

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 14 日現在

機関番号：14301

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2012～2016

課題番号：24102013

研究課題名(和文)ホウ素元素の特性を活かした元素ブロック高分子材料の創製

研究課題名(英文)Development of Element-Block Polymers Based on Organoboron Complexes

研究代表者

中條 善樹(Chujo, Yoshiki)

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：70144128

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 66,300,000円

研究成果の概要(和文)：有機ホウ素錯体を元素ブロックとして捉え、それらを高分子化することで様々な特徴を有する元素ブロック高分子材料を開発した。特に、アモルファスでも結晶と同程度に電子輸送性を示す高分子薄膜や、固体でのみ発光するという凝集誘起型発光性高分子は、最先端の有機デバイスへ直接的に応用可能なレベルの物性がみられており、ホウ素元素ブロック高分子材料の有用性を示すことができた。また、理論計算により実験データをフィードバックさせることで、特異な分子における計算法の精度向上に役立てることもできた。それらの材料の合成・作成手法の開拓、機能発現メカニズムの解明による新しい学理の探求を行うことができた。

研究成果の概要(英文)：Based on the boron "element-blocks", we have developed the series of functional materials. We obtained the amorphous films having high electron-carrier ability with boron "element-block". By using AIE-inducible organoboron "element-block", several types of optically-functional materials were developed. Simply by introducing "element-block" composed of organoboron complexes in the conjugated system and connecting with other functional units, solid-state emissive materials can be readily produced. Additionally, by the combination with stimuli-responsivity of the materials, emissive chemical sensors can be constructed. By computer calculations, these mechanism can be clearly explained. Furthermore, we accomplished to fabricate new materials according to the preprogrammed design by combination with boron "element-block" and theoretical prediction. It can be said that various tactics for material designs were able to be established during this research.

研究分野：高分子

キーワード：ホウ素 共役系高分子 発光

1. 研究開始当初の背景

我々は現在まで、従来の高分子には組み込まれたことのない元素を利用することで、既存の有機高分子では未知の機能の発現を目指し研究を進めてきた。

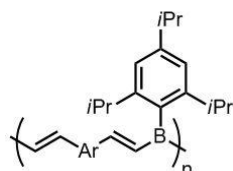


図 1. 三価のホウ素含有共役系高分子。

例えば、これまで 13 族の軽元素であるホウ素を用いて様々な有機配位子と錯体を形成させ、それらを含む高分子の合成を行ってきた。まず、三価のホウ素を高分子主鎖中に導入し、空の p 軌道を共役系に組込む手法を世界に先駆けて提示した (図 1)。得られる共役系高分子は可視光領域に及ぶ強い光吸収を示し、共役系が主鎖に沿って拡張していることが明らかとなった。さらに、この高分子は優れた非線形光学特性を有することと、高感度のフッ化物イオンセンサーとしても有用であった。

また、高い電子輸送性と発光性を示すトリス(キノラート)アルミニウム (Alq_3) の構造を基に、 BPh_2q というホウ素錯体を設計し、特に共役主鎖中に導入すると Alq_3 と同程度の電子輸送能を有しつつ、成膜性や安定性に優れた材料が得られることを実際の素子において示した(図 2)。これらの研究を進める中で、特に有機ホウ素化学における高分子合成論、反応論、電子構造論という学問領域を発展させることや、高輝度発光材料や電子輸送性材料など実用的にも有用性の高い物質を生み出すことができた。

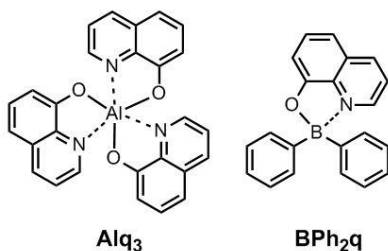


図 2. 電子輸送能に優れた錯体の構造式。

以上のことから、ホウ素錯体を元素ブロックとみなすことで、特に光・電氣的に機能を有する高機能性高分子材料が得られると期待できる。

2. 研究の目的

そこで本研究では、元素ブロックとなるホウ素錯体を合成し、共役系高分子の主鎖に組み込むことで、それらの光学的・電子的性質を利用した新しい機能性材料の創出を行う。特に、分子軌道計算を用いた理論的予測から高分子の設計と合成、材料物性の評価までの一連の研究スキームを通して、他の計画班や公募班との連携を促すことで、機能性分子か

ら元素ブロック高分子を創出し、実用に近い段階まで引き上げるモデルケースを指し示す。ホウ素錯体としては、ボロンジピロメテン (BODIPY) 類縁体、ケトイミン骨格含有錯体、カルボラン類縁体を設計した。これらはいずれも特徴的な光学・電子的特性を有するが、さらに高分子主鎖に沿った共役系を形成することで、多様な機能の発現が期待される。

我々はこれまでに有機合成化学に立脚し、様々な機能性高分子を開発してきた。本領域では特に A04 班理論評価研究者の支援を基に、ホウ素ブロックの合成、およびホウ素ブロック高分子の合成に注力する。これらを材料として応用展開するためには、一次構造のみならず階層構造の制御が必要不可欠であり、A02 班研究者との連携により達成する。また、具体的なアウトプットを視野に入れ、A03 班研究者と連携することで素子化・物性評価・階層構造評価・界面構造評価を行い、それを合成にフィードバックすることで研究の飛躍的進展が見込まれる。合成化学者が有する有機元素ブロックの精密な設計指針および分子変換技術を供与し、集積化ならびに高次構造に関する知見を領域内で共有するとともに、素子化・構造・物性発現に向け仮説の提案および実証を繰り返すことで、高機能元素ブロック高分子材料の創造へとつなげていく。

3. 研究の方法

具体的には、以下の三種類のホウ素錯体についてそれぞれ作業を進めることを計画した。どの物質についても、まず研究開始時期には錯体の合成と高分子化の検討、次年度以降は高分子材料の機能評価を大枠に研究を行っていくことを計画した。以下、それぞれのテーマについて説明する。

A. 高輝度近赤外発光性ヘテロ五員環縮環型 BODIPY 含有高分子の合成

本研究テーマの目的は 800 nm よりも長波長領域に強くシャープな発光を有する共役系高分子の合成である。これを実現するために、高分子状態においてユニット間の立体障害が小さいヘテロ五員環縮環型 BODIPY 誘導体を高分子ユニットとして選択し、そのホモポリマーを合成することで、さらなる主鎖共役の拡張や発光効率低下の原因である分子内電荷移動(CT)性発光の抑制を達成する。さらに、分子設計の重要な点であるホモポリマー化が主鎖共役の拡張や CT 性発光の抑制に与える影響を明らかにするために、モデルポリマーとして立体障害の大きいフェニレンユニットや電子供与性の強いチオフェンユニットとのコポリマーをそれぞれ合成しその光学特性を比較する。まず、目的化合物やモデル化合物を合成しその光学特性を評価することを計画した。次に、目的化合物の近赤外発光特性の解明や、優れた近赤外発光特性の発現に有効な設計方針の確立を理論解析研究者と連携して目指した。

B. ケトイミンホウ素錯体含有共役系高分子の合成とその共役的性質の制御

本研究の目的は、ホウ素錯体化によりケトイミン部位の互変異性構造を制御することで互変異性ユニットを介した主鎖共役の拡張を達成することである。目的化合物は B-N 間で配位結合が優先的に形成し、共役の拡張に有利なエノールイミン型の電子状態に固定されることで主鎖共役の拡大が予想できる。まず、ホウ素錯体化の影響を明らかにする為に、対応するケトイミンやケトイミンホウ素錯体のポリマーとそのモデル化合物を合成し、紫外可視吸収スペクトル測定やサイクリックボルタンメトリーによってその電子状態を解明する。また、ケトイミンホウ素錯体は優れた固体発光特性を有することから、得られたポリマーの光学的特性や主鎖共役の拡張が発光特性に及ぼす影響についても調査する。次に、目的化合物とモデル化合物をそれぞれ合成し、理論的解析による知見と総合し、その電子状態を明らかにすることでホウ素錯体化が主鎖共役に与える影響を解明する。加えて、主鎖共役の拡張がケトイミンホウ素錯体の固体発光特性に与える影響を明らかにする。

C. 芳香環縮合型カルボラン含有高分子の合成

本研究では、元素ブロックとして正二十面体ホウ素クラスター「カルボラン: $C_{2}B_{10}H_{12}$ 」に着目し、カルボランを π 電子系に繰り返し単位で組み込んだ、全く新しいタイプの π 共役系元素ブロック高分子の創出を目的とする。

カルボランは、耐熱性高分子など材料化学の分野から、ホウ素中性子捕捉療法など医療分野まで幅広く実用化され

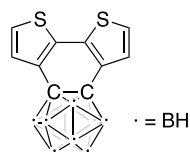


図 3. 共役系元素ブロック「ジチエノベンゾカルボラン」。

ているが、有機エレクトロニクス材料としての応用を指向した研究例は皆無に等しい。申請者は最近、カルボラン類の強い電子求引性に着目し、 π 電子豊富なビチオフェンと組み合わせることにより、両者の長所を兼ね備えた共役系元素ブロック「ジチエノベンゾカルボラン (図 3)」の実用的合成法開発に成功した。

そこで「ジチエノベンゾカルボラン」を電子受容性元素ブロックとして使い、スピント方式等で成膜可能な有機電界効果トランジスタ材料創出を指向した元素ブロック高分子の合成に着手する (例えば図 4)。特に本研究では、開発がより切望されている n 型特性の発現に焦点を合わせ、A04 班理論評価研究者との連携により高分子の設計から徹底的に検討する。

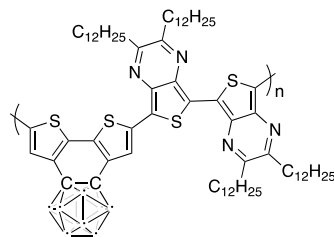


図 4. 共役系元素ブロック高分子の例。

4. 研究成果

上記の考えの元、様々なホウ素含有錯体や化合物 (図 5) を作製し、特徴的な機能を有する元素ブロック高分子や材料を得ることができた。以下、主なものについて詳述する。

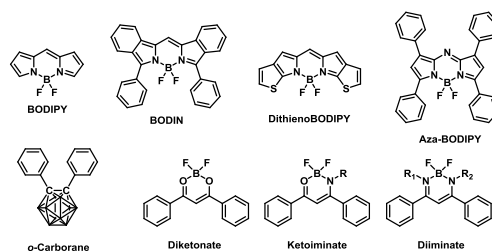


図 5. ホウ素元素ブロックの例。

A. 発光性元素ブロック高分子

ボロンジピロメテン錯体 (BODIPY, 図 5) は高い蛍光量子収率に加え、非常に狭い波長領域で発光を示す。この性質に着目し、近赤外発光を示す BODIPY 誘導体の合成を行った。イソインドール骨格から誘導した BODIPY 誘導体 (BODIN) を用いて、近赤外領域で狭い発光バンドと高い蛍光量子収率を備え持つ近赤外発光ポリマーの開発を行った。合成手順は、種々のジヨード BODIN モノマーとコモノマーをパラジウム・銅触媒存在下、菌頭-萩原カップリング反応により行った (図 6)。得られたポリマー **1a-f** においてコモノマー部位の吸収である 400 nm 付近で励起することで、深い赤色から近赤外領域 (686 nm~714 nm) の強い発光が得られ、さらに蛍光量子収率は 40~79% と高い値であった。特に、714 nm 付近の近赤外領域ではその量子収率は非常に高く (40%)、発光スペクトルにおける半値幅も極めて狭い (40 nm) ことが明らかとなった。さらに、BODIN 誘導体はメトキシ基の脱保護反応によってホウ素部位に環化反応が起こる (図 6)。この反応条件で高分子反応を行うことで、分子内環化構造を有する高分子を合成した。得られたポリマー **1'c** において発光スペクトルの長波長化がみられ、近赤外領域 (758 nm) に強い発光が得られた。さらに蛍光量子収率は 37% となり、特に発光スペクトルにおける半値幅も極めて狭い (24 nm) 発光材料を得ることが出来た。すべてのポリマーは UV 光 (365 nm) を 1 週間以上継続的に照射しても退色が見られない

程高い耐久性を有していることが分かった。上述の BODIPY は強い吸収と高い量子収率を有する蛍光色素である。最近、BODIPY の優れた光吸収能に着目した研究が進められてい

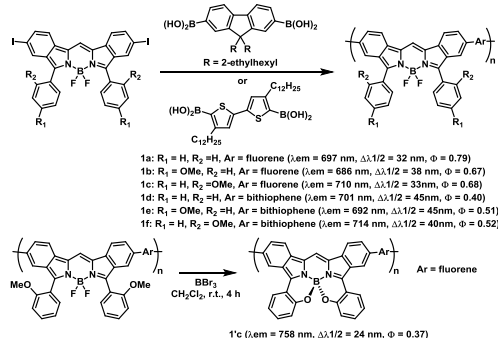


図 6. BODIPY 含有共役系高分子の合成スキームと光学特性。

る。通常酸素はピラジカルの状態で存在し、三重項励起状態の分子と相互作用することで高エネルギーの一重項酸素に変換される。この一重項酸素は強い酸化力を有し、有害物質の酸化分解や殺菌作用などを示す。このような分子は光増感剤と呼ばれ、光線力学療法に応用することで部位特異的に細胞を死滅させることに役立つ。したがって、高効率で光を吸収し三重項励起状態を形成する分子は生体内で照射による酸素との増感反応を経由することで、高効率に一重項酸素を生成させ、腫瘍を除去することに役立つ。チオフェンが縮環した BODIPY 類縁体は BODIPY 由来の高い光吸収能と、臭素と硫黄の重原子効果によって励起状態では項間交差を起こし易く、三重項励起状態が形成することが明らかとなった。さらに我々もチオフェン縮環型の BODIPY である DithienoBODIPY (図 5) の合成を行った。これらの分子は赤色領域にモル吸収係数が $72,000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ から最大 $184,000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 以上と極めて高い光吸収能を持ち、さらにほとんど発光が見られなかったことから高効率の光増感剤として働くことや、分子プローブでシグナルのオンオフを司る光消光剤としての利用が考えられる。

さらにチオフェン縮環型 BODIPY を元素ブロックとして用い、共役系高分子の合成を行った (図 7)。酸化重合を用いてモノマーを直接連結させた。側鎖に長鎖アルキル基を導入することで、ホモポリマーでも溶解性や成膜性の向上を狙った。得られた高分子を薄膜化し、光吸収能を調べたところ、近赤外領域 (945 nm) にまで吸収を示す物質も得られた。さらに、モル吸収係数は $26,000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ と高い値が得られた。今回得られた高分子はチオフェン部位で立体障害が少ない構造を有している。したがって、主鎖が高い平面性を保持していると予想されることから、強い主鎖共役を形成することで長波長領域での光吸収能を獲得したと考えられる。このような材料は特に太陽光の捕集能に優れているため、太陽電池の高

効率化に有用であると期待される。

B. AIE 性ホウ素元素ブロックの設計と AIE 性共役系高分子

ホウ素ジケトネート錯体はホウ素錯体の中

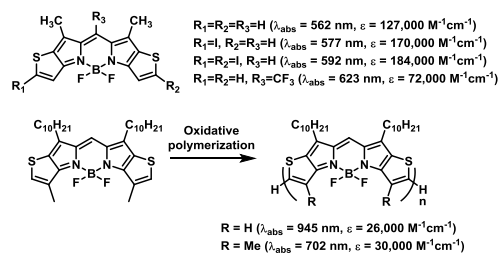


図 7. DithienoBODIPY 類縁体と高分子の構造と光吸収特性。

でも安定で簡便な構造を持つものの一つであり、高い発光の量子収率を示すものが多い。一方、他の一般的な有機発光色素と同様に濃度消光 (ACQ) を示すことから、固体状態では発光がみられない場合が多い。したがって、ホウ素ジケトネート錯体を高分子化し薄膜を調製しても、効率の良い発光材料を得ることは難しい。そこで、有機ホウ素錯体を持つ優れた発光特性を固体状態でも得るために、このホウ素ジケトネート錯体を基盤として AIE 性の分子に変換することを行った。ホウ素と配位結合を形成している酸素原子のうち片方を窒素原子に入れ替えたホウ素ケトイミネート錯体を設計した (図 8a)。ホウ素-酸素間の結合に比べ窒素との結合は弱いため、溶液中では分子運動により励起エネルギーの失活が起こると考えられる (図 8b)。一方、固体状態では錯体の構造が固定されるため、振動失活が抑制されると予想される。さらに、窒素上の置換基により凝集状態で ACQ の原因となり易い分子間相互作用を阻害することが可能となるため、発光が回復すると期待した。これらの考えの元、ホウ素錯体分子を実際に合成し、光学特性の評価を行った。まず、ジケトネート錯体 (DK) は良溶媒であるテトラヒドロフラン (THF) 溶液中では発光の量子収率 $\Phi = 0.91$ を示したが、凝集状態では $\Phi = 0.36$ と大きく低下することが明らかとなった (図 8c)。一方、ホウ素ケトイミネート (KI) は THF 溶液状態では発光がみられなかったが ($\Phi < 0.01$)、凝集状態では 0.76 に上昇することが示された。また、 σ -カルボランの場合と同様に THF 中に貧溶媒である水を添加し、凝集形成を促進したところ、試料に白濁がみられるにつれて発光強度の増強がみられた (図 8d)。2-メチル THF 溶液中、液体窒素温度に冷却すると溶媒がガラス状態を形成し、溶質分子の運動性を抑制できることが知られている。ホウ素ケトイミネートの溶液では、冷却により発光強度の大

幅な増加が見られた。さらに、溶媒の粘性を上げることで発光強度が増加した。これらの結果から、ホウ素ケトイミネートは凝集誘起型発光(AIE)性の分子であることが示された。

ここで得られたホウ素ケトイミネート錯体

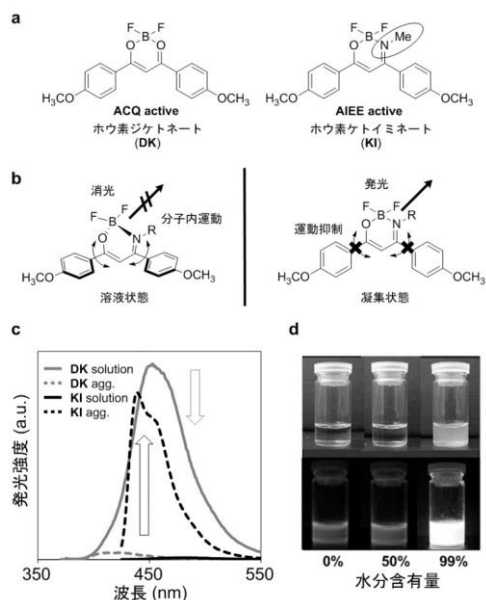


図 8. (a) ホウ素ジケトネート(DK)とケトイミネート(KI)錯体の化学構造。(b) ホウ素ケトイミネート錯体における AIE 性発現の分子機構。溶液中(左)では分子内運動により熱失活が起こり発光がみられない。固体状態(右)では分子運動が抑制され発光が得られている。(c) THF 溶液中と貧溶媒である THF/水(= 1:9)混合溶液中(凝集状態)でのスペクトル変化。DKは溶液中でのみ発光がみられるが、KIは逆に貧溶媒中でのみ発光が得られている。(d) ケトイミネート錯体の THF 溶液において水分含有量を上昇させた場合の見た目(上)と 365 nm 照射による発光挙動変化(下)。試料中の水分含有量の上昇に伴い、凝集形成が起こり、白濁する(右上)。それに伴い発光がみられている。

を共役主鎖に有する高分子を作成し、共役系の伸長について調べた。フルオレンとピチオフェンそれぞれをモノマーとして、交互共重合体による共役系高分子 **4a**, **4b** を作成した(図 9)。まず、モノマーであるホウ素ケトイミネート錯体では、450 nm 付近に発光極大波長を持つスペクトルが得られた。一方、フルオレンとの交互共重合体は 562 nm、ピチオフェンでは 646 nm と発光極大波長の長波長領域への大幅なシフトが観測された。さらに、溶液状態での量子収率は 0.10 と 0.04 であったが、固体状態では 0.13 と 0.06 と凝集形成により増加することが明らかとなり、このことから AIE 性の共役系高分子であることが分かった。AIE 性を有しつつ、ピチオフェンとの共重合体のように発光極大が 200 nm 以上も長波長シフトを示した共役系高分子はこれま

で無く、高輝度高電荷輸送能を実現するための基盤材料として有望である。

さらに、もう一つの酸素を窒素に換えたホ

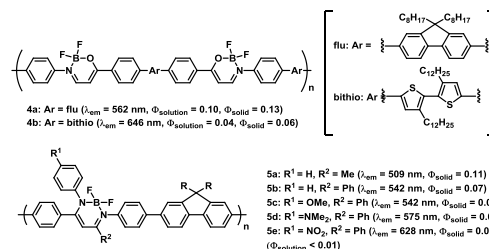


図 9. ホウ素ケトイミネート・ジイミネート骨格を有する共役系高分子の構造と光学特性。

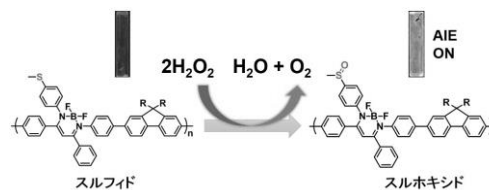


図 10. AIE 性高分子を用いた過酸化水素検出のためのプラスチックセンサーの作動機構

ウ素ジイミネート錯体からも同様の手法で高分子 **5a-e** を作成し、発光特性を調べた(図 9)。モノマーを作成し、フルオレンの交互共重合体を作成した。得られた高分子では小分子と同様に溶液中では発光がみられず($\Phi < 0.01$)、固体状態で強い発光が観測され、AIE 性を有することが明らかとなった。さらに、発光極大波長が 509 nm の緑色から、628 nm の赤色まで、共重合体と置換基の種類により発光色の調節が可能であった。以上のことから、ホウ素ケトイミネート・ジイミネート錯体含有共役系高分子は、主鎖共役が伸長し易く、様々な化学修飾により発光特性の制御が可能であることが示された。これらの結果は、フロンティア軌道間のエネルギー準位を調節可能であることを意味しており、有機発光素子の効率向上に有用であると考えられる。

AIE 性共役系高分子の応用として、プラスチックフィルム型のセンサーを開発したので、それらについて説明する(図 10)。上述のホウ素ジイミネート錯体においてスルフィド基を窒素上のフェニル基に導入した分子をモノマーとして、フルオレンとの共重合体を作成した。得られた共役系高分子は 550 nm に極大発光波長を有する AIE 性の物質であった。ここに、生体中で活性酸素種の一つである過酸化水素を作用させると、スルフィド基が酸化され、スルホキシドに変換される。この酸化反応に伴い、置換基が電子供与性から求引性に変化する。その結果、ホウ素ジイミネート部位の電子受容性が高まり、共重合ユニットであるフルオレンとの間での電子的相互作用が強まり、結果的に AIE 強度が高まる。最終的に、フィルム状態のポリマーを浸すだけで、発光強度を高めるセンサーを開発することが

できた。このような材料は、簡便に対象物を検出することや、特に樹脂材料に微量に添加しておき、それらの劣化を発光によって調べることに役立つと期待できる。

C. カルボランを含む元素ブロック高分子

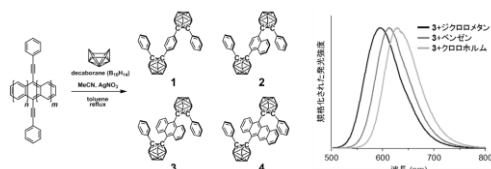


図 11. カルボラン修飾芳香族炭化水素の合成スキームとアントラセン類縁体 **3** の結晶における内包した溶媒分子による発光波長の変化。

アントラセンやペンタセンなどの縮環芳香族化合物は、優れた光学・電気化学特性を有することから光電子デバイスなどの応用に向けて近年盛んに研究されている。しかし一般に縮環芳香族化合物は不安定であり、有機溶媒に対する溶解性が低いことが問題とされている。他方 σ -カルボランは強い電子求引性だけでなく、汎用溶媒に対する優れた溶解性や嵩高さを兼ね備えた化合物である。よって不安定な縮環芳香族化合物に σ -カルボラン骨格を導入すると、その電子求引性に起因する熱力学的な安定化と、嵩高さに起因する速度論的な安定化により縮環芳香族化合物を安定化することができると考えられる。本研究では種々の縮環芳香族化合物を有する電子不足共役系分子 **1-4** を合成し(図 11)、光学特性や電気化学特性の評価を行った。

光学測定の結果から、化合物 **2** と **3** が固体状態や貧溶媒である水中での凝集分散状態において、溶液状態に比べて発光強度が増大したことから、AIE 特性を有することが明らかとなった。特に **2** は固体状態において絶対蛍光量子収率 99%以上という、極めて優れた発光特性を示した。また化合物 **3** は、クロロホルム溶液から再結晶を行った際には赤色かつ赤色発光を示す結晶が得られ、塩化メチレン溶液から再結晶を行った際にはオレンジ色かつオレンジ色発光を示す結晶が得られた。さらに、得られたオレンジ色の粉末に力学的刺激を与えたり、クロロホルムの蒸気に晒すことで発光色が赤色に変化した(図 11)。これらの結晶状態について知見を得るために単結晶 X 線構造解析および粉末 X 線回折測定を行った。その結果、結晶状態ではその結晶格子中に溶媒分子が取り込まれ、それぞれ異なる結晶構造を有していることが明らかとなった。発光色が変化したのは、結晶構造の変化により分子間距離が変化したためだと考えられる。また **1-4** に対しサイクリックボルタンメトリ測定を行った結果、化合物 **3** と **4** の LUMO 準位はそれぞれ -4.16 eV と -4.25 eV であると見積もられた。これはフラーレンに匹敵する

ほどの低い値である。加えて、電極電位を 100 回掃引してもボルタモグラムに変化は観られず、いずれの化合物も電気化学的に非常に安定であることが明らかとなった。

有機ホウ素錯体を元素ブロックとして捉え、それらを高分子化することで特徴的な機能を発現した元素ブロック高分子材料を得ることができた。特に、AIE 性高分子は、最先端の有機デバイスへ直接的に応用可能なレベルの物性がみられており、ホウ素元素ブロック高分子材料のポテンシャルの高さがうかがえる。これらの材料の合成・作成手法の開拓、機能発現メカニズムの解明による新しい学理の探求より、周期表上の元素の特徴をフルに活かした物質創出の手法を得ることができた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 178 件)

1. Preservation of Main-Chain Conjugation through BODIPY-Containing Alternating Polymers from Electronic Interactions with Side-Chain Substituents by Cardo Boron Structures

Yamane, H.; Ito, S.; Tanaka, K.; Chujo, Y.

Polym. Chem. **2016**, *7*, 2799-2807. DOI: 10.1039/C6PY00377J

2. Mechanofluorochromic Materials Based on Aggregation-Induced Emission-Active Boron Ketoiminates: Regulation of the Direction of the Emission Color Changes

Yoshii, R.; Suenaga, K.; Tanaka, K.; Chujo, Y.

Chem. Eur. J. **2015**, *21*, 7231-7237. DOI: 10.1002/chem.201500033

[学会発表] (計 460 件)

[図書] (計 17 件)

[その他]

ホームページ: <http://element-block.org/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中條 善樹 (CHUJO, Yoshiki)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 70144128