

令和 4 年 6 月 28 日現在

機関番号：16201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18K05263

研究課題名(和文) イオン伝導部位を有する含窒素型 共役分子による有機混合伝導体の構築

研究課題名(英文) 1

研究代表者

磯田 恭佑 (Kyosuke, Isoda)

香川大学・創造工学部・准教授

研究者番号：20568620

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、電子およびイオン輸送部位を有する電子-イオン混合伝導体の開発を目的としている。本年度は、合成した化合物を電解合成し、単結晶の合成およびその他の物性評価を行なった。化合物と電解質を含む溶液の電解合成により、深緑色の単結晶が得られた。単結晶X線構造解析より、クラウンエーテル部位におけるNaイオンやKイオンの包摂が確認され、さらにはpi-共役部位内の窒素原子にも金属イオンが配位した架橋型配位高分子であることが分かった。また、使用するpi共役分子の種類と電解質の組み合わせにより配位高分子の構造を制御することが確認された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、合成が難しいラジカルアニオン誘導体の分子設計および合成方法の確立を行ってきた。一般にラジカルアニオン種は分子設計自体がそこまで確立されていない。本研究では、新規物質を探索、合成し、単離することができたため、今後のラジカルアニオン種の開発に微力ではあるが知見を与えることができたことは大きな成果である。さらには、ラジカルアニオン種は有機エレクトロニクスにおいても今後一層重要な材料となるため、その発展に少しでも貢献できると考えている。

研究成果の概要(英文)：The aim of this study is to develop mixed electron-ion conductors with electron and ion transport sites. In this year, the synthesis of single crystals and evaluation of other physical properties were carried out by electrolytic synthesis of the synthesized compounds. Dark green single crystals were obtained by electrolytic synthesis of solutions containing the compound and an electrolyte. Single crystal X-ray structure analysis confirmed the inclusion of Na and K ions in the crown ether moiety, and the metal ions were also found to be coordinated to the nitrogen atoms in the pi-conjugated moiety, indicating a bridging type coordination polymer. It was also confirmed that the structure of the coordination polymer is controlled by the combination of the type of pi-conjugated molecule used and the electrolyte.

研究分野：機能性材料

キーワード：有機ラジカルアニオン 電子アクセプター 電子輸送 超分子化学 電子-イオン混合伝導体

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、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

電子を輸送する有機半導体は薄膜トランジスタ(Zhao ら, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, 40, 3728.)として、イオンを輸送するイオン伝導体(Maier ら, *Nat. Mater.*, 2005, 4, 805.)は、固体電解質やリチウムイオン二次電池などに応用されている。それぞれ優れた材料開発がなされる一方、材料界面において改善すべき問題がある。有機半導体では、電極と π 共役分子間の接触界面での接触抵抗が電子注入効率を低下し、イオン伝導体では電極界面での無秩序な電荷蓄積による界面分極が供給電流低下の一因である。

これまで電荷注入型の有機 LED の改善材料として、 π 共役分子とイオンが存在した高分子 LEC 材料が報告されている(Heeger ら, *Science*, 1995, 269, 1086.)。高分子 LEC 内では、分子と電極界面で局所的に電気二重層が形成され、電極から π 共役分子への電荷注入が容易となる。また、イオン伝導体のナトリウム-硫黄電池では、Na 電極が固体電解質 Na β -アルミナとの接触界面で電子を放出し、Na⁺イオンと電子が電解質中へ移動可能となる。これらの材料は電極との電子授受が可能となり界面分極が抑制された例であるが現象の解明には至っていないが、解明により物性の飛躍的な向上が見込まれる。電子とイオンの挙動を制御することは材料界面の問題解決だけでなく材料化学の発展には不可欠なテーマなため、本研究では電子およびイオンの伝導可能な電子-イオン混合伝導体に注目した。この技術は、無機材料のペロブスカイト型の遷移金属酸化物では固体酸化物型燃料電池に応用されてきているが、有機化合物が基盤となる混合伝導体は非常に稀である(Nakamura and Akutagawa *et al.*, *Nature*, 1998, 394, 159.)。

2. 研究の目的

本研究では、電子およびイオン輸送部位を有する電子-イオン混合伝導体の開発を目的としている。本年度は、合成した化合物を電解合成し、単結晶の合成およびその他の物性評価を行なった。化合物と電解質を含む溶液の電解合成により、深緑色の単結晶が得られた。単結晶 X 線構造解析より、クラウンエーテル部位における Na イオンや K イオンの包摂が確認され、さらには π -共役部位内の窒素原子にも金属イオンが配位した架橋型配位高分子であることが分かった。また、使用する π 共役分子の種類と電解質の組み合わせにより配位高分子の構造を制御することが確認された。

3. 研究の方法

この目標を達成するために、クラウンエーテルと含窒素型 π 共役分子からなる電子-イオン混合伝導体の構築を行ってきた。電子-イオン伝導部位を有する誘導体は、数段階の有機合成により得ることが可能であり、幾つかの目的化合物の合成に成功した。得られる誘導体のクラウンエーテル部位のイオン捕捉および π 共役部位の還元反応は、不活性ガス雰囲気下のグローブボックス内で行うことで、空気下では不安定であることが予想されるラジカルアニオン種を合成した。電解合成は金属イオン電解質を含む溶液に白金電極を含浸し、3 日間、約 1.0 μ A の定電流により行った。この電解合成では、電解質の選択により、様々なイオンを持つラジカルアニオン種の合成に成功した。

4. 研究成果

(1) 電解結晶化によるクラウンエーテル置換型 N-Heteroacene の Radical Anion の合成

4 段階の合成ステップにより化合物を合成した。1 のラジカルアニオンの合成のために、グローブボックス内で 1 と電解質として NaBPh₄ を用いて、電解結晶合成を行った。この結果、黒緑色結晶 2 を得ることに成功した。また、1 および 1 に NaBPh₄ と KBPh₄ をそれぞれ添加した時の電気化学的挙動を分析するために、CV 測定を行った。1 は可逆的な 2 段階酸化還元反応が起こっており、電子アクセプターとして機能することが分かった。一方、NaBPh₄ と KBPh₄ などのアルカリ金属イオンの添加により、一段階目のラジカルアニオンの形成に伴う還元電位が正電位側へシフトすることが確認された。これは、クラウンエーテル部位にイオンが包接されたことに

より、中性状態の **1** がカチオン性を帯びるため、負電荷である電子との静電的相互作用が強くなったことでアクセプター性が向上したためであると考えている。

電解前後の **1** の単結晶を比較すると、形状・色ともに変化している (Figure 1)。電解結晶した **1** の単結晶 X 線構造解析より、Na⁺イオンは CE 部位の 5 つの酸素原子とπ共役分子部位の 2 つの窒素分子の合計 7 配位構造をとっていることが分かった。結晶は、溶媒やカウンターイオンは取りこまれておらず、**1** と Na⁺イオンのみから構成されている。その組成比は 1:1 であり、電荷補償を考慮すると、**1** は電子を 1 つ受容したラジカルアニオン状態であると考えられる。これらを証明するために ESR 測定を行なったところ、ラジカル種由来のシグナルが確認されたことから、ラジカルアニオン種が形成されていることがわかる。得られたラジカルアニオン種は、Na⁺イオンへの配位結合およびクラウンエーテル部位でも Na⁺イオンに配位結合するために、架橋型配位子として機能するため、1 次元鎖状の配位高分子を形成することとなったと考えられる。さらに、隣り合う高分子間は N-heteroacene 骨格間のπ-π相互作用に起因するダイマー構造を形成することにより安定した結晶構造

Figure 3. Fluorescent Spectra solution of **1** + BSA.

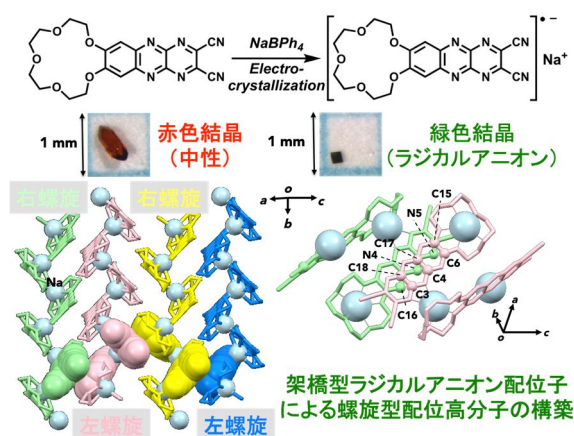


Figure 1. クラウンエーテル置換型 N-Heteroacene **1** と電解結晶合成により得られた配位高分子の単結晶 X 線構造解析

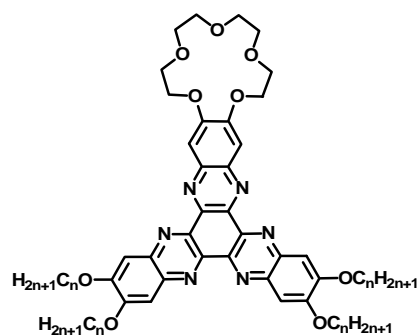
造を有していることが分かった。本研究成果は、Dalton Trans. の inside cover に採択された。

(2) クラウンエーテルを有するヘキサアゾトリナフタレンの自己組織化

6 段階の合成ステップにより化合物 **1** の合成を行った (Scheme 1)。**1** とベンゼンスルホン酸 (BSA) によるプロトン化複合体 **1**+BSA は、100:1、10:1、5:1、2:1、1:1 の割合で調製し、各種物性測定を行った。

1 の凝集体を観察するために偏光顕微鏡観察を行ったところ (Figure 2)、**1** はせん断応力により配向するため、コラムナー液晶相を形成していると考えられる。また、XRD 測定によってもコラムナー液晶相を形成していることが確認された。

次に、**1** の溶液と薄膜での電子状態を比較するために、UV-vis 吸収スペクトルおよび蛍光スペクトル測定を行った (Figure 3, 4)。**1** は CHCl₃ 溶液では BSA の添加に伴う変化は観察されずに全ての割合の複合体において 456 nm に同様のピークが観測された。一方、薄膜では BSA の添加量増大に伴い、蛍光ピークが長波長側へとシフトすることが観測され、緑色、黄色および赤色発光を示すことが確認された。これらの結果は、CHCl₃ 溶液と薄膜で分子間相互作用が異なることで、電子状態が大きく異なるためであると考えられる。



Scheme 1 Compound **1** (n=12).

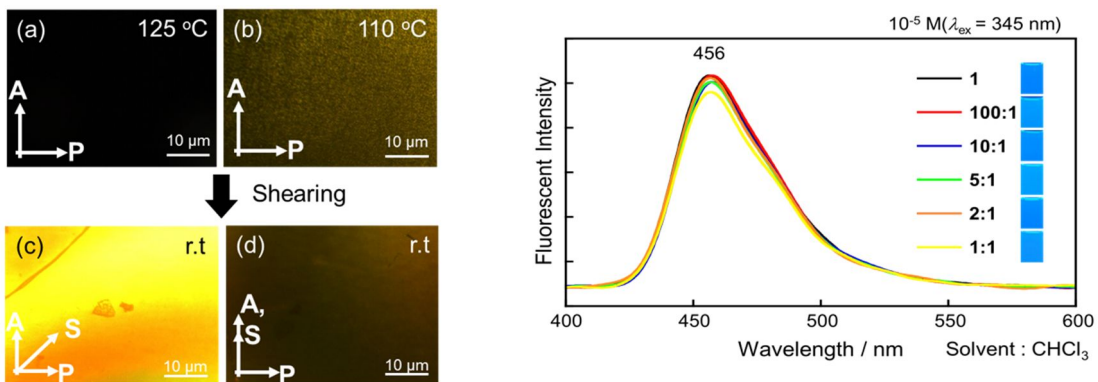


Figure 2. POM images of compound 1.

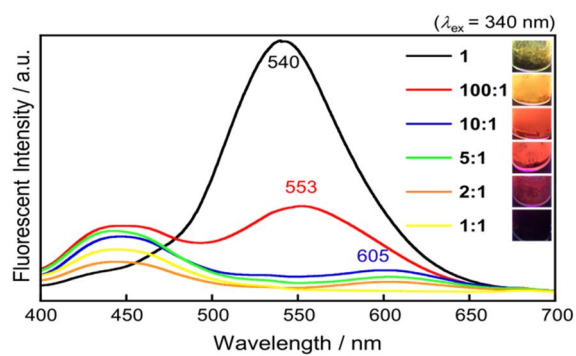


Figure 4. Fluorescent Spectra solid of 1 + BSA.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Isoda Kyosuke, Shimooka Keigo	4. 巻 10
2. 論文標題 Synthesis and Characterization of Crown-Ether Appended Hexaazatrinaphthylene-Based Liquid-Crystalline Derivative	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Crystals	6. 最初と最後の頁 377 ~ 377
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/cryst10050377	査読の有無 無
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 Isoda Kyosuke, Haga Harufumi, Kamebuchi Hajime, Tadokoro Makoto	4. 巻 20
2. 論文標題 Crystallization-Induced Planar Chirality by Asymmetric Ferrocene-Appended Tetraazanaphthacene	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Crystal Growth & Design	6. 最初と最後の頁 7081 ~ 7086
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.cgd.0c00934	査読の有無 無
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 ISODA Kyosuke, ORITA Yuya	4. 巻 37
2. 論文標題 Stimuli-responsive Behaviors for Room-temperature Fluorescent Liquid Materials based on <i>N</i> -Heteroacenes and their Mixtures in Response to HCl Vapor and their Facile Synthesis	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Analytical Sciences	6. 最初と最後の頁 469 ~ 477
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2116/analsci.20SCP05	査読の有無 無
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 Akiyama Yuichi, Mutoh Yuichiro, Isoda Kyosuke	4. 巻 407
2. 論文標題 Asymmetric N-heteroacene liquid showing site-selective acid sensing	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry	6. 最初と最後の頁 113036 ~ 113036
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jphotochem.2020.113036	査読の有無 無
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 Tadokoro Makoto, Machida Hironobu, Toyofuku Ryuji, Murakami Megumi, Kamebuchi Hajime, Isoda Kyosuke, Kobayashi Fumiya, Takahashi Kiyonori, Noro Shin'ichiro, Nakamura Takayoshi	4. 巻 57
2. 論文標題 Gas sorption of nano-porous supramolecules formed by multi-hydrogen bonded coordination capsules	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 2249 ~ 2252
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CC07869G	査読の有無 無
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 Sato Yuika, Mutoh Yuichiro, Morishita Shuhei, Tsurumachi Noriaki, Isoda Kyosuke	4. 巻 12
2. 論文標題 Stimulus-Responsive Supercooled -Conjugated Liquid and Its Application in Rewritable Media	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 3014 ~ 3018
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.1c00247	査読の有無 無
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 Kyosuke Isoda,* Hinako Takahashi, Yuichiro Mutoh, Norihisa Hoshino, Tomoyuki Akutagawa	4. 巻 48
2. 論文標題 One-Dimensional Single-Helix Coordination Polymer Self-assembled by Crown-Ether Appended-N-Heteroacene Radical Anion	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 13125-13129
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9DT02797A	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 Kyosuke Isoda,* Keigo Shimooka	4. 巻 10
2. 論文標題 Synthesis and Characterization of Crown-Ether Appended Hexaazatrinaphthylene-Based Liquid-Crystalline Derivative	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Crystals	6. 最初と最後の頁 377
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/cryst10050377	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4件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 磯田恭佑
2. 発表標題 N-Heteroacene 型過冷却液体が引き起こす液体-中間相相転移による発光色制御
3. 学会等名 第69回高分子討論会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 下岡圭吾、磯田恭佑
2. 発表標題 クラウンエーテルを有するヘキサアゾトリナフタレンの自己組織化および酸応答能
3. 学会等名 第28回有機結晶シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 下岡圭吾、磯田恭佑
2. 発表標題 クラウンエーテルを有する液晶性ヘキサアゾナフタレンの物性評価および酸応答性材料の開発
3. 学会等名 2019年日本化学会中国四国支部大会 徳島大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高橋雛子、磯田恭佑
2. 発表標題 クラウンエーテル置換型 共役電子受容体の合成とその性質
3. 学会等名 第27回有機結晶シンポジウム
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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