

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 24 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25288053

研究課題名(和文)ヘテロ元素含有電子求引性ユニットの開発と機能性高分子材料への応用

研究課題名(英文)Development of heteroatom-containing electron-accepting units and their applications for polymeric materials

研究代表者

中條 善樹 (Chujo, Yoshiki)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：70144128

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,300,000円

研究成果の概要(和文)：これまでの研究より、電子親和性の高いホウ素原子を有するボロンキノレート誘導体を共役主鎖内に含んだ高分子が、汎用性の高い電子輸送材料であるAlq3とほぼ同程度の優れた電子移動度を示すことを明らかにしている。ここで、アザボロンジピロメテンホウ素錯体(Aza-BODIPY)はボロンキノレートに比べ拡張した共役系を有していることから、既存の高分子よりもさらに優れた電子移動度の発現が期待できる。そこで本研究ではAza-BODIPYを含有した共役系高分子を合成し、その電子輸送特性を評価した。

研究成果の概要(英文)：We present efficient electron-transport materials based of polymers. Conjugated copolymers composed of BODIPY or Aza-BODIPY were synthesized. The polymers exhibited high solubility in polar solvents. Their electronic and optical properties were studied. The absorption and photoluminescence spectra of the obtained polymers were red-shifted in comparison with the corresponding monomers due to the increase in the HOMO level by the formation of donor-acceptor interactions and the expansion of main-chain conjugations. Finally, the electron mobilities of the polymers were determined from the space-charge limited current with electron-only device structure. As a result, owing to their high electron acceptability and strong stacking interaction among the BODIPY or Aza-BODIPY units, it was found that the mobilities for the polymers were much higher than the value of Alq3, and their threshold voltages (7 V) were much smaller than that of the Alq3 device (12 V).

研究分野：高分子合成

キーワード：共役系高分子 ホウ素錯体 発光 電子輸送度

### 1. 研究開始当初の背景

電子求引・供与性モノマーによる交互共重合体は、CTに由来した高輝度発光や狭バンドギャップによる赤色・近赤外発光、ならびに高い電荷輸送性を持つ材料としてその有用性が注目されている。我々は現在まで、無機元素含有錯体を利用することで、電子供与性モノマーの開発を目指し研究を進めてきた。例えば、13族の軽元素であるホウ素を有する高分子の合成を行った (*J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5112)。その結果、可視光領域に及ぶ強い光吸収を示し、ホウ素の空のp軌道を介して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、この高分子はフルオレンなどの電子供与性モノマーと組み合わせることで優れた非線形光学特性を発現することや、高感度のフッ化物イオン蛍光センサーとしても有用であることを示した。次に、高い電子輸送性と発光性を示すトリス(キノレート)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、高分子を合成した。得られた物質は $Alq_3$ 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ていることが明らかとなった。これらの研究を進める中で、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、特にホウ素錯体が電子求引性ユニットとして働きCTによる高輝度発光や高効率で電子輸送が可能な実用的にも有用性の高い物質を生み出すことができた。本研究では、さらに高機能性材料を得るとともに、ヘテロ元素含有共役系高分子の可能性を拡げることを指向して、特にホウ素以外の元素に着目し、共役系の構築を基盤として新規物質探索を行うものである。

### 2. 研究の目的

電子求引性の無機元素錯体と電子供与性のコモノマーとの交互共重合体を作成することで、分子内電荷移動(CT)に基づいた強発光・狭バンドギャップを有する高分子材料の作成を狙う。また、電荷輸送材料としての評価も行う。具体的には、ジケトネート、メタロフルオレン、ベンゾキノリン骨格を配位子として、重金属元素や電子求引性を示す3価の13族元素、高配位ケイ素を含む錯体等、特にホウ素以外のモノマーを用い、それらを含む共役系高分子の合成を目指す。

### 3. 研究の方法

これまでの研究より、電子親和性の高いホウ素原子を有するボロンキノレート誘導体1を共役主鎖内に含んだ高分子が、汎用性の高い電子輸送材料である $Alq_3$ とほぼ同程度の優れた電子移動度を示すことを明らかにしている。ここで、さらに高い電子輸送特性の発現にはホウ素錯体部位の平面性の向上やHOMO-LUMOエネルギーギャップを小さくすることが有効であると考えられる。アザボロン

ジピロメテンホウ素錯体(Aza-BODIPY, **2**, 図1)はボロンキノレートに比べより平面性が高く、拡張した共役系を有していることから、上記の高分子よりもさらに優れた電子移動度の発現が期待できる。そこで本研究ではAza-BODIPYを含有した共役系高分子を合成し、その電子輸送特性を評価した。加えて、高極性のフッ素系溶媒に対して高い溶解性を有する共役リンカーを導入することでフッ素系溶媒への溶解性を向上させ、塗布プロセスによるデバイス作製可能な高分子材料の合成についても検討した。

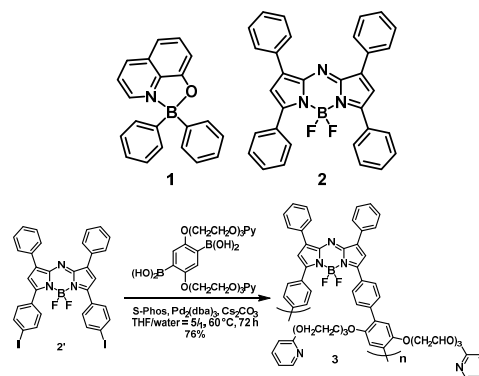


図1. ホウ素錯体の化学構造。

また、さらなる性能向上のために、化学構造の修飾による影響を調べた。具体的には、Aza-BODIPYよりもよりLUMOを上げることで電子注入層とのエネルギー差を低下させ、最終的に素子の駆動電圧を低下させることを目的とした。そこで、2のメソ位の窒素原子を炭素に変えたBODIPY類縁体4を設計した(図2)。そこで上記と同様に修飾BODIPYを含有した共役系高分子を合成し、その電子輸送特性を評価した。加えて、高極性のフッ素系溶媒に対して高い溶解性を有する共役リンカーを導入することでフッ素系溶媒への溶解性を向上させ、塗布プロセスによるデバイス作製可能な高分子材料の合成についても検討した。

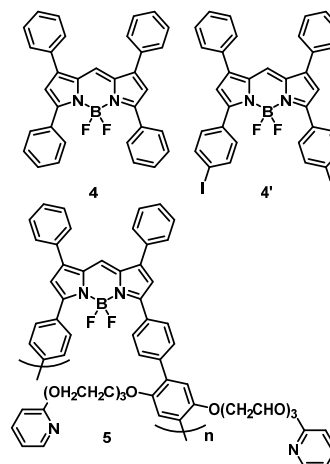


図2. 修飾BODIPYの構造。

#### 4. 研究成果

Aza-BODIPY 2 やモノマー-2' は既報と同様の方法に従って合成した(図 1)。目的のポリマー-3 は  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3/\text{S-Phos}$  触媒存在下、ポリエーテル鎖を有するベンゼンジボロン酸誘導体と 2' をそれぞれ窒素雰囲気下、テトラヒドロフラン(THF) : 水 = 5 : 1 溶媒中 60 °C で 24 時間攪拌することで合成し、エタノールを貧溶媒として用いた再沈殿によって精製した。得られたポリマー-3 の構造は各種 NMR 測定によって同定し、分子量は GPC 測定の結果から、ポリスチレン換算で  $M_n = 4,300$ 、 $M_w/M_n = 2.5$  と見積もられた。得られたポリマーは THF やクロロホルムなどの汎用有機溶媒やフッ素系溶媒に対して高い溶解性を示し、容易に成膜可能であった。これらの性質から塗布プロセスによるデバイス作製への適用が容易であると考えられる。

ポロンキノレート 1、Aza-BODIPY 2 と Aza-BODIPY 含有高分子 3 のクロロホルム溶液における紫外可視吸収スペクトルを図 3a に示した。Aza-BODIPY ( $\lambda_{\text{abs}} = 664 \text{ nm}$ ) はキノレートホウ素錯体 ( $\lambda_{\text{abs}} = 395 \text{ nm}$ ) に比べ、より長波長領域に吸収極大を示した。さらに吸収端から求めた HOMO-LUMO エネルギーギャップ ( $\Delta E = 1.80 \text{ eV}$ ) は、ポロンキノレート ( $\Delta E = 2.76 \text{ eV}$ ) に比べより小さい値を示したことから、Aza-BODIPY はポロンキノレートよりも優れた電子輸送材料となることが期待できる。また、Aza-BODIPY 含有高分子 3 では共役の拡張に起因して Aza-BODIPY に比べ、さらに長波長領域にシフトした吸収極大と、

さらに小さな HOMO-LUMO エネルギーギャップを示した ( $\lambda_{\text{abs}} = 692 \text{ nm}$ ,  $\Delta E = 1.59 \text{ eV}$ )。次に、得られたポリマー-3 を電子輸送層として用いたエレクトロンオンリーデバイスを作製し、ポリマーの電子輸送特性を評価した(図 3b)。ポリマー-3 は  $\text{Alq}_3$  (閾値電圧  $\approx 15$  [cm/V], 電子移動度  $= 7.9 \times 10^{-5}$  [ $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ]) に比べ 1/3 以下の小さな閾値電圧を示し、さらに約三倍高い電子移動度を示した(閾値電圧  $\approx 4$  [cm/V], 電子移動度  $= 2.2 \times 10^{-4}$  [ $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ])。この値は、ポロンキノレート含有高分子と比較しても極めて優れており、Aza-BODIPY を含有した共役系高分子により本研究テーマの目標を達成できたといえる。

BODIPY 4 やモノマー-4' を合成した。目的のポリマー-5 は  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3/\text{S-Phos}$  触媒存在下、ポリエーテル鎖を有するベンゼンジボロン酸誘導体と 4' をそれぞれ窒素雰囲気下、テトラヒドロフラン(THF) : 水 = 5 : 1 溶媒中 60 °C で 24 時間攪拌することで合成し、エタノールを貧溶媒として用いた再沈殿によって精製した。得られたポリマー-5 の構造は各種 NMR 測定によって同定し、分子量は GPC 測定の結果から、ポリスチレン換算で  $M_n = 6,200$ 、 $M_w/M_n = 2.0$  と見積もられた。得られたポリマーは THF やクロロホルムなどの汎用有機溶媒やフッ素系溶媒に対して高い溶解性を示し、容易に成膜可能であった。これらの性質から塗布プロセスによるデバイス作製への適用が容易であると考えられる。

修飾 BODIPY 4 と修飾 BODIPY 含有高分子 5 のクロロホルム溶液における紫外可視吸収スペクトルを図 3a に示した。修飾 BODIPY ( $\lambda_{\text{abs}} = 579 \text{ nm}$ ) はキノレートホウ素錯体 ( $\lambda_{\text{abs}} = 395 \text{ nm}$ ) に比べ、より長波長領域に吸収極大を示した。さらに吸収端から求めた HOMO-LUMO エネルギーギャップ ( $\Delta E = 1.99 \text{ eV}$ ) は、ポロンキノレート ( $\Delta E = 2.76 \text{ eV}$ ) に比べより小さい値を示したことから、修飾 BODIPY もポロンキノレートよりも優れた電子輸送材料となることが期待できる。また、修飾 BODIPY 含有高分子 5 では共役の拡張に起因して修飾 BODIPY に比べ、さらに長波長領域にシフトした吸収極大と、さらに小さな HOMO-LUMO エネルギーギャップを示した ( $\lambda_{\text{abs}} = 603 \text{ nm}$ ,  $\Delta E = 2.10 \text{ eV}$ )。

次に、得られたポリマー-5 を電子輸送層として用いたエレクトロンオンリーデバイスを作製し、ポリマーの電子輸送特性を評価した(図 3b)。ポリマー-5 も Aza-BODIPY 含有ポリマー (閾値電圧  $\approx 4$  [cm/V], 電子移動度  $= 2.2 \times 10^{-4}$  [ $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ]) と同程度の小さな閾値電圧を示し、さらに高い電子移動度を示した(閾値電圧  $\approx 7$  [cm/V], 電子移動度  $= 1.5 \times 10^{-4}$  [ $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ])。この結果は、化学修飾により電子状態を変化させても高い電子輸送性能が維持できることを示しており、素子効率の向上に有用な技術である。以上、Aza-BODIPY や BODIPY 骨格を主鎖に有する共役系高分子は優れた電子輸送材料となるこ

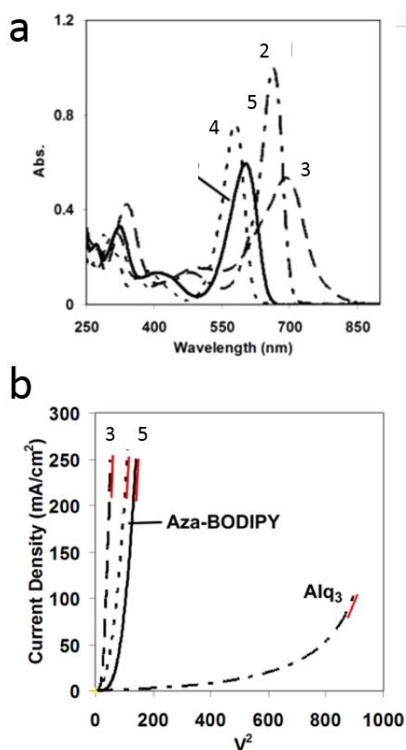


図 3. BODIPY 類縁体の(a)紫外 - 可視吸収スペクトルと(b)電流 - 電圧変化。

とが明らかとなった。

## 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7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. Sponge-Type Emissive Chemosensors for the Protein Detection Based on Boron Ketoiminate-Modifying Hydrogels with Aggregation-Induced Blue Shift Emission Property  
Suenaga, K.; Yoshii, R.; Tanaka, K.; Chujo, Y.  
*Macromol. Chem. Phys.* **2016**, *217*, 414–417. DOI: 10.1002/macp.201500276
3. Synthesis and Color Tuning of Boron Diiminate Conjugated Polymers with Aggregation-Induced Scintillation Properties  
Tanaka, K.; Yanagida, T.; Hirose, A.; Yamane, H.; Yoshii, R.; Chujo, Y.  
*RSC Adv.* **2015**, *5*, 96653–96659. DOI: 10.1039/C5RA20459C
4. Simple and Valid Strategy for the Enhancement of the Solid-Emissive Property Based on Boron Dipyrromethene  
Yamane, H.; Tanaka, K.; Chujo, Y.  
*Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 6786–6790. DOI:10.1016/j.tetlet.2015.10.072
5. Recent Progress of Optical Functional Nanomaterials Based on Organoboron Complexes with -Diketonate, Ketoiminate and Diiminate  
Tanaka, K.; Chujo, Y.  
*NPG Asia Mater.* **2015**, *7*, e223. DOI:10.1038/am.2015.118
6. 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
7. Film-Type Chemosensors Based on Boron Diminate Polymers Having Oxidation-Induced Emission

Properties

Hirose, A.; Tanaka, K.; Yoshii, R.; Chujo, Y.

*Polym. Chem.* **2015**, *6*, 5590–5595. DOI: 10.1039/C5PY00055F

〔学会発表〕(計5件)

1. 2015年12月20日  
Regulation of Aggregation-Induced Emission Properties of Group 13 Elements-Containing Compounds and Their Applications as Optically-Functional Materials  
Kazuo Tanaka, Yoshiki Chujo, PACIFICHEM 2015, ハワイ
2. 2015年12月19日  
Design and Applications of Stimuli-Responsive Organoboron Complexes with Aggregation-Induced Emission Properties  
Kazuo Tanaka, Yoshiki Chujo, PACIFICHEM 2015, ハワイ
3. 2015年11月13日  
Design and Applications of Solid-Emissive Materials Based on Organoboron Complexes  
Kazuo Tanaka, Shunichiro Ito, Madoka Yamaguchi, Kazuomasa Suenaga, Amane Hirose, Ryouyuke Yoshii, Yoshiki Chujo, EMN Bangkok Meeting Energy, Materials, Nanotechnology, タイ
4. 2015年6月12-15日  
Development of Functional Materials Based on POSS  
Kazuo Tanaka, Yoshiki Chujo, international conference on Materials (FiMPART '15), Hyderabad, インド
5. 2015年5月15-18日  
Design of Emissive Solid Materials Based on AIE-Active Conjugated Polymers Containing Organoboron Complexes  
Kazuo Tanaka, Yoshiki Chujo, The 2nd International Symposium on Aggregation-Induced Emission, 広州、中国

〔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