

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 29 日現在

機関番号：14301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2020～2021

課題番号：20K22532

研究課題名(和文)13族元素ホモカテネート高分子の重合反応開発と有機-無機ハイブリッド電子系の構築

研究課題名(英文) Synthesis of Homocatenated Polymers Composed of Group 13 Elements and Construction of Organic-Inorganic Hybrid Electronic Systems

研究代表者

伊藤 峻一郎 (Ito, Shunichiro)

京都大学・地球環境学堂・助教

研究者番号：30875711

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円

研究成果の概要(和文)：生物やプラスチック材料を構成する多くの有機分子の骨格は、炭素間の結合からできている。このような同一元素間の結合が多数連続した構造を、ホモカテネート構造と呼ぶ。天然に存在するホモカテネート構造は炭素や硫黄などに限られるが、合成化学の発展に伴い、ケイ素やゲルマニウムなどの色々な元素でカテネート構造の合成が達成されてきた。しかしこれまで、13族元素であるホウ素やアルミニウム、ガリウムなどの元素においては依然報告がない。そこで本研究ではアルミニウムに着目し、ホモカテネート構造の合成に必要な新規反応開発に取り組んだ。この反応は、主に3つの反応から構成されるが、このうち最初の1段階目の反応が達成された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ホモカテネート(HC)構造とは同一元素が共有結合で連結した構造を指し、13-16族元素で形成可能とされる。13族は唯一この構造の報告がなく、高分子科学における未踏領域である。非炭素HCの特徴に結合を介して電子が広がるというものがある。この特徴を使うと、スマートフォンなどのデバイスの小型化につながると期待される。しかし、13族元素HCが実現されておらず、HCの物性が未解明であり、応用研究の足かせになっている。本研究がさらに進展することで、13族HCが実現されることで、HCを基盤とした機能性材料の創出のために必要な新たな学理の構築につながる。

研究成果の概要(英文)：Organic molecules involved in living things and plastics are composed of chemical bonds between carbon atoms. Such a structure containing sequential bonds between the same elements is called a homocatenate structure. In nature, we find homocatenate structures of sulfur as well as carbon. Moreover, synthetic chemists have achieved the synthesis of homocatenate silicon and germanium. However, homocatenate polymers of the group 13 elements, such as boron and aluminum, have not been realized. Herein, this research focused on the development of novel reactions required for the synthesis of homocatenate aluminum compounds. The synthetic approach involves three distinct steps. The first step has been accomplished as the result of this project.

研究分野：高分子合成化学

キーワード：アルミニウム 遷移金属触媒 ホモカテネート 高分子合成 13族元素 リン光 錯体化学

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) 天然・合成高分子の大半は母骨格として炭素間共有結合が連続した構造を有する。このように、同一元素間の連続した共有結合からなる高分子を、ホモカテナート高分子(HCP)と呼ぶ。価電子数を考慮すると13から16族の無機元素もHCPを形成しうる。炭素HCPと異なり、非炭素HCPは σ 共役に由来した発光や半導体特性などの光・電子特性を持つ。加えて、HCPの σ 共役系は、側鎖に導入した有機基の π 共役系と相互作用し、有機-無機ハイブリッド電子系(HyES)と呼べるような混合電子状態を構成することが示されている(K. Tamao *et al.* *J. Organomet. Chem.* **2000**, *611*, 5)。このHyESは、有機・無機の両面から物性を制御できる、極めて高い設計性を持つと言える。

(2) 近年、光・電子素子の汎用材料である π 共役系高分子において、電子供与/受容(D/A)性ユニットを複合化して材料を利用・機能化する戦略が成功を収めてきた。一方、D/A性の概念を σ 共役系の制御に適用するという視点は提案されてこなかった。そこで、『D/A性の概念をHCPの σ 共役系やHyESに導入し、電子状態が高度に設計された新奇物質群を創成する』という学術的問いを設定した。ここで、13族元素は空のp軌道を持ち、電子欠乏性であるため、他のHCPに対してA性になると期待される。すなわち、上記の問いに回答するためには13族元素HCPの合成が不可欠である。

2. 研究の目的

(1) 本研究は、電子受容性13族元素HCPの重合反応の開発と基礎物性評価、HCPおよびHyESの物性のD/A性を用いた制御、並びにこれらの分子群の工学的応用を目的とする。

13族元素HC化合物は従来、アルカリ金属を用いた三価13族元素錯体の還元的カップリングで合成されてきたが、6量体までしか得られていない(M. S. Hill *et al.* *Science* **2006**, *311*, 1904)。これは、13族元素間の結合エネルギーが小さく、自発的にHCP構造をとりにくいことが原因の一つであると考えられる。一方、14族元素HCPは遷移金属触媒を用いたジヒドリド化合物の脱水素カップリング反応での重合が可能である。この反応は、二つの元素-水素結合の切断と、水素分子および元素間結合の生成からなる。この反応の正味のエネルギー収支は13族元素においても発熱的であり、適切な触媒を選択すれば、13族元素HCPの合成が達成できると考えた。

(2) 本研究で提案する新規重合反応とD/A性の利用を組み合わせることで、固体化学や物性物理的観点からも興味深い構造を提供でき、新たな学理の創出に繋がると期待できる。例えば、高いHOMOを持つ π 電子系を配位子として選択すると13族HCPの σ 共役系に対するキャリアドープが可能となり、主鎖方向に強い異方性を持つ導電性の発現が期待される。また、HCPの遷移金属触媒重合は触媒の選択によって連鎖重合になる(W. Caseri *et al.* *Macromolecules* **2007**, *40*, 7878)。これを実現できれば、D/A性それぞれの σ 共役系HCPを連結したブロック共重合体の合成が可能になる。この構造は、バルク半導体のpn接合(面での接合)を一次元半導体同士の接合(点での接合)で構築した構造とみなせ、これまで未解明である、接合界面の電子状態の理解につながる。

3. 研究の方法

(1) モノマーとなる種々の4配位アルミニウムヒドリド錯体を合成し、それらとロジウムやジルコニウムなどの遷移金属錯体との当量反応を検討した。得られた化合物の構造は、 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、高分解能質量分析、元素分析、単結晶X線構造解析により確認した。その後、成長反応に対応する脱水素反応を試みた。特に、反応溶媒、反応温度および光照射などの検討を行った。成長反応の進行は、 ^1H NMR、サイズ排除クロマトグラフィー、高分解能質量分析によって確認した。

(2) 本研究にて得られたアルミニウム錯体において、当初想定しなかった興味深い発光特性が観測された。これらの錯体の低温状態におけるリン光発光効率は、配位子の立体的環境によって変化した。これらの錯体は重元素を含まないリン光発光材料になるため、有機EL素子の高効率化に資する新たな材料になり得ると言える。

構造の対称性を考えると θ は 0° から 90° の間の値をとることができる。ねじれ角 θ が小さいとき構造は平らになり、リン光発光しにくい分子に近づくと考えられる。一方、ねじれ角 θ が大きくなるにつれてリン光発光しやすくなると考えられる。ここで、 θ が 90° に近づくと連結された部分構造の間の相互作用が小さくなり、発光自体が起こりにくくなることが知られている。そのため、高効率のリン光発光特性を得るためには最適な θ が存在すると予想される。そこで、ねじれ角 θ をさまざまに固定化できるような分子修飾をほどこし、最適な θ の値を見つけることに取り組んだ。

一連の化合物の合成が完了したのち、各種分光装置を用いてリン光発光特性を評価した。また、X線構造解析により、ねじれ角 θ を実験的に推定した。

スーパーコンピュータを用いて量子化学計算を行い、リン光発光の構造依存性のメカニズムについて検討した。

4. 研究成果

(1) 本研究で合成した、モノマーとなるヒドリド錯体の代表例を図1に示した。一部のヒドリド錯体において、ロジウム錯体(例: Wilkinson 触媒、図2)重合の開始反応に相当するアルミニウム-水素結合の活性化反応が確認された。一方、続く成長反応である水素脱離反応は確認されなかった。これは、遷移金属上の電子密度が高く、還元的脱離反応が効率よく進行しなかったことが原因と推察された。今後、アルミニウム上の配位子を電子不足にするとともに、遷移金属上の配位子を嵩高くすることで成長反応の進行が可能になると考えられる。

(2) 得られた錯体それぞれの θ を単結晶 X 線結晶構造解析および量子化学計算を用いて見積もったところ、Dipp-AlH、DippPh-AlH は 90° で他の錯体は 60° 程度の値であることが明らかとなった。これは、 R_1 部分に導入したジイソプロピルフェニル基が立体障害となり、大きな θ をもつようになったと説明できる。得られた4種類の錯体について、77 K における発光スペクトル測定を実施したところ、いずれの錯体も蛍光発光とリン光発光の両方の成分を有していた。蛍光に対するリン光の比率は、Dipp-AlH < DMP-AlH < Mes-AlH < MeO-AlH の順に大きくなることが明らかとなった。量子化学計算の結果、この比率は(i) θ と(ii) R_2 の電子供与性という二つの要因によって支配されていることが示唆された。すなわち、Dipp-Al は他の錯体より大きな二面角を持つため、 N_2C_3 ユニットと窒素上の芳香環との間の電子的相互作用が小さく、リン光成分が少なくなった。

一方、同じ程度の θ を持つ錯体の中で比較した際、 R_2 の電子供与性が大きいほどリン光成分が多くなっている。これは、電子供与性基の導入により一重項励起状態と三重項励起状態とのエネルギー差が小さくなることで、リン光発光過程を律速している励起状態での項間交差が加速されたためである。一方、 θ の値は比較的小さなジイソプロピル基の導入時点で飽和しており、中間的な θ を得るためには、より小さなエチル基などの導入の検討が必要であることも明らかとなった。このように、当初 θ の変化によるリン光発光制御が達成されるとともに、置換基の電子供与性による制御という新たな化学原理の発見につながったことから、当初の想定以上に研究が発展したと言える。以上の結果は、重元素の利用によらないリン光発光強度の制御という世界でも例の少ない現象であり、発光素子開発の省資源化などに資する結果であると言える。

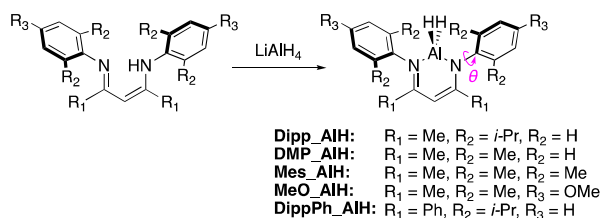


図1 合成したアルミニウムヒドリド錯体の例。

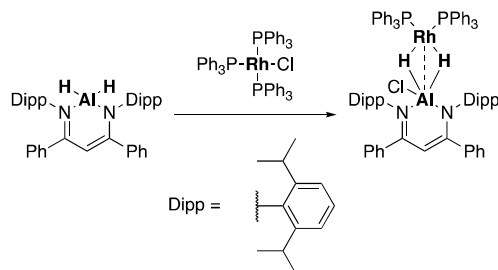


図2 アルミニウムヒドリド錯体とロジウム錯体の反応と Al-H 結合活性化。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5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 Ito Shunichiro, Fukuyama Misuzu, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki	4. 巻 -
2. 論文標題 Effects of Regioregularity of Boron <i><i></i> Conjugated Polymers Composed of Diketiminates on Their Stimuli Responsive Luminescence <i></i></i>	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Macromolecular Chemistry and Physics	6. 最初と最後の頁 2100504 ~ 2100504
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/macp.202100504	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 Ito Shunichiro, Ito Yoshinori, Kazuo Tanaka, Chujo Yoshiki	4. 巻 239
2. 論文標題 Near-infrared-emissive -conjugated polymers based on five-coordinated silicon formazanate complexes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 124463 ~ 124463
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.polymer.2021.124463	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 Ito Shunichiro, Yaegashi Misao, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki	4. 巻 27
2. 論文標題 Reversible Vapochromic Luminescence Accompanied by Planar Half Chair Conformational Change of a Propeller Shaped Boron Diketiminates Complex	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 9302 ~ 9312
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/chem.202101107	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 Kawano Yuki, Ito Yoshinori, Ito Shunichiro, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki	4. 巻 54
2. 論文標題 -Conjugated Copolymers Composed of Boron Formazanate and Their Application for a Wavelength Converter to Near-Infrared Light	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 1934 ~ 1942
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.macromol.0c02315	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 Kawano Yuki, Ito Yoshinori, Ito Shunichiro, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki	4. 巻 54
2. 論文標題 -Conjugated Copolymers Composed of Boron Formazanate and Their Application for a Wavelength Converter to Near-Infrared Light	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 1934 ~ 1942
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.0c02315	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7件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 伊藤峻一郎, 田中一生, 中條善樹
2. 発表標題 -ジイミンホウ素錯体を基盤とした発光特性の制御と高効率固体発光材料の創出
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 伊藤 峻一郎, 橋詰 都, 田中 一生, 中條 善樹
2. 発表標題 ジイミンホウ素錯体の一次構造制御による固体発光性共役系高分子の創成
3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 伊藤 峻一郎, 伊藤 嘉孝, 田中 一生, 中條 善樹
2. 発表標題 典型元素錯体の配位子のエネルギー準位に着目した共役系高分子の光物性制御
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 伊藤 峻一郎, 田中 一生, 中條 善樹
2. 発表標題 1 3 族元素錯体を基軸とした刺激応答性発光材料の創出と応答性発現メカニズムの探究
3. 学会等名 第40回無機高分子研究討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 伊藤 峻一郎, 田中 一生, 中條 善樹
2. 発表標題 13族元素 -ジイミン錯体を基盤とした機能性発光材料
3. 学会等名 環太平洋国際化学会議 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 伊藤峻一郎, 酒井優希, 橋詰都, 田中一生, 中條善樹
2. 発表標題 ジアルジミンホウ素錯体を基盤とした発光性共役系高分子の開発と機能創出
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Ito, Shunichiro; Hashizume, Miyako; Tanaka, Kazuo; Chujo, Yoshiki
2. 発表標題 Nearly Quantitative Emission from the Crystals of Boron -Diiminate Complexes
3. 学会等名 第101回日本化学会春季年会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 Shunichiro Ito, Masayuki Gon, Kazuo Tanaka, Yoshiki Chujo	4. 発行年 2022年
2. 出版社 Elsevier	5. 総ページ数 696
3. 書名 Aggregation-Induced Emission (AIE): A Practical Guide (Materials Today)	

1. 著者名 Kazuo Tanaka, Masayuki Gon, Shunichiro Ito, Yoshiki Chujo	4. 発行年 2022年
2. 出版社 Wiley	5. 総ページ数 624
3. 書名 Handbook of Aggregation-Induced Emission, Volume 2: Typical AIEgens Design (Handbook of Aggregation-induced Emission, 2)	

〔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
---------	---------