

ホウ素を含む共役系ポリマーの創成と発光特性

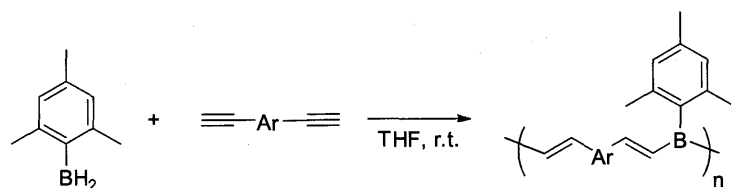
中條善樹・長田裕也・永井篤志

Yoshiki Chujo, Yuuya Nagata, Atsushi Nagai

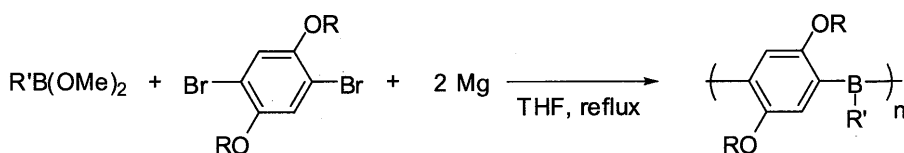
京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻

1. はじめに

白川らにより、ポリアセチレンに対してヨウ素ドーピングを行うことで金属的導電性が発現するということが発見されて以来、 π 共役系ポリマーは現在に至るまで大きな注目を集めている。 π 共役系ポリマーは主鎖に沿って π 電子が非局在化した構造のために興味深い電子・光学特性を示すことが知られている¹⁻³⁾。その中でも電子豊富なp型 π 共役ポリマーは酸化重合法により比較的容易に合成することが可能で、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリピロールなどの例が知られているが、電子不足なn型 π 共役ポリマーの例は限られたものであった。ホウ素原子を π 共役系へ導入することで、ホウ素原子の空のp軌道を介した強い電子受容性により、ホールが主鎖に組み込まれた従来にない電子状態の構築、ひいてはユニークな機能の発現につながる。たとえば、理論的にポリボロールは基底状態におけるキノイド型構造により非常に小さなバンドギャップを有することがLagowskiらによって予測されており⁴⁾、さらにポリボラアセチレンが金属的導電度を示すことを山辺、田中らにより予測されていたが⁵⁾、実際の合成例の報告はなかった。近年、著者らは芳香族ジインモノマーのヒドロホウ素化反応を素反応とした重合により π 共役系高分子の主鎖中にホウ素原子を導入した有機ホウ素ポリマーの合成を報告した(式1)⁶⁾。得られたポリマーは可視領域に吸収極大を示し、共役系がホウ素原子のもつ空のp軌道を介して拡張していることが示された。さらに、優れた三次非線形光学特性を示すことが見出されたほか、還元に対しても電気化学活性ならびにn型 π 共役高分子特有の挙動を有することを示している。また、ジグリニャール試薬との重縮合によるポリ(フェニレンボラン)の合成も報告している(式2)⁷⁾。最近、有機ホウ素色素を主鎖に導入した主鎖型有機ホウ素ポリマーが合成され、その発光特性が緻密に制御できることを示し、塗布可能な新たな電子材料として注目されている。



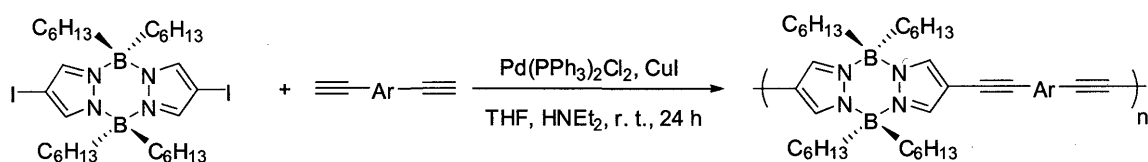
式 1



式 2

2. ピラザボールを主鎖に有する π 共役系ポリマー

ピラザボールは、1967年に合成されて以来、今日まで数多くの合成例が報告されてきたが⁸⁾、いまだその性質が完全に解明されていない。また、ピラザボール誘導体は非常に安定であり、精製により高純度の目的物を得ることができる。これは上述したヒドロホウ素化重合に用いられるホウ素化合物とは大きく異なる点であり、重合に用いるホウ素化合物として優れた安定性を持っているといえる。ポリマーの合成は、ジヨードピラザボールモノマーと種々のジエチニル芳香族化合物をパラジウム・銅触媒存在下、菌頭-萩原カップリング反応により行った(式 3)。得られたポリマーの数平均分子量は数千から数万程度と比較的高いものであった。また、光学的な特性は、1,4-ジエチニルベンゼンをモノマーとした場合、383 nm に極大発光波長を持ち、その相対蛍光量子収率は 0.43 と大きな値を示した⁹⁾。また、主鎖骨格にピリジン環やテトラフルオロフェニルなどの電子求引性構造を導入したポリピラザボールも合成されている¹⁰⁾。こうして得られた極めて電子不足な共役系高分子は他の共役系高分子には見られない近紫外領域での蛍光発光を示した。これは電子求引性構造によってピラザボール上の電子密度が低下し、発光過程へのピラザボール部位の寄与が減少したためであると考えている。例えばパラ置換体のピリジン構造を芳香環部分として持つポリピラザボールでは 350 から 380 nm の短波長発光成分が強く観測され、相対量子収率も 0.63 と高いために短波長発光材料として期待が持たれる。

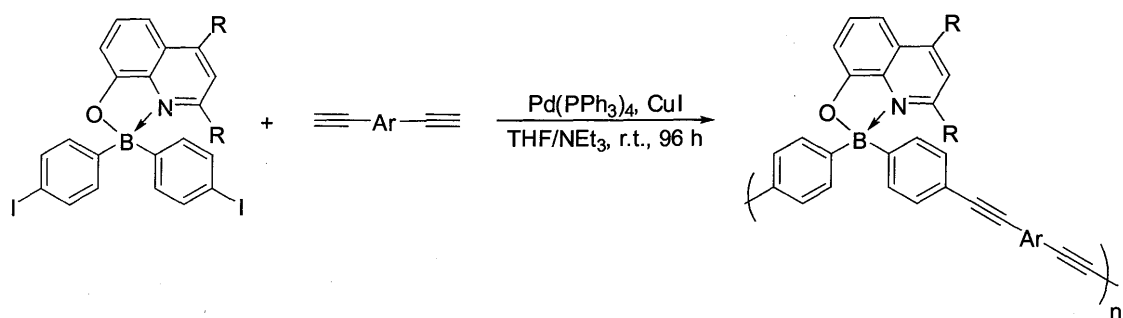


式 3

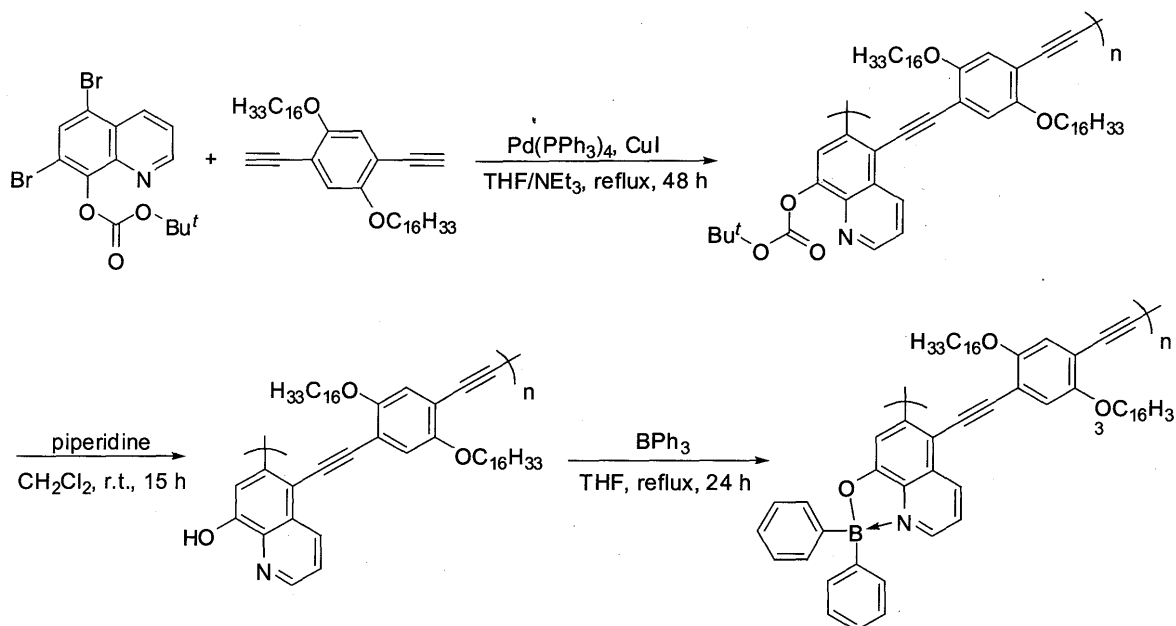
3. ホウ素キノレート類を主鎖に有する π 共役系ポリマー

有機 EL 材料の電子輸送性発光層に用いる材料として知られるトリス (8-ヒドロキシキノリナト) アルミニウム (Alq_3) は、三つのキノリノールを配位子としたアルミニウム錯体である。1987年に Tang らは、真空蒸着法によ

って均一で安定なアモルファス性の膜を形成し、優れた電子輸送性や蛍光特性を示すことを報告した¹¹⁾。それから二十年以上経過したにもかかわらず、Alq₃は現在も改良や開発が行われている。しかし Alq₃には二つの異性体(facial 体と meridional 体)が混在し、発光量子収率が低下することが知られている。近年、Alq₃に代わる有機ホウ素キノレートが注目され、Wang らによりキノリノールから合成したホウ素錯体が有効な蛍光特性と安定性を示すことが報告されている¹²⁻¹⁶⁾。しかし、そのホウ素キノレート誘導体の研究や高分子への応用は数少ない。最近、Jäkle や Weck らにより、ポリスチレンの側鎖にホウ素キノレートを有するポリマーの合成が報告され、蛍光色の調律や発光ダイオードの前駆体としての可能性を示している¹⁷⁻²⁰⁾。また、ホウ素キノレートを共役系高分子の一つの π 共役セグメントと見なし、ポリ *p*-(フェニレンエチニレン) (PPE) の主鎖に導入したポリマーが報告されている²¹⁾。ポリマーの合成はジヨードホウ素キノレートモノマーと種々の電子供与性ジエチニル化合物をパラジウム・銅触媒存在下、菌頭-萩原カップリング反応により行われている(式 4)。得られたポリマーの数平均分子量は 3200~8800 程度であり、主鎖の PPE からの π 共役の拡張によりモノマーに比べ長波長側に極大吸収が観測され、その相対蛍光量子収率は 0.27 と大きな値を示した。その発光挙動は、キノレートあるいは PPE 部位のどちらで励起してもすべてキノレート部位で発光するエネルギー移動によることを明らかにしている。またそのキノリノール部位の 2, 3, 4 位に電子供与性基であるメチル基を導入することで青緑から水色の蛍光波長のコントロールも可能である²²⁾。さらに、B-N 結合を有するアミノキノリンホウ素錯体を主鎖に導入した π 共役系高分子も合成されている²³⁾。これらの研究は一連してホウ素上で連結した共役系高分子であり、実際にはホウ素原子で共役が切断される。そこでさらに共役長を拡張するために、キノリノール部位を PPE 主鎖骨格に導入した新たな共役系高分子が報告されている²⁴⁾。その合成方法は、モノマーとしてキノリノールの水酸基を保護したジプロモ体を用いて、ジエチニル化合物による菌頭-萩原カップリング反応により、保護されたキノリノールと PE が交互に結合されたポリマー配位子を合成し、次に脱保護を行い、さらにトリフェニルボランを用いて主鎖にホウ素キノレートを有する共役系ポリマーを高収率で得ている(式 5)。得られたポリマーは、非常に大きな長波長、言い換えれば共役の拡張によりオレンジ色の蛍光を示したが、その相対蛍光量子収率は 0.03 と非常に低い値を示した。これは共役の拡張により Stokes シフトが大きくなったことが原因である。



式 4

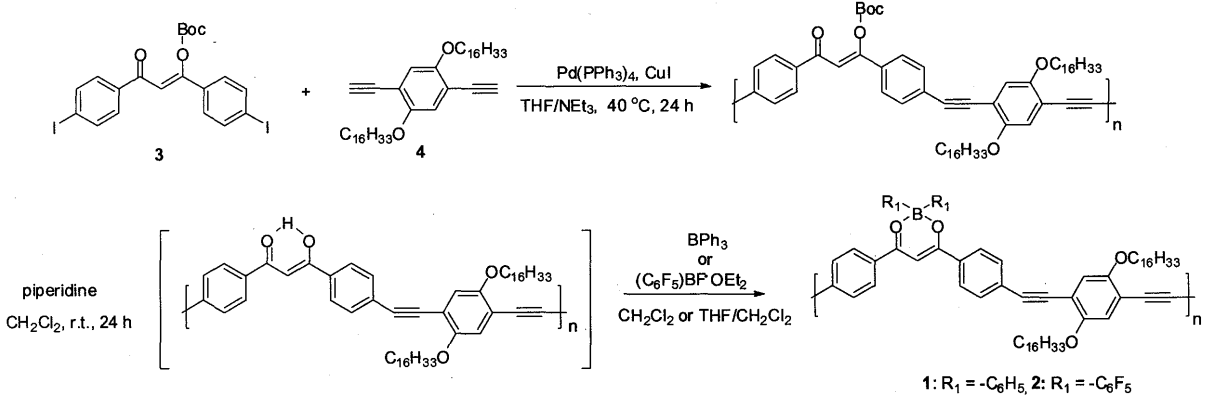


式 5

4. 1, 3-ジケトンホウ素錯体を主鎖に有する π 共役系ポリマー

1, 3-ジケトンホウ素錯体（ボロンジケトネート）は、上述のボロンキノレートやピラザボールと同様に有機ホウ素錯体の一つとして知られており、大きなモル吸光係数や高い蛍光量子収率などの光学特性を有することから有機 EL 材料などの電子材料への応用が期待されている²⁵⁻²⁶⁾。最近、1,3-ジケトンホウ素錯体の誘導体の発光材料としてだけでなくアニオンセンサーとしての応用が報告されている²⁷⁾。それらのホウ素錯体は、トリフルオロボラン錯体などのルイス酸から合成され B-F 結合を有する錯体がほとんどであり、極性溶媒などへの安定性に欠ける。それに対してアリールホウ素錯体は、溶媒などへの安定性の向上だけでなく大きな Stokes シフトが期待できる。現在、1,3-ジケトンアリールホウ素錯体の合成が報告され、非常に強い電子求引性のジペンタフルオロフェニルボラン錯体において強い青色発光を示している。しかし、ジフェニルボラン錯体ではほとんど発光しない²⁸⁾。これは発光に関与する配位子上の電子状態は、ホウ素上の置換基に依存することを

理論計算により証明している。そこで、1,3-ジケトンジフェニルホウ素錯体を共役系高分子の主鎖に組み込むことにより共役長が拡張し、そのジフェニル部位の発光が観測された²⁹⁾。モノマーとして1,3-ジケトンの水酸基を保護したジヨード体を用いて、上述の方法（式5）でポリマー配位子を合成し、その配位子にトリフェニルボランあるいはペンタフルオロボランエノラート錯体を加えた結果、数平均分子量 5400~6300 の PPE 誘導体が高収率で得られている（式6）。またホウ素導入率はほぼ定量的である。得られたポリマーの紫外可視吸収スペクトルの極大吸収が長波長側へ著しくシフトし、そのピークの幅広さから共役が拡張していることが示されている。またそのポリマーの発光はオレンジから赤色領域の蛍光を示したことから、高分子主鎖骨格による π 共役の拡張が示されている。

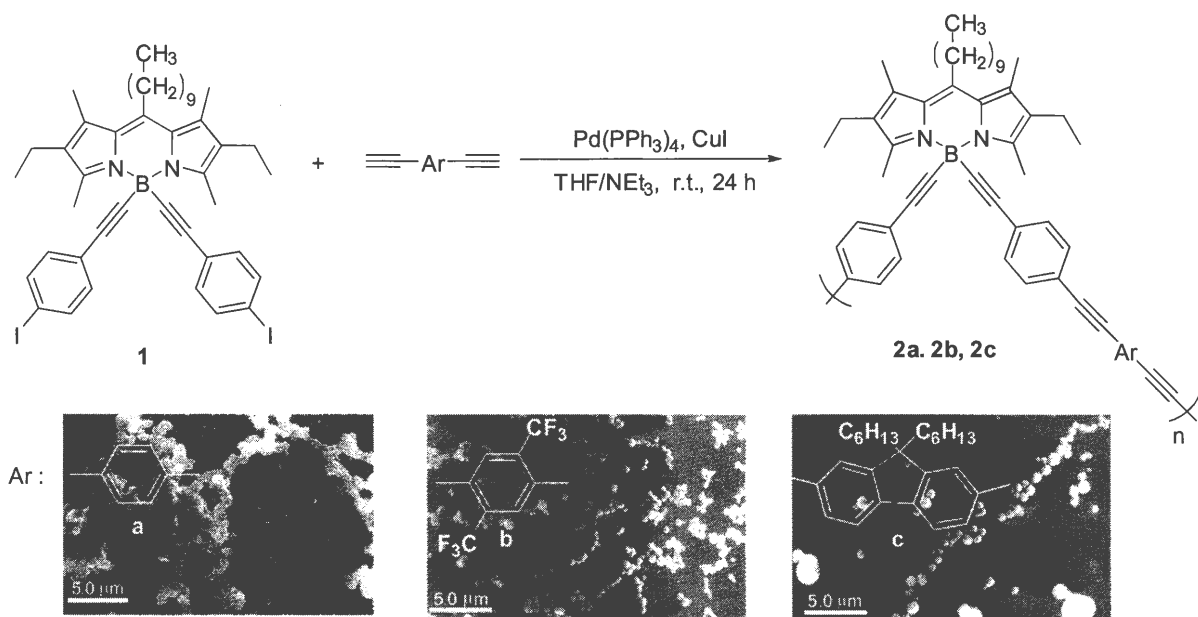


式 6

5. ボロンジピロメテン（BODIPY）を主鎖に有する π 共役系ポリマー

BODIPY は、現在報告されている有機ホウ素錯体の中で蛍光量子収率、安定性、平面性が著しく高いことから、電子材料分野に限らず分子プローブやゲル化剤としても期待され注目を集めている³⁰⁻³²⁾。BODIPY 誘導体の研究は多くの化学者により行われており、その蛍光極大は 495 nm から 640 nm の幅広い領域で調節が可能であり更なる応用が期待できる³³⁻³⁵⁾。しかしながら、BODIPY 誘導体を高分子に導入した例は数少ない^{36), 37)}。最近、BODIPY の高い発光特性と平面性を利用し、PPE の主鎖骨格に導入した超分子構造を示す有機ホウ素ポリマーの合成が報告されている³⁸⁾。そのポリマーは、BODIPY のホウ素上に 1-エチニル-4-ヨードベンゼン基を置換したモノマーとジエチニル芳香族化合物をパラジウム・銅触媒存在下、菌頭-萩原カップリング重合により容易に合成できる（式7）。1,4-ジエチニルベンゼン誘導体（a と b）から得られたポリマーの分子量測定において、高分子側に 98 万以上の数平均分子量が観測された。そのモルホロジー測定を電子顕微鏡測定により行ったところ、マイクロオーダーの微粒子あるいはその微粒子が凝集したワイヤ

一状の集合体が観測され、粉末 X 線測定から π - π スタッキング相互作用からなる超分子構造であることが示された。また、クロロホルムなどの低極性溶媒中では、ワイヤー状の絡み合うネットワーク構造も観察されている。さらに、その得られたポリマーの光学特性も興味深く、その量子収率は 0.75~0.85 と非常に大きな値を示している。このような自己組織化による超分子構造と発光特性を備えもつ π 共役系高分子はまさに次世代の機能性ナノ材料と成り得る。



式 7

6. おわりに

本稿では、ホウ素原子を含む共役系ポリマーの合成およびその発光特性について、最近の結果を紹介した。さらに今回紹介した超分子構造を有するホウ素を含む発光性高分子は、現在のナノテクノロジーといった国策として重要研究課題であることを考えると、ホウ素などの無機元素を含む高分子とナノテクノロジーとの結びつきにより未知なる研究領域・産業を創出する可能性があると思われ、今後新規な機能を有する未来材料に成り得ることを期待している。

文献

- 1) D. R. Arnold, R. W. R. Humphreys, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 2742 (1979)
- 2) G. Pandrey, S. Hajra, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **33**, 1169 (1994)
- 3) K. Mizuno, T. Tamai, T. Nishiyama, K. Tani, M. Sawasaki, Y. Otsuji, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **33**, 2113 (1994)
- 4) U. Salzner, J. B. Lagowski, P. G. Pickup, R. A. Poirier, *Synth. Met.*, **96**, 177 (1998)
- 5) K. Tanaka, K. Ueda, T. Toike, M. Ando, M. Yamabe, *Phys. Rev. B*, **32**, 4279 (1985)
- 6) N. Matsumi, Y. Chujo, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 5112 (1998)
- 7) N. Matsumi, K. Naka, Y. Chujo, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 10776 (1998)
- 8) S. Trofimenko *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3165 (1967)
- 9) F. Matsumoto, Y. Chujo, *Macromolecules*, **15**, 5516 (2003).
- 10) F. Matsumoto, Y. Nagata, Y. Chujo, *Polym. Bull.*, **53**, 155 (2005)
- 11) C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987)
- 12) S. Anderson, M. S. Weaver, *Synth. Met.*, **111**, 459 (2000)
- 13) Q. Wu, M. Esteghamatian, N.-X. Hu, Z. Popovic, G. Enright, Y. Tao, M. D'Iorio, S. Wang, *Chem. Mater.*, **12**, 79 (2000)
- 14) S. -F. Liu, C. Seward, H. Aziz, N.-X. Hu, Z. Popovic, S. Wang, *Organometallics*, **19**, 5709 (2000)
- 15) Y. Cui, Q.-D. Liu, D.-R. Bai, W.-L. Jia, Y. Tao, S. Wang, *Inorg. Chem.*, **44**, 601 (2005)
- 16) S. Kappaun, S. Rentenberger, A. Pogantsch, E. Zojer, K. Mereiter, G. Trimmel, R. Saf, K. C. Möller, F. Stelzer, C. Slugovc, *Chem. Mater.*, **18**, 3539 (2006)
- 17) Y. Cui, S. Wang, *J. Org. Chem.*, **71**, 6485 (2006)
- 18) Y. Qin, C. Pagba, P. Piotrowiak, F. Jäkle, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 7015 (2004)
- 19) Y. Qin, I. Kiburu, S. Shah, F. Jäkle, *Macromolecules*, **39**, 9041 (2006)
- 20) X.-Y. Wang, M. Weck, *Macromolecules*, **38**, 7219 (2005)
- 21) Y. Nagata, Y. Chujo, *Macromolecules*, **40**, 6 (2007)
- 22) Y. Nagata, Y. Chujo, *Macromolecules*, **41**, 2809 (2008)
- 23) Y. Nagata, Y. Chujo, *Macromolecules*, **41**, 3488 (2008)
- 24) Y. Nagata, Y. Chujo, *Macromolecules*, **41**, 737 (2008)
- 25) K. Ono, K. Yoshikawa, Y. Tsuji, H. Yamaguchi, R. Uozumi, M. Tomura, K. Taga, K. Saito, *Tetrahedron*, **63**, 9354 (2007)
- 26) E. Cogné-Laage, J.-F. Allemand, O. Ruel, J.-B. Baudin, V. Croquette, M. Blanchard-Desce, L. Jullien, *Chem. -Eur. J.*, **10**, 1445 (2004)
- 27) H. Maeda, Y. Mihashi, Y. Haketa, *Org. Lett.*, **10**, 3179 (2008)
- 28) A. Nagai, K. Kokado, Y. Nagata, Y. Chujo, *J. Org. Chem.*, **73**, 8605 (2008)
- 29) A. Nagai, K. Kokado, Y. Nagata, Y. Chujo, *Macromolecules*, **41**, 8295 (2008)

- 30) B. Valeur, *In Molecular Fluorescence: Principle and Applications*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany (2002)
- 31) J. R. Lakowicz, *Probe Design and Chemical Sensing. In Topics in Fluorescence Spectroscopy*, Vol. 4; J. R. Lakowicz, Ed., Plenum: New York (1994)
- 32) G. Ulrich, R. Ziessel, A. Harriman, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 1184 (2008)
- 33) C. Goze, G. Ulrich, R. Ziessel, *Org. Lett.*, **8**, 4445 (2006)
- 34) G. Ulrich, C. Goze, S. Goeb, P. Retailleau, R. Ziessel, *New J. Chem.*, **30**, 982 (2006)
- 35) L. Bonardi, G. Ulrich, R. Ziessel, *Org. Lett.*, **10**, 2183 (2008)
- 36) I. García-Moreno, A. Costela, L. Campo, R. Sastre, F. Amat-Guerri, M. Liras, F. López Arbeloa, J. Bañuelos Prieto, I. López Arbeloa, *J. Phys. Chem. A.*, **108**, 3315 (2004)
- 37) F. Amat-Guerri, M. Liras, M. Luisa Carrascoso, R. Sastre, *Photochem. Photobiol.*, **77**, 557 (2003)
- 38) A. Nagai, J. Miyake, K. Kokado, Y. Nagata, Y. Chujo, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 15276 (2008)