

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 8 日現在

機関番号：11501

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15616

研究課題名(和文) 塩により電子系の変調が可能なFLP導入ポリマーの創製

研究課題名(英文) Preparation of pi-Conjugated Polymers Bearing Frustrated Lewis Pair and Their Ion-Addition Effect

研究代表者

山門 陵平 (Yamakado, Ryohei)

山形大学・大学院有機材料システム研究科・助教

研究者番号：90735549

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究において、嵩高い置換基を有するルイスペアを導入した電子系の合成に成功し、イオンペアを添加することで、ルイス塩基-カチオンおよびルイス酸-アニオン会合体の形成を確認した。さらに、添加するイオンペアの電荷密度によって光学特性を変化させることに成功した。また、ルイスペアを導入した共役系ポリマーの合成にも成功し、イオン応答性を評価した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、ゲスト分子添加というシンプルな手法によって、分子設計・合成を簡略化すると同時に集合形態の制御をおこない、材料創製プロセスの飛躍的な効率向上を可能とする。さらに、多様な組み合わせを簡便にかつ低コストで試行できる野心的で独創的なシステムである。また、ゲスト分子として用いるイオンペアは塩として身近に存在しているものであり、その組み合わせも無限に近く存在するため、本研究課題で目的としている有機エレクトロニクス材料の分野にとどまらず、さまざまな材料への応用が可能な新手法を提案するものである。

研究成果の概要(英文)：p-Electronic systems bearing Lewis pairs were synthesized and their optical responses to added ions were investigated. Based on the ion-binding behavior, the optical properties of the film samples were controlled by the addition of various ion pairs, and fluorescence color changes from blue to green were achieved by the combination of one p-electronic system with various ion pairs.

研究分野：高分子合成

キーワード：共役系ポリマー イオン会合体 アニオン応答 ルイスペア

1. 研究開始当初の背景

エネルギー問題の解決には、低負荷・低コストでのエネルギー変換・伝達システムの開発が必要不可欠である。この中で、有機半導体となる $\pi$ 電子系ポリマーは、一次構造を精密に設計することで様々な光・電気特性を発現させることが可能である。さらに、ロールツーロールで安価かつ高速に製膜できることも実装における大きな利点である。一方で、求める特性にあったポリマーを用意

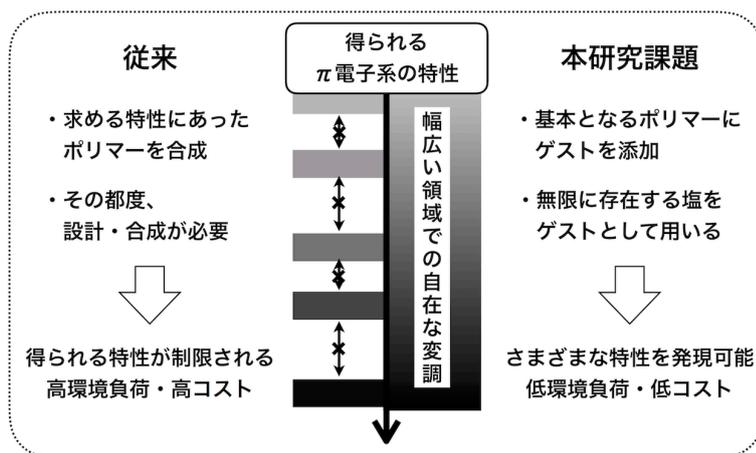


図1 背景と本研究課題の目的

する際に、それぞれ場合によってゼロから設計・合成しなくてはならず、環境負荷とコストを大きく上げてしまうことが大きな課題である。そこで、ある基本となるポリマーに、わずかなチューニングを加えることで自由に光・電子特性を変調できるような $\pi$ 電子系があれば、この課題を打ち破ることができる(図1)。

2. 研究の目的

本提案課題において、 $\pi$ 電子系ポリマーのチューニング手法として、ゲスト分子の添加を考え、鍵となるホストユニットとして、**Frustrated Lewis Pair (FLP) の特性に着目**した。FLPは嵩高い置換基を有するルイス酸・塩基対であり、立体障害により付加錯体を形成しない。そのため、酸と塩基の協同作用により、様々な小分子( $H_2$ や $CO_2$ など)の活性化が報告されている(D. W. Stephan, et al. *Science* **2006**, *314*, 1124)。本研究では、ルイス酸・塩基それぞれに対して、無機・有機イオンペア(塩)の添加により、ルイス酸-アニオンおよびルイス塩基-カチオン会合体の形成を試みる。特に、FLPを導入した $\pi$ 電子系にイオンペアを添加することで、分極した $\pi$ 電子系が得られ、さらに添加するイオンペアの種類によって**簡便に $\pi$ 電子系の電子密度や分極率の変調が可能**となる(図2)。また会合体形成前は、嵩高い置換基により凝集体やLewis Pairの生成が抑制されているが、会合体形成によりイオン間相互作用が付与され、異電荷・同電荷種間の引力および斥力を制御することで **$\pi$ 電子系集合体の自在構築**が可能である。得られた集合体中では、ドナーとアクセプターが規則的に配置しており、光励起による電荷分離状態の生成が期待されることから、**高効率光電変換素子をはじめとする様々な高機能性有機エレクトロニクス材料の創製へと展開**することができる。

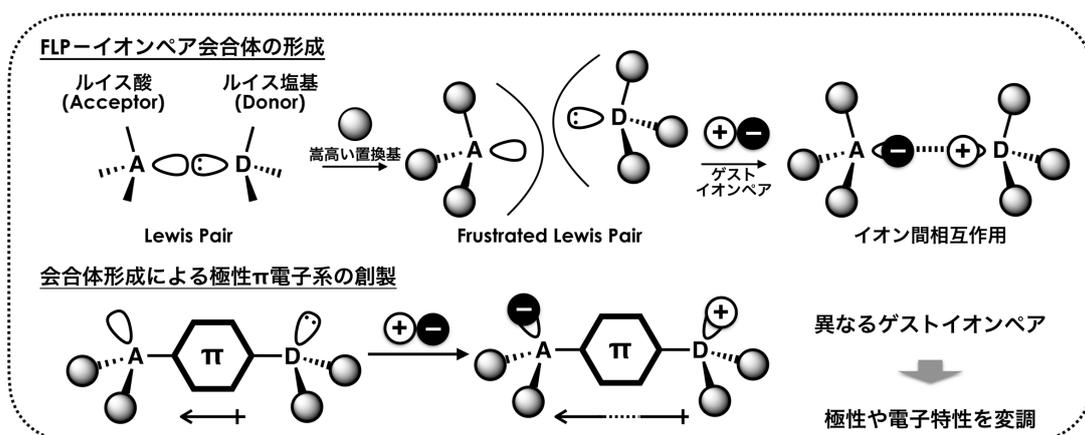


図2 Frustrated Lewis Pair の特性を利用した $\pi$ 電子系の変調

3. 研究の方法

本研究課題では、(1) Frustrated Lewis Pair (FLP) のイオンペアに対する**会合能評価**を行う。次に、(2) FLPを導入したモデル分子の**合成と特性評価**を行い、(3) イオンペア添加をトリガーとした**光学特性の変調**を試みる。

#### 4. 研究成果

##### (1) Frustrated Lewis Pair (FLP) のイオンペアに対する会合能評価

Frustrated Lewis Pairs のルイス酸として広く用いられているトリスペンタフルオロフェニルボラン(TFPFB) のアニオンへの会合能を  $^{11}\text{B-NMR}$  より評価した。TFPFB のジクロロメタン溶液に対し、アニオンとして  $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{AcO}^-$ 、 $\text{CN}^-$  のテトラブチルアンモニウム塩を添加し、TFPFB のホウ素由来のシグナルの観察を行った。本来 TFPFB のホウ素由来のシグナルは、62 ppm にブロードなシグナルとして観測されるが、いずれのアニオンを添加した際にも TFPFB のホウ素由来のシグナルは高磁場側に 4 配位のホウ素特有の鋭いシグナルとして現れた。この結果はアニオンとホウ素が会合体を形成したことによってホウ素周辺の電子密度が増加、コンホメーションが固定化されたことを示している。TFPFB は様々なアニオンと会合体を形成する優れたアニオン認識能力を持つことがわかった。

##### (2) FLP を導入したモデル分子の合成と特性評価

(4-iodophenyl)dimesitylborane を基点として、菌頭カップリングを用い、FLP を導入した D- $\pi$ -A 分子 **1-3** を高い収率で合成した (図 3)。得られた  $\pi$  電子系の UV-vis 吸収スペクトル (ジクロロメタン溶液) を測定したところ、それぞれ 388 nm (**1**)、379 nm (**2**)、342 nm (**3**) に極大吸収を示し、TD-DFT 計算より分子内電荷移動に由来する吸収であることがわかった。**1** と **3** のスペクトルの違いから、ドナー性置換基を窒素からリンに変更することで、吸収スペクトルに大きな変化が見られることがわかった。次に、ジクロロメタン溶液中において、**1** と **3** の蛍光スペクトルを測定したところ、**1** では 513 nm に極大を持つ蛍光が確認され、**3** では 411 nm に極大と 530 nm にブロードなショルダーピークを有する蛍光が確認された。この **3** で見られた大きなストークスシフトは、励起状態での大きな構造変化に由来するものであると考えられる。

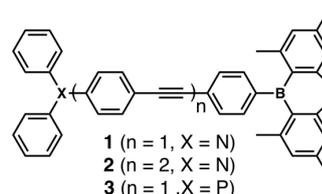


図 3 FLP を導入した D- $\pi$ -A 分子 **1-3**

##### (3) イオンペア添加をトリガーとした光学特性の変調

アニオンとの会合能について、UV-vis 吸収スペクトルを用いて評価を行った。**1** のジクロロメタン溶液に対し  $\text{F}^-$  を添加したところ、389、303 nm の吸収が減衰し、347 nm に新しい吸収が現れたことから、B-F の会合体形成を確認した。同様の極大吸収の短波長シフトは **2**、**3** でも確認でき、**1-3** はそれぞれ  $\text{F}^-$  に対して  $2.7 \times 10^5$ 、 $2.8 \times 10^5$ 、 $2.0 \times 10^7 \text{ M}^{-1}$  という高い会合定数を示した。また **1-3** に  $\text{AcO}^-$ 、 $\text{CN}^-$  を添加した際にも短波長シフトが確認され、複数のアニオン種との会合体形成を明らかにした。次に、**1** と **3** に対して 3 当量のアニオンを添加し、蛍光スペクトルの測定を行なった。すると、**1** では  $\text{F}^-$ 、 $\text{CN}^-$  のいずれを添加しても、短波長領域に似た蛍光スペクトルが確認されたのに対し、**3** では添加するアニオン

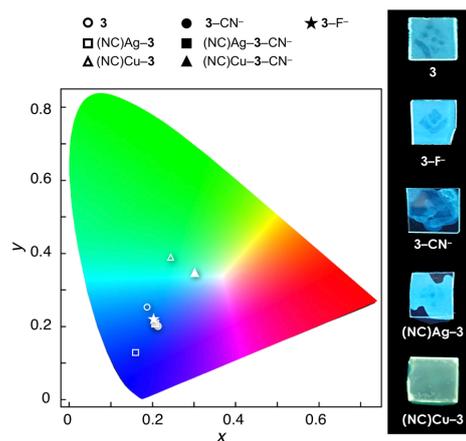


図 4 イオンペア添加による蛍光特性の変化

によってそれぞれ異なる蛍光スペクトルが確認された。この結果を理解するために  $\text{S}_1$  状態における TD-DFT 計算を行ったところ、**1** のアニオン会合体は **1** と同様に窒素付近に HOMO が局在化しているのに対し、**3** のアニオン会合体ではホウ素-アニオン会合部位に HOMO が局在化していることがわかった。その結果、**3** ではアニオンの種類 (電子密度) が HOMO-LUMO エネルギーギャップに影響することとなり、添加するアニオン種によって異なる蛍光スペクトルが確認されることがわかった。化合物 **3** を用いて、固体中におけるイオンペア添加による光学特性制御を試みた。**3** に対して、 $\text{AgCN}$ 、 $\text{CuCN}$ 、 $\text{TbACN}$ 、 $\text{TBAF}$  のうち 1~2 種のイオンペアを添加し、フィルムサンプルを調製 (それぞれ、**3**、**3-F**、**3-CN**、 $(\text{NC})\text{Ag-3}$ 、 $(\text{NC})\text{Cu-3}$ 、 $(\text{NC})\text{Ag-3-CN}^-$ 、 $(\text{NC})\text{Cu-3-CN}^-$ ) したのちに蛍光スペクトルの測定を行ったところ、すべて異なる蛍光スペクトルを示した。それぞれの蛍光スペクトルについて、色度図 (CIE 1931) を用いてプロットした結果を図 4 に示す。この結果より、 $\text{TbACN}$  または  $\text{TBAF}$  の添加により、蛍光色がブルーシフトすることがわかる。一方、 $\text{AgCN}$ 、 $\text{CuCN}$  の添加により、それぞれブルーシフト、レッドシフトが確認されたこれを金属イオン部位が、リン部位と相互作用を示しているためである。さらにここに  $\text{CN}^-$  ( $\text{TbACN}$ ) を添加すると、蛍光色の変化が確認された。このようにゲストイオンペアを添加することで、1 つの  $\pi$  電子系分子用いた自在な蛍光色変化を達成した (*Chem. Commun.* 56, 10654-10657, 2020)。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1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 Yanbe Takahiro, Mizuguchi Kei, Yamakado Ryohei, Okada Shuji	4. 巻 56
2. 論文標題 Optical property control of $\pi$ -electronic systems bearing Lewis pairs by ion coordination	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 10654 ~ 10657
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d0cc04442c	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8件（うち招待講演 3件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 鍋田 寛之, 山家 敬弘, 山門 陵平, 岡田 修司
2. 発表標題 Synthesis of a Cross-Conjugated Molecule with Lewis Acid and Base Moieties and Its Ion-Addition Effect
3. 学会等名 令和元年度化学系学協会東北大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山家 敬弘, 山門 陵平, 岡田 修司
2. 発表標題 Synthesis of $\pi$ -Electron Systems with Direct Conjugation between Lewis Acid and Base Moieties and Their Ion-Addition Effect
3. 学会等名 令和元年度化学系学協会東北大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Yanbe, R. Yamakado, and S. Okada
2. 発表標題 Synthesis of $\pi$ -Electron Systems bearing Lewis Acid and Base Moieties and Their Ion-Addition Effect
3. 学会等名 The Second International Conference of Polymeric and Organic Materials in Yamagata University (IPOMY) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山家 敬弘, 山門 陵平, 岡田 修司
2. 発表標題 高い置換基を有するルイスペアを導入したD- <sup>-</sup> A分子の合成およびその集合体
3. 学会等名 第69回高分子年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山門 陵平, 鍋田 寛之, 山家 敬弘, 太田 彩貴, 岡田 修司
2. 発表標題 イオン添加による様々な D- <sup>-</sup> A 型分子の光学特性制御
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 山門 陵平, 山家 敬弘, 鍋田 寛之, 太田 彩貴, 岡田 修司
2. 発表標題 イオン応答性 Frustrated Lewis Pair 含有 電子系の合成と光特性
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 鍋田 寛之, 山家 敬弘, 太田 彩貴, 山門 陵平, 岡田 修司
2. 発表標題 立体障害があるルイス酸および塩基を含む D- <sup>-</sup> A 分子のイオン応答性
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山門陵平
2. 発表標題 イオンによる 共役系の特性制御とその応用
3. 学会等名 日本接着学会東北支部 若手講演会2020-2 (招待講演)
4. 発表年 2021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