

研究成果報告書

所属機関	職名	氏名
山形大学 大学院有機材料システム研究科	助教	山門 陵平

研究テーマ

Frustrated Lewis Pair ポリマーの合成と有機エレクトロニクス材料への応用

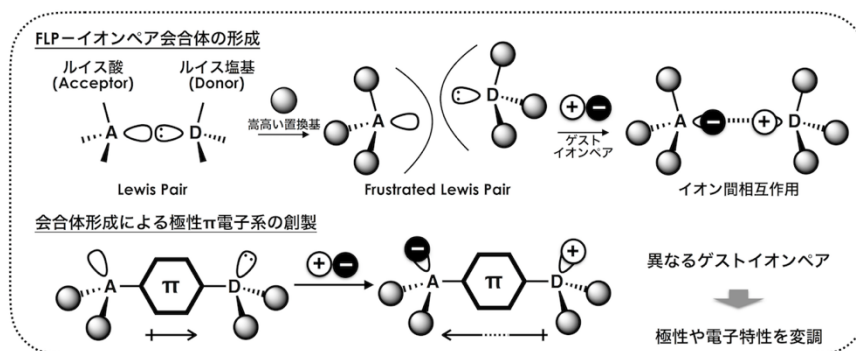
研究報告

1. 研究の背景と目的

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 π 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 π 電子系があれば、この課題を打ち破ることができる。

本提案課題において、 π 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 π 電子系にイオンペアを添加することで、分極した π 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 π 電子系の電子密度や分極率の変調が可能となる。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 π 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(右図)。



2. 研究成果および考察

本研究ではまず、モデル化合物として、(4-iodophenyl)dimesitylboraneを基点とした菌頭カップリングにより、FLPを導入したD- π -A分子**M1**, **M2**の合成を行った(図1)。得られた π 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342 nm (**M1**)、388 nm (**M2**)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。**M1**と**M2**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、**M1**と**M2**の蛍光スペクトルを

測定したところ、**M2**では513 nmに極大を持つ蛍光が確認され、**M1**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**M1**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。これらについて詳細に検討を行うために、**M1**および**M2**の理論計算を行った (PCM-B3LYP/6-311+G(d,p)/PCM-B3LYP/6-31G(d,p) (PCM = CH₂Cl₂))。基底状態 (S₀ state) と励起状態 (S₁ state) 構造最適化を行ったところ、**M2**では窒素周辺およびホウ素周辺の大きなコンフォメーション変化は確認されなかった。一方で、**M1**においては、ホウ素周辺の変化はほとんど見られないが、リン周辺のコンフォメーションが大きく変化していることがわかった。そのため、励起状態のHOMOの準位が大きく上昇し、結果として長波長領域での蛍光が確認されたと考えられる。

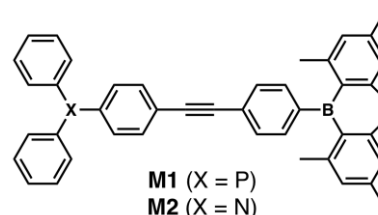


図1 **M1** および **M2** の構造式

次に、一般的なFLPであるtris(pentafluorophenyl)borane (TPFPB) と triphenylphosphine (TPP) の組み合わせを用いて、アニオンとの会合能について¹¹B NMRによる検証を行った。重クロロホルム中において、様々なアニオンのテトラブチルアンモニウム (TBA) 塩を1当量添加したところ、もともと62 ppmに観測されたシグナルが消失もしくは減少し、新しく-1.4 (F⁻), -7.3 (Cl⁻), -3.9 (CN⁻), -6.0 ppm (AcO⁻) にシグナルを確認した。高磁場領域に現れたこれらのシグナルは典型的な4配位ホウ素を示していることから、いずれのアニオンに対しても会合能を示すことがわかった。同様に**M1**を用いてアニオンに対する会合能を検証したところ、F⁻, AcO⁻, CN⁻を添加した際にそれぞれ5.0

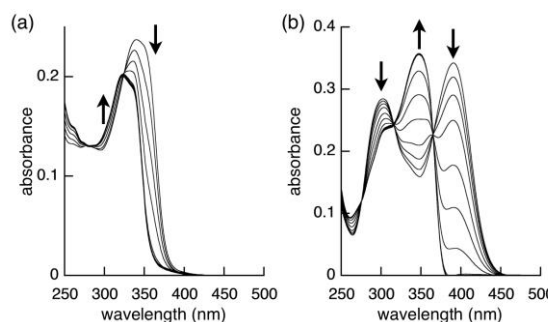


図2 (a) **M1** および (b) **M2** に F⁻ を添加した際の吸収スペクトルの変化

4, -0.53, -13.38 ppmのシグナルが確認され (ジクロロメタン中)、アニオン会合を形成することが示唆された。一方で、Cl⁻との会合は確認されなかったことから、電子求引性置換基であるpentafluorophenyl基を有しているTPFPBに比べ、電子供与性置換基であるメシチル基を有している**M1**のアニオンに対する会合能が低いことがわかった。次に**M1**のリン部位と金属との錯形成能を検証したところ、AgCNおよびCuCNと錯体を形成することが³¹P NMR測定からわかった。

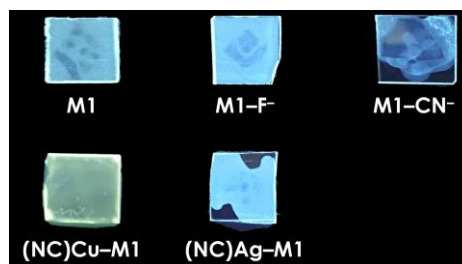


図3 **M1** および **M1** にイオン種を添加したフィルムサンプルの写真 (UV照射下)

イオンの添加による光学特性の変化について、UV-vis 吸収スペクトルを用いて評価を行った。**M1,2** のジクロロメタン溶液に対し F⁻ (テトラブチルアンモニウム塩) を添加したところ、それぞれ 342 nm, 388 nm の吸収が減衰し、324 nm, 348 nm に新しい吸収が現れたことから (図2)、B-Fの会合体形成を確認した。また AcO⁻, 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、**M1** と **M2** 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、**M2** では F⁻, 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、**M1** では添加するアニオン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 S₁ 状態における TD-DFT 計算を行ったところ、**M2** のアニオン会合は **M2** と同様に窒素付近に HOMO が局在化しているのに対し、**M1** 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、**M1** 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。これらの知見を基に、ホウ素部位と相互作用を示すアニオンと、リン部位と相互作用を示す金属イオンの添加による光学特性の変化を検証した。光学特性の評価には、**M1** にイオン種 (TBAF, TBACN, CuCN, AgCN) を1当量添加し、スピコート法によって作製したフィルムを使用した。すると、図3に示すように、添加するアニオンの種類によって異なる

発光色を示した。すなわち、添加したイオンペアによる、 π 電子系の電子状態制御に成功した。

3. 将来展望

本研究では、FLPを導入した π 電子系のイオンペアに対する会合能を明らかにし、さらにその光学特性を添加するイオンペアによって制御することに成功した。さらに現在はFLPを導入した π 電子系ポリマーの合成を進めている。本研究課題において、得られた知見をもとに、さらなる分子設計および合成を行うことで、より広い領域での光学特性の変調が期待される。さらに今後は、デバイスへの応用も視野に入れた研究展開も行なっていく。

4. 研究発表

1. 鍋田 寛之, 山家 敬弘, 山門 陵平, 岡田 修司 "Synthesis of a Cross-Conjugated Molecule with Lewis Acid and Base Moieties and Its Ion-Addition Effect" 令和元年度化学系学協会東北大会, 2019.9.21-22 (山形).
2. 山家 敬弘, 山門 陵平, 岡田 修司 "Synthesis of π -Electron Systems with Direct Conjugation between Lewis Acid and Base Moieties and Their Ion-Addition Effect" 令和元年度化学系学協会東北大会, 2019.9.21-22 (山形). (Poster Award)
3. R. Yamakado "Various ionic crystals from the combination of 1,3-bis(dicyanomethylidene)indan anion and cations" 20th International Young Scientists Conference Optics and High Technology Material Science, 2019.9.25-28 (Ukraine). (Invited)
4. T. Yanbe, R. Yamakado, and S. Okada "Synthesis of π -Electron Systems bearing Lewis Acid and Base Moieties and Their Ion-Addition Effect" The Second International Conference of Polymeric and Organic Materials in Yamagata University (IPOMY), 2019.12.17-20 (Yonezawa). (Poster Award)
5. Takahiro Yanbe, Kei Mizuguchi, Ryohei Yamakado* and Shuji Okada, "Optical Property Control of π -Electronic Systems Bearing Frustrated Lewis Pair by Coordination of Ion Pairs", submitted.

今後の発表

6. 鍋田 寛之, 山家 敬弘, 太田 彩貴, 山門 陵平, 岡田 修司 "立体障害があるLewis酸および塩基を含むD- π -A分子のイオン応答性" 第69回高分子討論会, 2020.9.16-18 (岩手).
7. 山家 敬弘, 鍋田 寛之, 山門 陵平, 岡田 修司 "ゲスト分子によるLewisペア導入 π 電子系の光特性および集集体制御" 第69回高分子討論会, 2020.9.16-18 (岩手).
8. 山門 陵平, 山家 敬弘, 鍋田 寛之, 太田 彩貴, 岡田 修司 "イオン応答性 Frustrated Lewis Pair 含有 π 電子系の合成と光特性", 第69回高分子討論会, 2020.9.16-18 (岩手). (依頼講演)
9. 山門 陵平, 鍋田 寛之, 山家 敬弘, 太田 彩貴, 岡田 修司 "イオン添加による様々なD- π -A型分子の光学特性制御" 第69回高分子討論会, 2020.9.16-18 (岩手). (依頼講演)