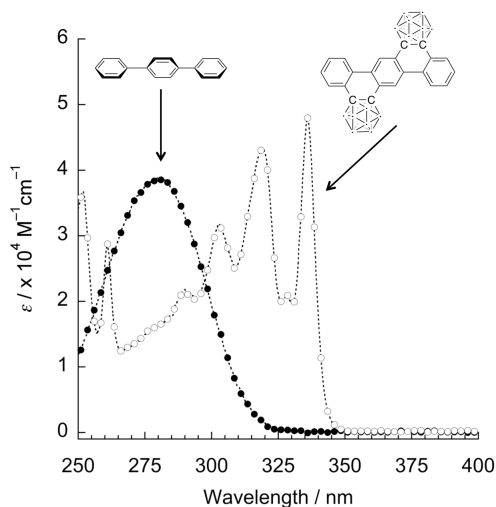


図2. クロロホルム溶液における紫外可視吸収スペクトル.

図2には、得られたターフェニルジベンゾカルボランと、そのモデル化合物であるター

フェニルの紫外可視吸収スペクトルを示す。ターフェニルは水素原子の反発によって溶液中ではねじれた構造を有しているため、その紫外可視吸収スペクトルはブロードであった。一方、ターフェニルをカルボランでしぼったターフェニルジベンゾカルボランの紫外可視吸収スペクトルは、ターフェニルのスペクトルに比べて長波長側に現れ、そのスペクトルには明確な振動構造が観られた。

(2) 図3にポリマー合成反応を示した。ポリマーは単離収率95%で得られ、その数平均分子量は6,300、重量平均分子量は11,000と見積もられた。本ポリマーはカルボラン骨格のB9, B12 ホウ素で連結されたポリマーである。

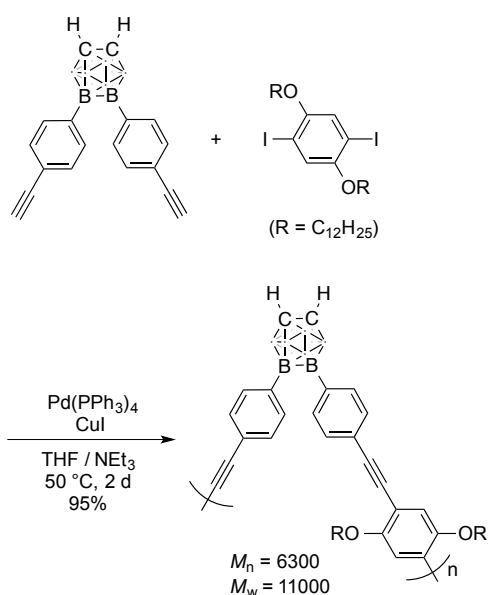
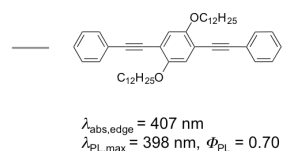


図3. 目的とするポリマーの合成スキーム。

図4には得られたポリマーとモデル化合物の、クロロホルム希薄溶液中における紫外可視吸収スペクトルおよび蛍光発光スペクトルを示す。ポリマーは370nm付近に極大を有する吸収を示し、これはカルボランとは独立した π 電子系部位の π - π^* 遷移に由来する吸収と帰属できた。

本化合物を紫外可視吸収スペクトルの極大波長で光励起すると、403nmに極大を有する蛍光発光スペクトルが得られた。その蛍光発光量子収率を測定し、その値は38%と見積もられた。

一方、C1, C2 炭素で π 電子系連結したポリマーも合成している。その場合、溶液中においてポリマーは全く発光しなかった。これは、光励起後に炭素-炭素結合の伸縮により無輻射失活が起こるためである。今回得られたポリマーは全くそのような挙動が観られず、溶液中において高輝度発光することが彰と鳴った。



..... **Polymer**
 $\lambda_{\text{abs,edge}} = 413 \text{ nm}$
 $\lambda_{\text{PL,max}} = 403 \text{ nm}, \phi_{\text{PL}} = 0.38$

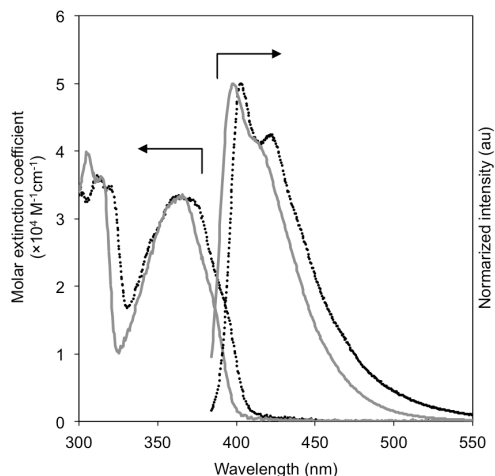


図4. クロロホルム溶液中における紫外可視吸収スペクトル(左)と蛍光発光スペクトル(右)。

(3) カルボランのC1, C2炭素に置換した発光団は、溶液中では分子内電荷移動かつ振動失活によってほとんど発光が観られないが、凝集させることで高輝度発光する。一方、カルボランのB9, B12ホウ素に置換した発光団は、溶液中において高輝度で発光し、凝集させると濃度消光により発光しなくなる。これらを一分子中で組み合わせ、他の足場骨格では実現困難な発光色制御を達成した。合成した化合物を図5に示す。

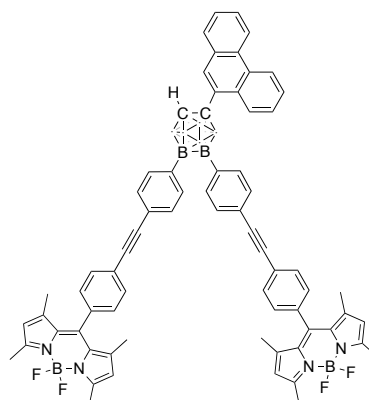


図5. 合成したC1, B9, B12-三置換カルボラン。

得られた化合物は溶液中においてはB9, B12位に置換した π 共役系部位由来の高輝度発光が確認された。一方、固体中において

ては C1 位に置換した芳香環（フェナントレン）部位を含む凝集誘起型の強い緑色発光が確認され、溶液ならびに固体状態における発光制御に成功した。

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 4 件）

- ① Tominaga, M.; Morisaki, Y.; Naito, H.; Chujo Y., “Synthesis and Characterization of an Alternating Copolymer with 1,2-Disubstituted and 9,12-Disubstituted *o*-Carborane Units”, *Polymer Journal*, 査読有, **2014**, 印刷準備中.
- ② Tominaga, M.; Naito, H.; Morisaki, Y.; Chujo Y., “Control of the Emission Behaviors of Trifunctional *o*-Carborane Dyes”, *Asian Journal of Organic Chemistry*, 査読有, **2014**, 3(5), 624-631 (DOI: 10.1002/ajoc.201300280).
- ③ Morisaki, Y.; Tominaga, M.; Ochiai, T.; Chujo Y., “*o*-Carborane-based Biphenyl and *p*-Terphenyl Derivatives”, *Chemistry An Asian Journal*, 査読有, **2014**, 9(5), 1247-1251 (DOI: 10.1002/asia.201400067).
- ④ Tominaga, M.; Morisaki, Y.; Chujo Y., “Luminescent Polymer Consisting of 9,12-Linked *o*-Carborane”, *Macromolecular Rapid Communications*, 査読有, **2013**, 34(17), 1357-1362 (DOI: 10.1002/marc.201300368).

〔学会発表〕（計 23 件）

- ① 内藤博文・森崎泰弘・中條善樹、「*o*-カルボランを基軸とする新規電子不足共役系の構築」、日本化学会第 94 春季年会、平成 26 年 3 月 27 日、名古屋大学、名古屋市
- ② 富永理人・森崎泰弘・中條善樹、「*o*-カルボラン構造を主鎖に有する共役系高分子の合成と光学特性」、第 32 回無機高分子討論会、平成 25 年 1 月 8 日、東京理科大学、東京都
- ③ 西野健太・富永理人・森崎泰弘・中條善樹、「異種芳香環縮環型ベンゾカルボランの合成」、第 3 回 CSJ 化学フェスタ 2013、平成 25 年 10 月 22 日、タワーホール船堀、東京都
- ④ 富永理人・森崎泰弘・中條善樹、「*o*-カルボランを基盤とした共役系分子・高分子の構築」、第 62 回高分子討論会、平成 25 年 9 月 11 日、金沢大学、金沢市
- ⑤ 富永理人・森崎泰弘・中條善樹、「芳香環縮環型ベンゾカルボランを基盤とした共役系の構築」、第 24 回基礎有機化学討論

会、平成 25 年 9 月 5 日、学習院大学、東京都

- ⑥ Masato Tominaga, Yasuhiro Morisaki, Yoshiki Chujo, “Synthesis and Properties of π -Conjugated Compounds Based on Aromatic Ring-fused Benzocarborane”, 11th International Symposium on Functional π -Electron System, 平成 25 年 6 月 2 日, Palais des Congrès in Arcachon, Arcachon, France
- ⑦ 富永理人・森崎泰弘・中條善樹、「ベンゾカルボランを基盤とした新規縮環型 π 共役系分子・高分子の構築と特性」、第 62 回高分子学会年次大会、平成 25 年 5 月 29 日、京都国際会議場、京都市
- ⑧ 内藤博文・富永理人・森崎泰弘・中條善樹、「異なる発光ユニットを併せ持つ *o*-カルボラン誘導体の合成とその特性」、日本化学会第 93 春季年会、平成 25 年 3 月 22 日、立命館大学、草津市
- ⑨ Masato Tominaga, Takuya Ochiai, Yasuhiro Morisaki, Yoshiki Chujo, “Synthesis and Properties of Novel Conjugated Compounds Based on Aromatic Ring-fused Benzocarborane Units”, 12th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry, 平成 24 年 1 月 14 日, Rihga Royal Hotel Kyoto, Kyoto, Japan
- ⑩ 富永理人・森崎泰弘・中條善樹、「カルボラン骨格を基盤とした新規 π 共役系高分子の合成」、第 61 回高分子討論会、平成 24 年 9 月 21 日、名古屋工業大学、名古屋市

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

- 出願状況（計 0 件）
- 取得状況（計 0 件）

〔その他〕

- ① ホームページ等
<http://chujo.synchem.kyoto-u.ac.jp/>
- ② 海外 Web 雑誌による研究紹介
“Seeing the Light, Controllably”, (*Asian J. Org. Chem.* **2014**, 3, 624-631). *ChemistryVives* (John Wiley & Sons), May 15, **2014**

6. 研究組織

(1) 研究代表者

森崎 泰弘 (MORISAKI, Yasuhiro)
京都大学大学院工学研究科・講師
研究者番号：60332730