

令和 4 年 5 月 14 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K15334

研究課題名(和文) 超原子価を含む典型元素配位構造を利用した機能性共役系高分子の創出

研究課題名(英文) Development of Functional Conjugated Polymers Based on Coordination Structures of Main Group Elements Including Hypervalent States

研究代表者

権 正行 (Gon, Masayuki)

京都大学・工学研究科・助教

研究者番号：90776618

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：共役系高分子を評価系の足場とし、典型元素錯体の配位数や種類、超原子価結合、非対称構造、湾曲構造といったヘテロ元素特有の構造に由来する新奇機能性を明らかにすることができた。具体的には、高輝度固体発光、近赤外吸収・発光、モルフォロジー変化に伴う電子物性制御、溶液・固体化学センサーとしての応用など、従来の炭素骨格では実現困難であった機能性高分子材料の創出を実現することができた。以上の結果により、配位形態が共役系にもたらす影響をもとに、構造と共役系の調和が相乗的に創り出す基礎・応用・材料化学の学理を明確にすることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究成果により、ヘテロ元素を基盤とした“典型元素配位構造を利用した機能性共役系高分子”は、従来の炭素骨格では実現困難であった機能性材料を創出可能という、分子設計に革新をもたらすことができる。共役系高分子はヘテロ元素特有の機能を増幅する足場として最適であり、構造が複雑化する傾向にあった近赤外固体発光材料や、偶然によるところが大きかった刺激応答性の付与が、計画的な分子設計に基づき容易に実現することが可能になった。典型元素の構造と電子物性という分野を開拓したことによる学術的意義が大きいだけでなく、合成の簡潔さや高分子材料化、機能性という視点も備え、社会的にも有意義な結果であると期待している。

研究成果の概要(英文)：Using conjugated polymers as a scaffold for evaluation systems, it is possible to clarify new functionality derived from structures peculiar to heteroatoms such as coordination numbers and types of complexes with typical elements, hypervalent bonds, asymmetric and bending structures. Specifically, we achieved preparing functional polymer materials which were difficult to realize with conventional carbon skeletons, for example, efficient solid-state emission, near-infrared absorption and emission, controlling electronic properties by morphological changes, and application as solution and solid-state chemical sensors. From the above results, we concluded that it was possible to clarify the basic, application, and material chemistry synergistically created by the harmony between the coordination structures and the conjugated systems.

研究分野：高分子化学

キーワード：高分子合成 超原子価 共役系高分子 光物性 ヘテロ元素 刺激応答性 錯体

## 1. 研究開始当初の背景

共役系高分子は、高分子主鎖上に非局在化した  $\pi$  電子に由来する高輝度発光や高キャリア輸送能など多彩な光・電子機能を有する。また、塗布による素子製造過程に適用可能であり、低コスト化と環境負荷軽減も期待できる素材である。ベンゼン環に代表される炭素を主体とする共役系高分子において、炭素を他の典型元素で置き換えることが  $\pi$  共役系の機能化への有効な手段として成功を収めてきた。一方、これらは炭素骨格でつくられる構造を模したものであり、ヘテロ元素の個性が反映されにくいという特徴がある。ここで、ヘテロ元素の結合形成の多様性は錯体化学にて研究されてきており、特に共役系高分子ではモノマー構造が高分子の性質を決定する重要な要素となるため、錯体構造の多彩さは利用価値が高い。一方、配位構造と共役系の関係性に着目した研究はほとんど行われていない。以上のことから我々は、錯体の構造情報を直接共役系に反映させる分子設計法の確立を目指し研究を進め、これまでいくつか基盤骨格と特異な物性を見出してきた。そこで本申請研究では、これらの知見を元に主鎖共役中に元素を導入し機能発現が可能な独自の配位子構造を基盤として、ヘテロ元素の配位構造化学と共役系高分子化学の融合により、従来の分子設計では実現困難であった機能を有する新奇共役系高分子材料を創出するため、研究提案を行った。

## 2. 研究の目的

超原子価を含む典型元素錯体の配位構造が共役系に与える影響を調べ、従来の炭素骨格では実現困難であった高機能共役系高分子材料の創出を目的とする。まず、結合距離の違いや環構造の歪み、特に超原子価化合物における特異な電子の非局在化や配位数の動的変化は、炭素のみから成る共役系高分子では実現できない電子構造である。逆にこれらの特殊な構造を主鎖共役に組み込むことによる効果は本研究でしか得られない知見である。さらに応用についても、本研究の遂行により、固体発光性の確保、バンドギャップの自在な調節、モルフォロジー制御、刺激応答性の設計という共役系高分子開発での課題に対して、回答を提示することにもつながると予想される。以上のように、配位構造化学と共役系高分子化学を融合することで、元素化学における基礎研究を推進することのみならず、既存の高分子材料の課題解決や新機能を有する材料創成につながる点が本研究の特徴である。

## 3. 研究の方法

様々な錯体モノマーを用いて共役系高分子を合成し、単量体と高分子量体での物性を比較する。元素の種類と配位構造に着目し、光・電子物性を系統的に調べる。主に 13 族・14 族元素を含む錯体を用い、構造の歪み、配位数、特に 14 族の超原子価結合に由来する三中心四電子結合が共役系に与える影響や、可逆的な配位数変化に由来する電子状態の変化を光学測定で評価する。それらの結果を計算化学により再現することで、機構を解明する。

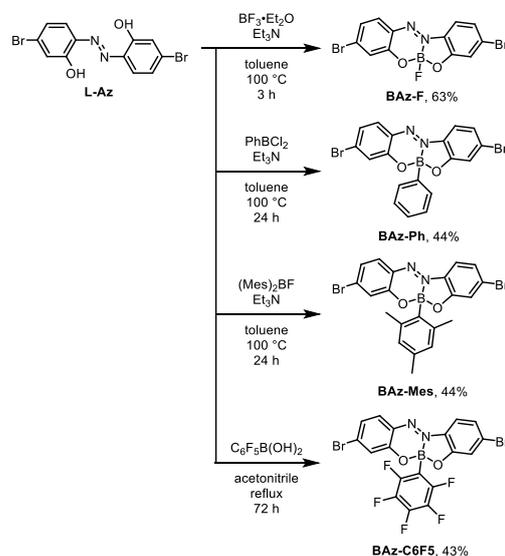
既存の共役系高分子材料が持つ課題解決に向けて、本研究で得られる材料が有効であることを示す。四配位構造を有する高分子では、錯体構造の歪みや非対称構造が集合体形成に影響を与えることで、固体発光性とキャリア輸送能の両立について調べる。五配位では、対称構造による有効共役長の増加や三中心四電子結合に由来する狭バンドギャップ化と近赤外発光性、六配位化への可逆的な変化を利用した光学特性の動的制御とセンシング応用が期待でき、本研究で得られた物質の材料としての有用性を示す。

## 4. 研究成果

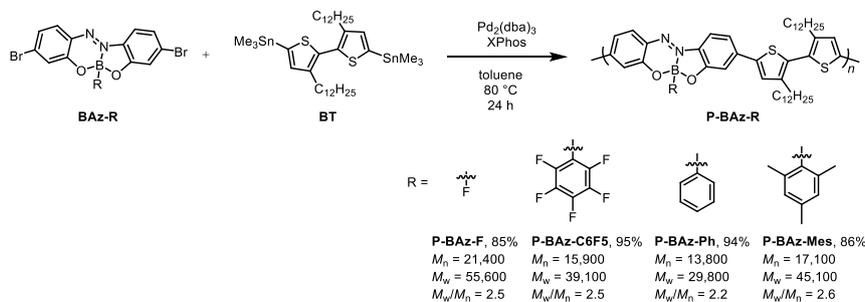
### <非対称湾曲配位構造を利用した高輝度固体発光性高分子・キャリア輸送材料の創出>

四面体形四配位構造を有する縮環型アゾベンゼンホウ素錯体は、ホウ素上に  $\pi$  共役平面に対して垂直に張り出した元素特有の置換基を有する。このホウ素上の置換基のかさ高さが固体発光性に与える影響を評価するため、式 1 に従い、ホウ素上の置換基を変更した 4 種類の縮環型アゾベンゼンホウ素錯体 (BAz-F, BAz-Ph, BAz-C6F5, BAz-Mes) を合成した。

また、これらをモノマーとして、ピチオフェンコモノマー (BT) との共重合を行い、共役系高分子 (P-BAz-F, P-BAz-Ph, P-BAz-C6F5, P-BAz-Mes) をそれぞれ合成した。式 2 中に示す通り、ポリスチレン換算において十分な高分子量体を合成することができた。



式 1. アゾベンゼンホウ素錯体の合成



## 式 2. クロスカップリング重合を用いたポリマーの合成と分子量

得られた共役系高分子の物性を調査するため、光学測定を行った。**P-BAz** 誘導体のトルエン希薄溶液状態 ( $1.0 \times 10^{-5}$  M) 及び薄膜状態の紫外・可視・近赤外吸収スペクトルと発光スペクトル測定の結果をそれぞれ図 1A, 1B に、写真を図 1C, 1D に、詳細な光学測定データを図 1E に示す。**P-BAz** 誘導体はいずれも近赤外領域に高効率発光を示すことが分かり、ホウ素上の置換基を変更することで、極大吸収波長 ( $\lambda_{\text{abs}}$ ) や極大発光波長 ( $\lambda_{\text{PL}}$ ) が 20 nm 程の範囲で調節可能であることが分かった。F や  $\text{C}_6\text{F}_5$  のように電子求引性の置換基を有する場合にモノマーであるピチオフェンとの電荷移動性が増し、より長波長の発光が得られたのだと考えられる。一方、**P-BAz-Mes** では絶対発光量子収率 ( $\Phi_{\text{PL}}$ ) が低下し、これはメチル基の立体障害による熱運動の活性化が原因であると考えられる。薄膜状態においては、溶液状態と比較して長波長領域に吸収及び発光が観測され、その絶対発光量子収率は **P-BAz-Ph** で最大となった。溶液状態では **P-BAz-F** が最大値を示していたことから、ホウ素上の置換基が濃度消光の原因となる分子間相互作用を抑制したのだと考えられる。特に、**P-BAz-Ph** の発光量子収率は 793 nm で 9% と他の近赤外発光分子と比較しても極めて高く、元素の配位構造を活かした非対称湾曲配位構造の有用性を示すことができた。

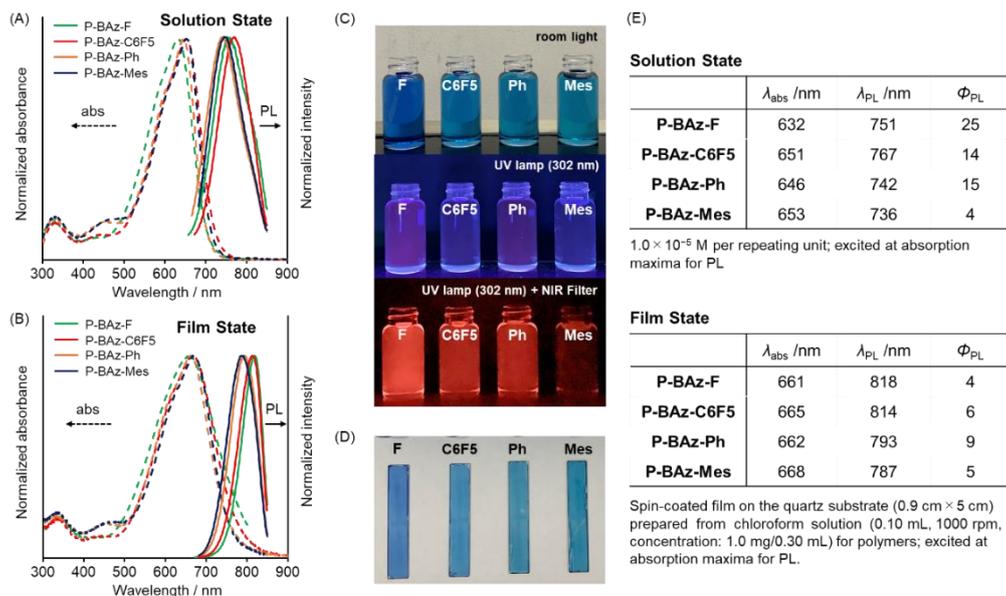


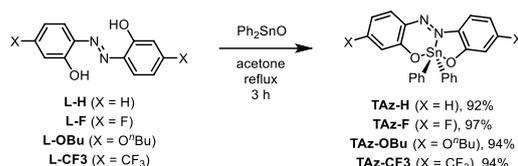
図 1. **P-BAz** 誘導体の光学測定の結果。(A)希薄溶液状態の吸収・発光スペクトル。(B)薄膜状態の吸収・発光スペクトル。(C)溶液状態の写真。(D)薄膜の写真。(E)詳細な物性データ。

ホウ素上の置換基が共役系に与える影響を評価するため、サイクリックボルタンメトリー (CV) 測定による最低空軌道 (LUMO) 準位の算出を行った。その結果、ホウ素上の置換基によって LUMO エネルギー準位への影響が見られ、その数値は  $-3.94$  eV (**P-BAz-F**)、 $-3.92$  eV (**P-BAz-C6F5**)、 $-3.79$  eV (**P-BAz-Ph**)、 $-3.82$  eV (**P-BAz-Mes**) となった。ホウ素上の置換基の電子求引性が強いほど、LUMO エネルギー準位の低下がみられたことから、電子供与性のモノマーである **BT** と強力なドナー・アクセプター系を構築し、狭エネルギーギャップ化、すなわちスペクトルの長波長化が進行したという光学測定の結果をサポートすることができた。

以上、**BAz** 骨格のホウ素上の置換基は共役平面から突出した構造により、分子間相互作用を抑制する効果的な立体障害として働き、高効率固体発光性を付与可能であることが分かった。さらに、ホウ素上の置換基は分子軌道エネルギーに影響を与え、発光波長の調節が可能であることが判明した。このように、ヘテロ元素に特徴的な配位構造を利用することで、炭素骨格では実現困難な物性を容易に達成することができ、結果として高性能な近赤外発光高分子薄膜を得ることができた。

### ＜五配位構造を利用した狭バンドギャップ化と六配位化によるスイッチング効果の検討＞

式3に従い、各置換基を有するアズベンゼン三座配位子を原料とし、目的の超原子価アズベンゼンズ錯体を合成した。置換基効果を検証するため、無置換の水素(H) (**TAz-H**)を基準に、電子求引性だが共鳴効果を持つ孤立電子対を有するハロゲンのフッ素(F) (**TAz-F**)、電子供与性のアルコキシ基であるブトキシ基(O<sup>n</sup>Bu) (**TAz-OBu**)、電子求引性のトリフルオロメチル基(CF<sub>3</sub>) (**TAz-CF3**)をそれぞれ導入した。いずれも、スズ原料としては酸化ジフェニルスズ(IV)を用いた。アセトン中で反応を行ったところ、ただちに溶液色が赤色に変化し、目的のスズ錯体を高収率で単離することができた。化合物の精製はろ過によるスズ原料の除去、及び溶媒溜去・乾燥作業のみであり、NMR測定から高純度の化合物であることを確認した。



式3. 超原子価スズ錯体の合成

得られた錯体について、単結晶 X 線構造解析により錯体構造の同定を行った。**TAz-OBu**についてはブトキシ基の運動性により良質な結晶得られなかったが、その他の化合物(**TAz-H**, **TAz-F**, **TAz-CF3**)については構造を決定することができた(図2上段)。その結果、いずれも三方両錐形五配位構造を有する超原子価錯体であることが分かり、目的の構造の形成を確認した。立体的に制約のある三座配位子を用いているため、得られた構造は歪んだ三方両錐形に属していることも分かった。さらに興味深いことに、ジメチルスルホキシド(DMSO)中で単結晶を作製すると、**TAz-F**、**TAz-CF3**についてDMSO分子の配位による六配位化した単結晶を得ることに成功した(図2下段, **TAz-F-DMSO**, **TAz-CF3-DMSO**)。一方で、**TAz-H**や**TAz-OBu**については良質なDMSO錯体の結晶を得ることができず、特に**TAz-OBu**

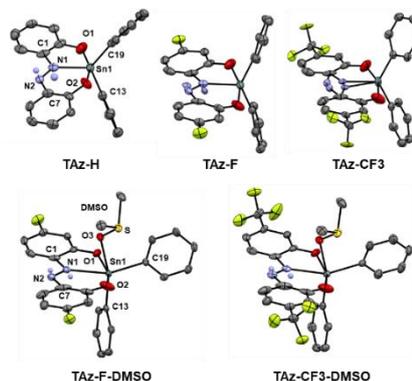


図2. 単結晶 X 線構造解析の結果

については六配位化した結晶自体得ることができなかつた。これは、DMSOの配置が結晶中で定まらず、結晶化に至らなかったためであると考えられる。また、その他の配位性の溶媒を用いても溶媒が配位した単結晶を得ることはできず、DMSOのみに見られる特異な現象であった。

得られた錯体の光学特性を評価するため、紫外・可視吸収スペクトル測定及び発光スペクトル測定を行った(図3)。クロロホルム(CHCl<sub>3</sub>)希薄溶液中(1.0×10<sup>-5</sup>M)で測定を行ったところ、各化合物の極大吸収波長(λ<sub>abs</sub>)及び極大発光波長(λ<sub>PL</sub>)、絶対蛍光量子収率(Φ<sub>PL</sub>)は、それぞれ、**TAz-H**(λ<sub>abs</sub> = 547 nm, λ<sub>PL</sub> = 678 nm, Φ<sub>PL</sub> = 3.5%), **TAz-F**(λ<sub>abs</sub> = 523 nm, λ<sub>PL</sub> = 640 nm, Φ<sub>PL</sub> = 21%), **TAz-OBu**(λ<sub>abs</sub> = 543 nm, λ<sub>PL</sub> = 643 nm, Φ<sub>PL</sub> = 33%), **TAz-F**(λ<sub>abs</sub> = 551 nm, λ<sub>PL</sub> = 681 nm, Φ<sub>PL</sub> = 5.7%)となった。このことから、超原子価アズベンゼンズ錯体が小分子にも関わらず、赤色～深赤色を示すこと、特に電子供与性の置換基や孤立電子対を有する置換基を修飾することで発光性が大きく向上することが分かった。これは、共役系高分子化した際にも同様の効果が見込まれ、近赤外発光性高分子を得る有効なデータである。一方で、同様の測定をDMSO希薄溶液中(1.0×10<sup>-5</sup>M, DMSO/CHCl<sub>3</sub> = 99/1 v/v)で行ったところ、すべてのスペクトルが短波長シフトすることが分かった。これは、希薄溶液中においても結晶中で見られたようにDMSOが配位し、錯体が六配位化することで吸収・発光波長が短波長化したのだと考えられる。この挙動はDMSOに限らず、他の求核性溶媒でも同様の傾向が見られ、単結晶の時とは異なり、溶液中では配位が進行しやすいことが確認された。

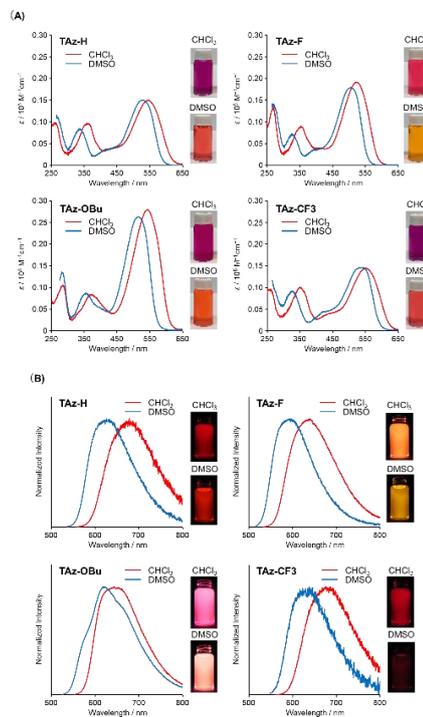


図3. 光学測定の結果。(A)吸収スペクトル。(B)発光スペクトル

DMSO配位の単結晶が作製できた**TAz-F**, **TAz-CF3**について、固体粉末中においてもDMSO蒸気に応答し、その吸収及び発光色を変化させることが分かった。その現象について、DMSO吸着前後で粉末X線構造解析を行ったところ、明確な回折ピークの変化が見られた(図4)。DMSO配位前の粉末はDMSO配位前の単結晶から算出した回折パターンに酷似し、DMSO配位後の粉末は同じくDMSO配位後の単結晶から算出した回折パターンに酷似していた。すなわち、DMSO蒸気に

よるベイポクロミズムは DMSO 分子がスズ原子に配位することで引き起こされる結晶-結晶転移に由来することが分かった。超原子価錯体でベイポクロミズムを示した例は報告されておらず、我々の研究が初めてである。DMSO 分子は粉末を 100 °C で熱することにより直ちに脱離し、この吸着・脱離操作は 3 回以上繰り返し行うことができた。

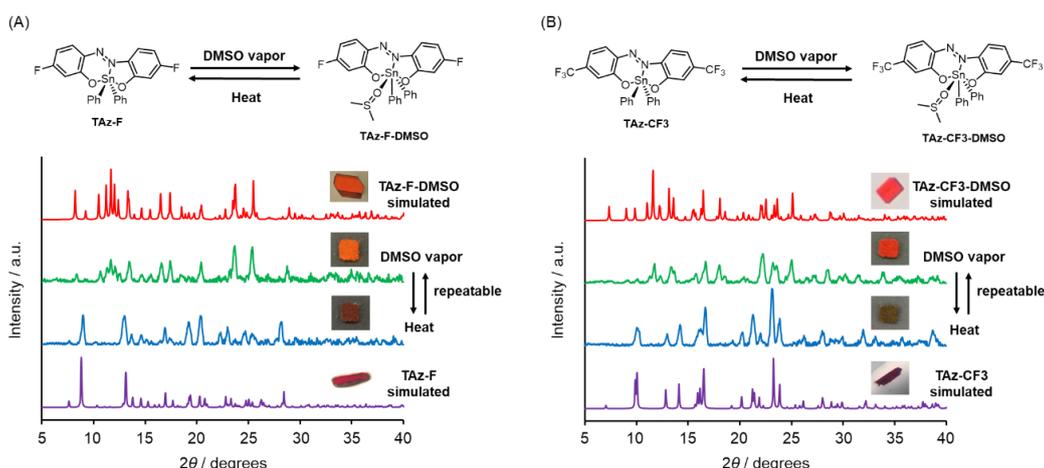


図 4. 粉末 X 線構造解析の結果。(A)TAz-F、(B)TAz-CF3

さらに、ベイポクロミズムに伴う発光スペクトルと絶対蛍光量子収率の変化について繰り返し性を確認した (図 5A, B)。すると、極大発光波長 ( $\lambda_{PL}$ 、図 5A, B 左軸) については良好な応答性が得られたものの、絶対蛍光量子収率 (QY、図 5A, B 右軸) については **TAz-F** では応答が悪く、**TAz-CF3** では応答が良いという結果が得られた。これは、発光波長は DMSO が直接配位した錯体の特性、すなわち 1 分子で起こる現象である一方、絶対蛍光量子収率については 2 分子以上の  $\pi$ - $\pi$  スタッキングが関与する分子間相互作用に由来する性質であるからと考えられる。実際、単結晶 X 線構造解析の結果から、**TAz-F** では DMSO 応答前後で分子間距離変化は 0.33 Å と小さく、**TAz-CF3** では 2.37 Å と差が非常に大きいことが分かった (図 5C)。このため、変化幅の大きい錯体である **TAz-CF3** の方が DMSO による応答感度が良かったのだと解釈できる。

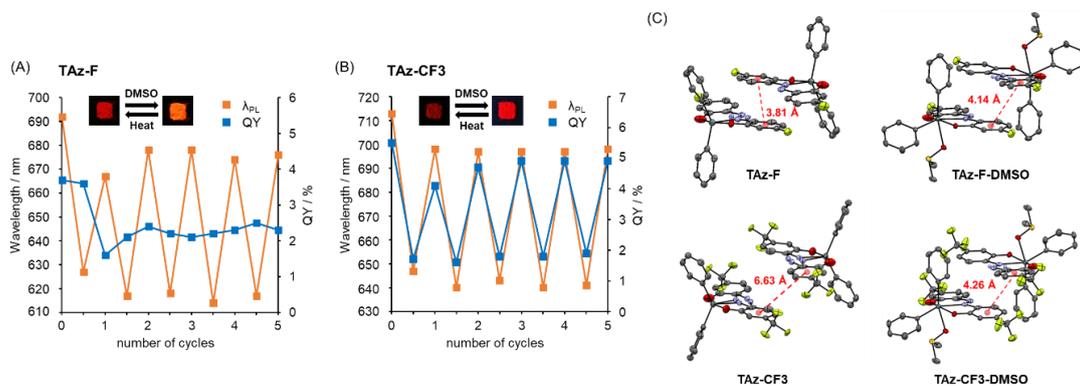


図 5. ベイポクロミズムによる繰り返し性の確認、(A)TAz-F、(B)TAz-CF3、(C)単結晶 X 線構造解析から得られる 2 分子間  $\pi$ - $\pi$  スタッキング距離

### < 結言 >

超原子価アゾベンゼンスズ錯体の合成に成功した。三方両錐形五配位構造を形成することで、超原子価結合と  $\pi$  共役系の相互作用が見られ、共役長を拡張することなく狭エネルギーギャップ化に成功した。特に、三中心四電子結合による電子供与性の効果が大きく、本研究にて初めて明確な効果を実験的に証明することに成功した。また、計算化学によって超原子価結合によるエネルギーギャップ化や、六配位化による色彩変化のメカニズムの解析にも成功している。小分子にもかかわらず、赤色～深い赤色の発光色が得られ、超原子価アゾベンゼンスズ錯体は近赤外発光子分子を創出する有効なモノマーとなりうることが示された。

### < 参考文献 >

- 1) Kuehne, A. J. C. *Macromolecules* **2017**, *50*(6), 2338-2343.
- 2) Gon, M.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2019**, *92*(1), 7-18.
- 3) Ohtani, S.; Gon, M.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *Macromolecules* **2019**, *52*(9), 3387-3393.
- 4) Ohtani, S.; Yamada, N.; Gon, M.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *Polym. Chem.* **2021**, *12*(18), 2752-2759.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7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 Ohtani Shunsuke, Yamada Natsumi, Gon Masayuki, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki	4. 巻 -
2. 論文標題 The effect of alkyl chain lengths on the red-to-near-infrared emission of boron-fused azomethine conjugated polymers and their film-state stimuli-responsivities	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1PY00213A	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 Gon Masayuki, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki	4. 巻 -
2. 論文標題 Vapochromic Luminescent Conjugated Systems with Reversible Coordination Number Control of Hypervalent Tin(IV) Fused Azobenzene Complexes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry A European Journal	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202100571	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 Gon Masayuki, Wakabayashi Junko, Nakamura Masashi, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki	4. 巻 16
2. 論文標題 Controlling Energy Gaps of Conjugated Polymers by Multi Fluorinated Boron Fused Azobenzene Acceptors for Highly Efficient Near Infrared Emission	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry An Asian Journal	6. 最初と最後の頁 696 ~ 703
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.202100037	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 Ohtani Shunsuke, Takeda Yusuke, Gon Masayuki, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki	4. 巻 56
2. 論文標題 Facile strategy for obtaining luminescent polymorphs based on the chirality of a boron-fused azomethine complex	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 15305 ~ 15308
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0cc06383e	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 Gon Masayuki, Wakabayashi Junko, Nakamura Masashi, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki	4. 巻 -
2. 論文標題 Preparation of Near Infrared Emissive Conjugated Polymer Films Based on Boron Fused Azobenzene Complexes with Perpendicularly Protruded Aryl Substituents	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Macromolecular Rapid Communications	6. 最初と最後の頁 2000566 ~ 2000566
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/marc.202000566	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 Ohtani Shunsuke, Gon Masayuki, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki	4. 巻 10
2. 論文標題 The Design Strategy for an Aggregation- and Crystallization-Induced Emission-Active Molecule Based on the Introduction of Skeletal Distortion by Boron Complexation with a Tridentate Ligand	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Crystals	6. 最初と最後の頁 615 ~ 615
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/cryst10070615	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 Ohtani Shunsuke, Nakamura Masashi, Gon Masayuki, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki	4. 巻 56
2. 論文標題 Synthesis of fully-fused bisboron azomethine complexes and their conjugated polymers with solid-state near-infrared emission	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 6575 ~ 6578
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CC02301A	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 権 正行、田中一生、中條善樹
2. 発表標題 超原子価スズ錯体を用いた近赤外発光性共役系高分子の創出
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 権 正行、田中一生、中條善樹
2. 発表標題 超原子価結合を利用した近赤外発光共役系高分子の創出
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 権 正行、田中一生、中條善樹
2. 発表標題 非発光性 共役骨格の発光体化による特異機能
3. 学会等名 2020 KIPS若手高分子シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Masayuki GON, Satoru SAOTOME, Kazuo TANAKA, Yoshiki CHUJO
2. 発表標題 Preparation of Paintable Hybrid Polymers Showing Thermally-Stable White-Light Emission Based on POSS
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会(2021)
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
---------	---------