

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年4月4日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21350062

研究課題名（和文） 有機ホウ素錯体を用いた共役系構造体の構築とその諸機能

研究課題名（英文）Construction of conjugated structures containing organoboron complexes

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

研究成果の概要（和文）：本研究では、共役系高分子内に有機ホウ素錯体を組み込むことで、新しい電子状態の構築や特異な光学物性の発現を目指した。例えば、高分子主鎖にケトイミン構造を有する共役系高分子は、強い凝集誘起型の発光を示した。よって、得られた高分子は優れた固体発光材料として有用であると考えられる。さらに、ケトイミン部位は様々な元素と錯形成可能であり、主鎖共役や発光特性の制御、新たな機能性の付与が可能であることが示された。

研究成果の概要（英文）：The organoboron-containing polymers have attracted much attention as a key material for constructing advanced optoelectronic devices. The electronic interaction and correlation between the boron complexes and other functional units are responsible for the characteristic optical and electric properties of the organoboron-containing polymers. For further understanding of the origins of these properties and applying for the next generation of new materials, not only the fundamental knowledge on the electronic states and behaviors of each organoboron complex in the polymers but also on the functions and performances of the polymers in the devices have been gathered. In this project, the series of organoboron-containing polymers were synthesized. For instance, conjugated polymers including ketoimine or boron ketoiminate units were synthesized and their optical properties were investigated. The polymers exhibited the expansion of conjugation systems through the polymer main-chains and aggregation induced emissions.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2010年度	12,100,000	3,630,000	15,730,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	14,300,000	4,290,000	18,590,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：ホウ素錯体・共役系高分子・蛍光発光

1. 研究開始当初の背景

共役系高分子は主鎖共役の拡張によって優れた発光特性や電気的性質を示す。したがって、主鎖共役の効果的な制御法の開発は高分子の優れた機能発現において重要である。互変異性分子は大きく電子状態の異なる異性体同士がどちらも共存する平衡状態を形成している。このことから互変異性分子をビルディングブロックとして含有した共役系高分子は、その平衡状態を固定することによって効果的に主鎖共役が制御可能であると考えられる。当研究室ではこれまでに、ケトイミンホウ素錯体 (1) が優れた凝集誘起型の発光増強特性を示すことを報告している。さらに、単結晶 X 線構造解析によってホウ素錯体化によりケトイミン部位がエナミノケトン型の電子状態から、エノールイミン型の電子状態を形成することを明らかにしている (図 1)。この結果は、ケトイミン含有共役系高分子をホウ素錯体化することによって、主鎖共役がより効果的に拡張することを示唆している (スキーム 1)。

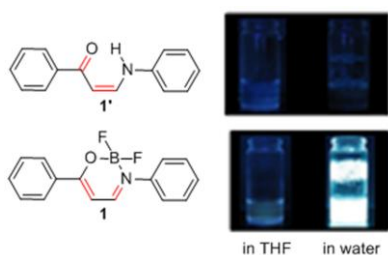


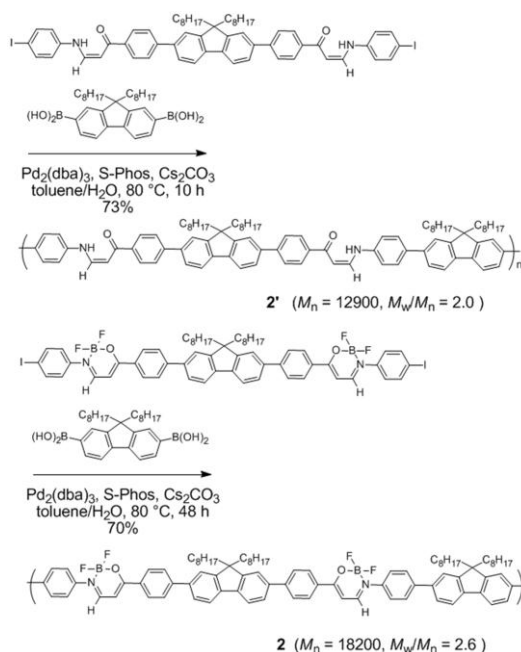
図 1. 化合物 1 と 1' の化学構造と凝集誘起型発光.

2. 研究の目的

本研究では、ケトイミンユニットを有する共役系高分子を合成し、ホウ素錯体化を利用してその互変異性構造を固定することで主鎖共役の拡張や制御を試みた。加えて、得られたポリマーの凝集誘起型発光増強特性についても調査した。

3. 研究の方法

目的のケトイミンホウ素錯体含有高分子 **2** とモデルポリマーであるケトイミン含有高分子 **2'** は、鈴木-宮浦カップリング反応を用い、トルエン : 水 = 1 : 1 溶媒中パラジウム触媒存在下で、それぞれ対応するジヨード体モノマーとフルオロベンジボロン酸を反応させることで合成した (スキーム 2)。得られたポリマーはいずれも優れた成膜性を示し、GPC 測定の結果、数平均分子量と分子量分布がポリマー **2** では $M_n = 18200$, $M_w/M_n = 2.6$ 、ポリマー **2'** では $M_n = 12900$, $M_w/M_n = 2.0$ と見積もられた。



スキーム 2. 高分子の合成.

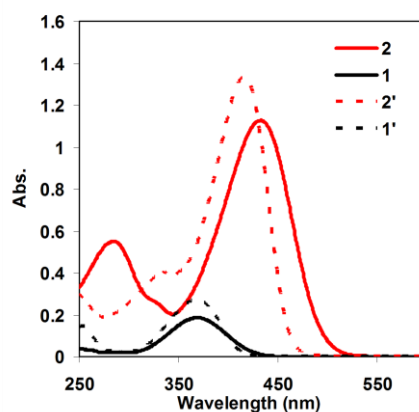


図 2. THF 中での紫外可視吸収スペクトル.

合成したポリマーと低分子化合物の THF 溶液中における紫外可視吸収スペクトルの測定を行った。その結果、低分子化合物 ($\lambda_{\text{abs},1} = 368 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{abs},1'} = 367 \text{ nm}$) に比べて、ポリマーではより長波長領域にシフトした吸収極大を示した ($\lambda_{\text{abs},2} = 432 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{abs},2'} = 416 \text{ nm}$)。これは共役が拡張したためであると考えられる。加えて、ケトイミン部位をホウ素錯体化したポリマー **2** では、ホウ素錯体化していないポリマー **2'** に比べてより長波長領域にシフトしたブロードな吸収スペクトルが観測された。このことから、ホウ素錯体化によって高分子主鎖を介した共役が有効に拡張していることが示唆された (図 2)。また、ケトイミン部位をホウ素錯体化したポリマー **2** は黄色発光 ($\lambda_{\text{THF,PL}} = 560 \text{ nm}$, $\Phi_{\text{THF,PL}} = 0.10$) を示し、固体状態においてそ

の発光効率が增加する ($\lambda_{\text{ag., PL}} = 560 \text{ nm}$, $\Phi_{\text{PL}} = 0.13$) ことが明らかになった (図 3)。

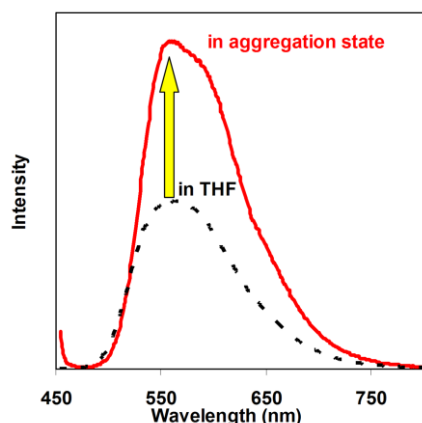


図 3. 凝集誘起型発光のスペクトル.

4. 研究成果

以上、ケトイミン含有共役系高分子において、ホウ素錯体化を利用して互変異性構造を固定することで、高分子の主鎖共役を効果的に拡張可能であることが明らかになった。加えて、得られたポリマーは凝集誘起型の発光増強特性を有することから、有用な固体有機発光材料としての応用が期待できる。

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 (査読有)] (計 33 件)

- Red/Near-Infrared Light-Emitting Organic-Inorganic Hybrids Doped with Covalently Bound Boron Dipyrromethene (BODIPY) Dyes via Microwave-Assisted One-Pot Process
Kajiwar, Y.; Nagai, A.; Chujo, Y. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2011**, *84(5)*, 471-481. DOI:10.1246/bcsj.20100340
- Microwave-Enhanced Hybridizations of Biopolymers with Silica: Effective Method for Rapid Preparation and Homogeneous Dispersion
Kajiwar, Y.; Chujo, Y. *Polymer Bulletin* **2011**, *66(8)*, 1039-1050. DOI: 10.1007/s00289-010-0337-3
- Blue Emission from Polymer Nanocomposites: Preparation and Application of Multicolored Luminescent Materials
Otsuka, T.; Chujo, Y. *Polymer Journal* **2011**, *43(4)*, 352-357. DOI: 10.1038/pj.2010.144
- A Luminescent Coordination Polymer Based on Bisterpyridyl Ligand Containing *o*-Carborane: Two Tunable Emission Modes
Kokado, K.; Chujo, Y. *Dalton Transactions* **2011**, *40(9)*, 1919-1923. DOI: 10.1039/c1dt90011k
- Multicolor Tuning of Aggregation-Induced Emission through Substituent Variation of Diphenyl-*o*-carborane
Kokado, K.; Chujo, Y. *Journal of Organic Chemistry* **2011**, *76(1)*, 316-319. DOI: 10.1021/jo101999b
- Energy Transfer from Aggregation-Induced Emissive *o*-Carborane
Kokado, K.; Nagai, A.; Chujo, Y. *Tetrahedron Letters* **2011**, *52(2)*, 293-296. DOI: 10.1016/j.tetlet.2010.11.026
- Luminescent Organoboron Conjugated Polymers
Nagai, A.; Chujo, Y.; *Chemistry Letters* **2010**, *39(5)*, 430-435. DOI: 10.1246/cl.2010.430
- Polymer Reaction of Poly(*p*-phenylene-ethynylene) by Addition of Decaborane: Modulation of Luminescence and Heat Resistance
Kokado, K.; Chujo, Y. *Polymer Journal* **2010**, *42(5)*, 363-367. DOI: 10.1038/pj.2010.13
- Microwave-Assisted Preparation of Intense Luminescent BODIPY-Containing Hybrids with High Photostability and Solvent Resistance
Kajiwar, Y.; Nagai, A.; Chujo, Y. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20(15)*, 2985-2992. DOI: 10.1039/b923449g
- Thermoresponsive Fluorescent Water-Soluble Copolymers Containing BODIPY Dye: Inhibition of H-Aggregation of the BODIPY Units in Their Copolymers by LCST
Nagai, A.; Kokado, K.; Miyake, J.; Chujo, Y. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2010**, *48(3)*, 627-634. DOI: 10.1002/pola.23936
- Aromatic Ring-Fused BODIPY-Based

- Conjugated Polymers Exhibiting Narrow Near-Infrared Emission Bands
Nagai, A.; Chujo, Y. *Macromolecules* **2010**, *43(1)*, 193–200. DOI: 10.1021/ma901449c
12. Quantum Yield and Morphology Control of BODIPY-Based Supramolecular Self-Assembly with a Chiral Polymer Inhibitor
Nagai, A.; Kokado, K.; Miyake, J.; Chujo, Y. *Polymer Journal* **2010**, *42(1)*, 37–42. DOI: 10.1038/pj.2009.302
 13. Highly Near-Infrared Photoluminescence from Aza-Borondipyrromethene-Based Conjugated Polymers
Yoshii, R.; Nagai, A.; Chujo, Y. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2010**, *48(23)*, 5348–5356. DOI: 10.1002/pola.24335
 14. BODIPY-Based Chain Transfer Agent: Reversibly Thermoswitchable Luminescent Gold Nanoparticle Stabilized by BODIPY-Terminated Water-Soluble Polymer
Nagai, A.; Yoshii, R.; Otsuka, T.; Kokado, K.; Chujo, Y. *Langmuir* **2010**, *26(19)*, 15644–15649. DOI: 10.1021/la102597y
 15. Poly(γ -glutamic acid) Hydrogels with Water-Sensitive Luminescence Derived from Aggregation-Induced Emission of o-Carborane
Kokado, K.; Nagai, A.; Chujo, Y. *Macromolecules* **2010**, *43(15)*, 6463–6468. DOI: 10.1021/ma100792z
 16. Aromatic Ring-Fused Carborane-Based Luminescent π -Conjugated Polymers
Kokado, K.; Tominaga, M.; Chujo, Y. *Macromolecular Rapid Communications* **2010**, *31(15)*, 1389–1394. DOI: 10.1002/marc.201000160
 17. Luminescent Chiral Organoboron 8-Aminoquinolate-Coordination Polymers
Tokoro, Y.; Nagai, A.; Chujo, Y. *Applied Organometallic Chemistry* **2010**, *24(8)*, 563–568. DOI: 10.1002/aoc.1599
 18. Synthesis of π -Conjugated Polymers Containing Organoboron Benzo[h]quinolate in the Main Chain
Tokoro, Y.; Nagai, A.; Chujo, Y. *Macromolecules* **2010**, *43(14)*, 6229–6233. DOI: 10.1021/ma100814v
 19. Synthesis of Highly Luminescent Organoboron Polymers Connected by Bifunctional 8-Aminoquinolate Linkers
Tokoro, Y.; Nagai, A.; Chujo, Y. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2010**, *48(16)*, 3693–3701. DOI: 10.1002/pola.24153
 20. Luminescent Alternating Boron Quinolate-Fluorene Copolymers Exhibiting High Electron Mobility
Nagai, A.; Kobayashi, S.; Nagata, Y.; Kokado, K.; Taka, H.; Kita, H.; Suzuri, Y.; Chujo, Y. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20*, 5196–5201. DOI: 10.1039/b924729g
 21. Microwave-Assisted One-Pot Synthesis of Luminescent Organic-Inorganic Hybrids via Simultaneous Process of Sol-Gel and Suzuki-Miyaura Coupling Reactions
Kajiwara, Y.; Nagai, A.; Chujo, Y. *Chemistry Letters* **2010**, *39(5)*, 480–481. DOI: 10.1246/cl.2010.480
 22. Nanoparticles via H-Aggregation of Amphiphilic BODIPY Dyes
Tokoro, Y.; Nagai, A.; Chujo, Y. *Tetrahedron Letters* **2010**, *51(26)*, 3451–3454. DOI: 10.1016/j.tetlet.2010.04.120
 23. Microwave-Assisted Synthesis of Poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (HEMA)/Silica Hybrid Using *In situ* Polymerization Method
Kajiwara, Y.; Nagai, A.; Chujo, Y. *Polymer Journal* **2009**, *41(12)*, 1080–1084. DOI: 10.1295/polymj.PJ2009157
 24. Luminescent and Axially Chiral π -Conjugated Polymers Linked by Carboranes in the Main Chain
Kokado, K.; Tokoro, Y.; Chujo, Y. *Macromolecules* **2009**, *42(23)*, 9238–9242. DOI: 10.1021/ma902094u
 25. Synthesis and Photostability of Poly(*p*-phenylenevinylene-borane)s
Nagai, A.; Murakami, T.; Nagata, Y.; Kokado, K.; Chujo, Y. *Macromolecules* **2009**, *42(18)*, 7217–7220. DOI: 10.1021/ma901001b
 26. Highly Luminescent Nanoparticles:

- Self-Assembly of Well-Defined Block Copolymers by π - π Stacked BODIPY Dyes as Only a Driving Force.
Nagai, A.; Kokado, K.; Miyake, J.; Chujo, Y. *Macromolecules* **2009**, *42* (15), 5446-5452. DOI: 10.1021/ma900840y
27. [2.2]Paracyclophane-Layered Polymers End-capped with Fluorescence Quenchers
Morisaki, Y.; Murakami, T.; Sawamura, T.; Chujo, Y. *Macromolecules* **2009**, *42* (10), 3656-3660. DOI: 10.1021/ma9000644
28. Synthesis and Luminescent Properties of Pyrenylvinylene-Substituted Tripylborane
Nagata, Y.; Chujo, Y. *Journal of Organometallic Chemistry* **2009**, *694*, 1723-1726. DOI: 10.1016/j.jorgchem.2009.01.015
29. Luminescent *m*-Carborane-based π -Conjugated Polymer
Kokado, K.; Tokoro, Y.; Chujo, Y. *Macromolecules* **2009**, *42* (8), 2925-2930. DOI: 10.1021/ma900174j
30. Chiral π -Conjugated Organoboron Polymers
Matsumoto, F.; Chujo, Y. *Pure and Applied Chemistry* **2009**, *81* (3), 433-437. DOI: 10.1351/PAC-CON-08-08-01
31. Synthesis of Organoboron Quinoline-8-thiolate and -selenolate Complexes and Incorporation of them into π -Conjugated Polymer Main-Chain
Tokoro, Y.; Nagai, A.; Kokado, K.; Chujo, Y. *Macromolecules* **2009**, *42* (8), 2988-2993. DOI: 10.1021/ma900008m
32. A Facile Synthesis of Chiral Luminescent Organoboron Polymers by Hydroboration Polymerization Utilizing Chiral Borane
Nagai, A.; Miyake, J.; Kokado, K.; Nagata, Y.; Chujo, Y. *Macromolecules*, **2009**, *42* (5), 1560-1564. DOI: 10.1021/ma802257k
33. Emission via Aggregation of Alternating Polymers with *o*-Carborane and *p*-Phenylene-Ethynylene Sequences
Kokado, K.; Chujo, Y. *Macromolecules*, **2009**, *42* (5), 1418-1420. DOI: 10.1021/ma8027358

[図書] (計1件)

- ① 中條善樹、シーエムシー出版、ヘテロ元素の特性を活かした新機能材料、2010.
http://www.cmcbooks.co.jp/products/detail.php?product_id=3295

[その他]

ホームページ等

<http://chujo.synchem.kyoto-u.ac.jp/>

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