

ヘテロ元素含有共役系高分子の刺激応答性

田中一生

京都大学大学院地球環境学・工学研究科高分子化学専攻

[615-8510] 京都市西京区きょうと大学桂

教授, 博士(工学).

専門は元素を用いた機能材料開発

E-mail: tanaka@poly.synchem.kyoto-u.ac.jp

研究室 URL: <http://poly.synchem.kyoto-u.ac.jp/>

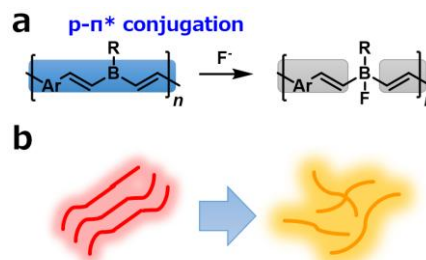


図 1. (a) ホウ素の価数変化に伴う $p-\pi^*$ 共役の形成と切断。(b) 高分子鎖の配向変化に伴う光学特性変化の模式図。

1. 主鎖に元素を含む共役系高分子

共役系高分子は、主鎖上に拡張 π 共役系を有する。この特異な電子構造に由来して、優れた光吸収性、発光性、さらにはキャリア移動の媒体となるなど、有機半導体と呼べるような物性を示す。これらの特長的な光・電子物性と製膜性など高分子に由来する加工性の高さから、共役系高分子は印刷により製造可能な有機 EL ディスプレイの鍵材料として着目されている。さらに共役系高分子に刺激応答性を付与することで、センシング材料としても有用となる。例えば、側鎖に電子求引・供与性基を導入しておき、そこでの反応により電子的性質を変えることで主鎖共役の電子状態に変化を引き起こし、発光強度や色を変えることができる。基質となる側鎖の構造を適切に設計することで酵素反応から酸化活性種、金属イオンなど、様々な標的検出への適用が可能となる。ここで共役系高分子中に環境変化により電子物性を変えるユニットを導入しておけば、そこでの変化が主鎖共役系に伝わり、結果として全体の電子的特性に変化が引き起こすことができる。その結果、発光強度や発光色など光学特性の違いが導出できる。特に、主鎖共役に直接的に働きかけることで大きな変化を引き起こすことができ、これはセンシングの高感度化につながることから、主鎖型共役系高分子の利点の一つである。そこで本稿では、ヘテロ元素を主鎖に含む共役系高分子の刺激応答性について過去の研究から最近の成果までを説明する。元素について特に研究が進んでいるホウ素に焦点を当てる。これまでのホウ素含有共役系高分子の刺激応答性については、メカニズムの違いで二つに大別できる(図 1)。前

半では主鎖中の 3 価のホウ素と化学種間での直接的な結合が形成されることで共役系に変化が引き起こされ、発光特性変化が起こった例について述べる(図 1a)。さらに近年、安定で環境変化に対して不活性な 4 価のホウ素を含む発光性の色素において、鋭敏な刺激応答性を付与する手法が見出された。これらのホウ素錯体を高分子主鎖に組み込み、刺激応答性の材料が得られた研究例についても本稿の後半で解説する(図 1b)。

2. 結合による共役系の変化

まず、検出対象の分子とホウ素間に直接結合を形成させることで発光特性変化が引き起こされた例について説明する(図 1a)。まず、3 価のホウ素は電子欠乏性の元素であり共役系で特有の働きを示す。3 価のホウ素は空の p 軌道を有しており、この空軌道は z 軸上に存在することになり、 π 共役系と電子的相互作用($p-\pi^*$ 共役)を形成することができる。そのため、チオフェンやジアルコキシフェニレンなどの電子供与性の共重合ユニットのみならず、フルオレンやフェニレンなどの比較的弱い電子供与性を示す分子とも電子的相互作用を形成し、光吸収や発光を示す。一方、4 価のホウ素は安定であるが空軌道を持たないため、共役系の伸長に寄与することはできない。したがって、 $p-\pi^*$ 共役を介した共役系高分子の主鎖共役に由来する光学特性は得られなくなる。この違いを利用すると特定の化学種によりホウ素含有高分子の光学特性に大きな違いを起こすことができる。

中條らは、ジエチルベンゼンへのヒドロホウ素化反応を利用して、共役系高分子の主鎖中に 3 価のホウ素

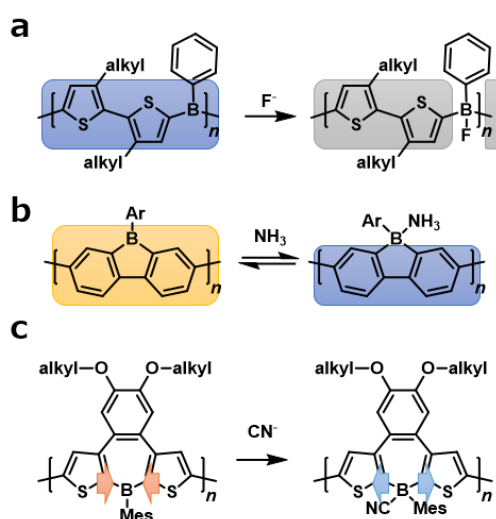


図 2. (a) 3 価のホウ素含有高分子の構造とフッ化物イオン配位による共役系の切断。(b) ポラフルオレン含有高分子に対するアンモニアの配位と共役系の範囲の変化。(c) シアン化物イオン配位による電子求引・供与性の違い。

を組み込むことに初めて成功した(図 1a)¹⁾。さらに、これらの高分子がフッ化物アニオンセンサーとなることを見出した²⁾。フッ化物イオン添加前はクロロホルム溶液中で 400 nm 辺りに $p-\pi^*$ 共役を介した主鎖共役由来する発光帯を示しているのに対し、アニオン添加後はこの発光帯が消失した。これは上記で説明したように、3 価のホウ素とフェニレンビニレンユニットとによる $p-\pi^*$ 共役を介して主鎖共役が伸長していたが、フッ化物イオンがホウ素に結合し 4 価となり、 $p-\pi^*$ 共役の消失により主鎖共役が切断されたためと説明できる。同様の原理でピリジン、アンモニア、シアン化物イオンの検出が達成されている。特にホウ素-フッ素間の結合は強固であり不可逆的であるのに対し、これらの分子とは可逆的な変化が可能であった。

Jäkle らはビチオフエンと 3 価のホウ素から成る共役系高分子の合成に成功した(図 2a)³⁾。特に、ホウ素上にプロピルベンゼン、ペンタフルオロベンゼン、フェロセンを導入している。得られた高分子はホウ素の置換基に由来してそれぞれ異なる物性を示すが、特にプロピルベンゼンを有するものはピリジンにより光吸収・発光特性に違いを示した。具体的には、元々高分子が持つ 400 nm 付近の光吸収帯と 500 nm 付近の発光帯がピリジン添加により減少していくことが確認された。これはフッ化物イオンの場合と同様、3 価のホウ素による共役がピリジンの配位により消失し、主鎖共役が切断されたためと説明できる。

Rupar らはボラフルオレンを足場として 3 価のホウ素

を含む共役系ホモポリマーの合成に成功している(図 2b)⁴⁾。この高分子は 586 nm にピークを持つことから黄色の発光をフィルム状態で示す。このフィルムをアンモニアに曝露すると発光が青色に変化する。スペクトル解析の結果、586 nm 付近の発光が大きく減少し、代わりに 450 nm 付近に新しい発光帯が出現することが明らかとなった。同様の変化が溶液中でフッ化物イオンの滴定により再現できたことから、これまで同様、ホウ素の 3 価から 4 価に変わることによる主鎖共役の変化で説明できる。 $p-\pi^*$ 共役切断を利用して共役系がホウ素を介したものからフェニレンユニットの連続した骨格に変化したため 4 価に変換後も発光が得られたと考えられる。また、刺激応答性材料をセンシング応用する際、フィルム化することは適用範囲を拡げるうえで重要であり、本研究は材料としても有用性が高いといえる。

アンモニア配位により高分子の主鎖共役系の変化が引き起こされていたが、このような変化を積極的に利用して全く異なる発光機構の導出が達成されている。大下らはベンゼン環が縮環した 3 価のホウ素を含むボレピンを高分子主鎖に導入し、ホモポリマー型の共役系高分子を合成した(図 2c)⁵⁾。この高分子はこれまでの例と同様に $p-\pi^*$ 共役由来する吸収・発光帯を示すことが光学スペクトルの測定より明らかとなっている。これらの高分子の溶液にシアン化物イオンを滴定すると発光特性に大きな違いが現れた。上述のように 3 価のホウ素は電子欠乏性を有していることから電子求引性ユニットとして働くが、シアン化物イオンが配位すると逆に電子豊富な状況となり電子供与性ユニットとしての機能が現れる。実際、シアン化物の滴定実験において、主鎖中に 3 価と 4 価のホウ素が共存することで、電荷移動(CT)性に由来する幅の広い発光帯が長波長側に観測された。主鎖共役を構成するホウ素原子の価数を変えるだけで、主鎖共役の電子構造から発光機構を全く異なるものへと変換することができたことから、元素の有用性を端的に示した研究例であると言える。

3. 配向変化に基づく発光色変化

次に、ホウ素を主鎖に含むがホウ素に直接化学結合が形成されなくとも発光色変化を引き起こし、環境センシングが達成された例を説明する(図 1b)。一般的な有機発光色素は固体などの凝集状態では発光能が著しく低下する場合が多い。この現象を濃度消光と呼び、色素同士の分子間相互作用に由来することが知られている。特に共役系高分子は主鎖自体が発光することから濃度消光を示し易い。ホウ素錯体の配位子骨格やホウ素上の置換基を工夫することで分子間相互作用を阻

害し、固体発光性を得ることができる。山口らはホウ

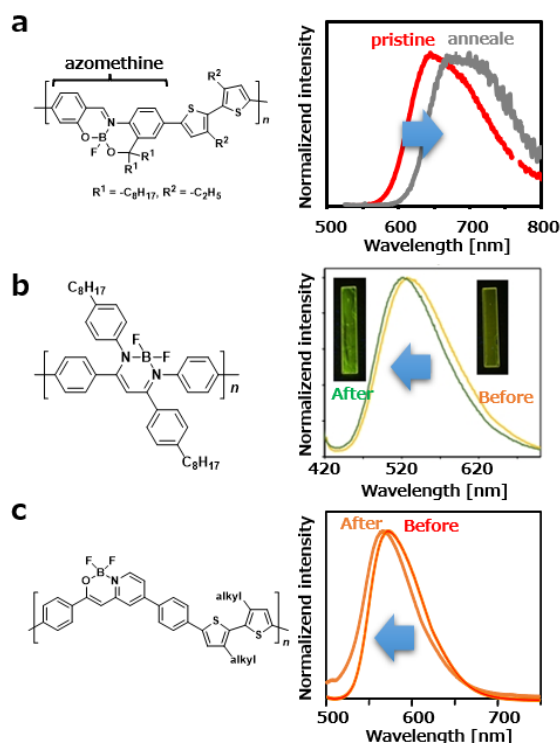


図 3. (a) アゾメチンホウ素錯体含有共役系高分子の構造とジクロロメタン蒸気曝露前後のスペクトル変化。Adapted with permission from ref. 15. Copyright 2019 American Chemical Society. (b) レジオレギュラ共役系高分子の構造とテトラヒドロフラン蒸気曝露前後のスペクトル変化。Reproduced with permission from ref 17. Copyright 2022 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. (c) メカノクロミズム発光特性を示す高分子の構造と物理的力印可前後のスペクトル。Reproduced from Ref. 18 with permission from The Royal Society of Chemistry.

素上に立体障害の大きな置換基を有するユニットを共役系高分子の側鎖に導入し、フィルムでも高い発光効率を得ることに成功している⁶⁾。また、シリカ成分と混合することで高分子鎖同士を隔離することで分子間相互作用を抑えることで固体発光性を導くこともできる⁷⁾。一方、これらの材料では共役系主鎖が周囲の分子との相互作用から切り離されているため、環境応答性も示しにくい。したがって、フィルム型センサーを得ることと、特に鋭敏な応答性を発現するためには、濃度消光を回避しつつ環境応答性を発現するという相互に相反する物性を両立させる必要がある。そこで筆者らは、励起状態で動くホウ素錯体(励起駆動型ホウ素錯体)⁸⁾を高分子中に埋め込むことで固体発光性と

刺激応答性の両立を果たした。

通常、共役系の配位子はホウ素錯体化により固定化され平面性が向上する。これらは発光特性向上に有効である。逆に、配位子に歪みを持たせることやホウ素との結合を弱めることで励起状態において大きな構造緩和が引き起こされ、発光能が低下する場合がある。筆者らはこれらの励起状態で安定化のために物理的に動く錯体を励起駆動型錯体⁸⁾と名付けた。さらにホウ素上の置換基や配位子を選択することで、凝集誘起型発光(AIE)性という溶液では発光せず凝集状態でのみ高輝度発光を示すホウ素錯体を見出した。AIEは2001年にTangらが複数のフェニル基が連結したシロール類縁体で報告した現象である⁹⁾。また、その後テトラフェニルエテンでも報告され、分子プローブや化学センサーなどへの利用が行われている¹⁰⁾。溶液中ではフェニル基部分での分子運動により励起状態の失活が起こり発光しないが、固体では運動による失活過程が抑制されたこととこれらのフェニル基の立体障害により分子間相互作用が阻害され発光が回復することで、AIE性が発現したと説明されている¹¹⁻¹³⁾。この結果が意味することは、固体発光性に加え、溶液と固体という変化に対応して発光強度変化を示したことから環境応答性を両立していると言える。ここで筆者らは図3aに示したアゾメチンホウ素錯体は、AIE性を示すことを見出した¹⁴⁾。これらのホウ素錯体を高分子主鎖に導入すると、溶液中でも連結により分子の運動性を抑制し、発光が見られた¹⁴⁾。また、固体でもモノマーのAIEで見られたように発光性が得られた。モノマーと高分子の両方で溶解性を確保し高分子量体を得るためには炭素数が8程度のアシル基を側鎖として用いるが、それらの高分子フィルムからは環境応答性は見られなかった。ここで、フィルム中で主鎖共役が環境変化を感じ取ることが可能となるようにできるだけ短めのアシル基を側鎖として用いたところ、溶媒アニーリングにより発光波長の変化が観測された(図3a)¹⁵⁾。特に図中の高分子を用いたスピンコート膜では644 nmに発光極大波長がみられたが、ジクロロメタンによる溶媒アニーリングにより700 nmにシフトした。これはフィルム型ベイクロミズムの挙動が得られたことを示している。示差走査熱量測定の結果より、アニーリング後のフィルムからは側鎖が部分的に結晶化していることを示唆する結果が得られた。このことから、側鎖の結晶化により主鎖の配向や平面性に変化が引き起こされることで電子状態が変わり、この変化を発光色が変わることで検出できたと考えられる。高分子主鎖中に励起駆動型錯体を導入した場合、最安定構造まで構造緩和が起こらず不完全な状態までしか変形が進まないことが想定される¹⁶⁾。この様な準安定状態では消光

が起こらず、さらに部分的に異なる構造となっていることから異なる発光色が得られたと言える。特に、励起状態の構造緩和過程は周囲の環境により大きく影響を受けることに由来して、高分子鎖の配向変化による局所的な環境変化を鋭敏に感じ取れたと考えられる。同様に AIE 性分子を元にバイポクロミズム発光性を示す高分子フィルムを得ることができた。図 3b に示す分子も励起駆動型錯体の一種であり、溶液では発光はみられないが結晶状態で強い発光性を示す¹⁷⁾。この錯体を主鎖に導入すると同様に“中途半端な”構造緩和を起こすことができ、環境応答性の発光クロミズムを示す固体発光性高分子を得ることができた。まず、ホウ素錯体のジプロモ体を共重合ユニットと定法に従い鈴木-宮浦カップリング反応で交互共重合体を合成した。この高分子はホウ素錯体部位のレジオレギュラリティは制御されておらずランダム構造を取る。構造緩和を抑制したために固体発光性は得られたが、熱や溶媒によるアニーリングでは発光色変化は観測されなかった。ここで、より高分子鎖の規則性を向上させることを目的としてレジオレギュラリティを厳密に制御した高分子を設計した。ホウ素錯体にプロモ基とホウ酸エステル部位を同一分子内に含む AB タイプのモノマーを合成した。金属触媒によるカップリング反応によりレジオレギュラリティが制御されたホモポリマーが得られた。ここで得られたレジオレギュラ高分子のスピコーティング膜を良溶媒であるテトラヒドロフランによりアニーリングを行うと、発光色変化が見られた。この高分子の場合も、アニーリング後に側鎖の部分的な結晶化が示唆される結果を得たことから、側鎖の並び方の変化に誘引されて主鎖の配向や平面性が変化して発光色に差が見られるようになったと説明できる。特に、レジオレギュラリティを揃えることで配向変化によるホウ素錯体部位の局所環境変化が大きくなったことが重要と考えられる。

励起駆動型ホウ素錯体を主鎖に導入することによる刺激応答性の発光高分子からは機械的刺激に反応して発光色を変化させるというメカノクロミズム発光特性も見出されている(図 3c)¹⁸⁾。AIE 性を示すホウ素錯体にさらに環境応答性を付与することを意図してベンゼン環を縮環した分子が合成された。この分子は固体でも発光を示し、結晶とアモルファス中で異なる発光色を示した。ビチオフェンとの共重合体において、再沈殿後の粉末をガラス基板上で擦ると粉末色と発光色に変化が見られた。光吸収・発光スペクトル共に短波長シフトが観測された。示差走査熱量測定の結果より、始状態では吸熱ピークが観測されたことに対し、物理的力を加えた後の試料ではピークが消失していたことからアモルファス性が高まっていることが示唆された。

以上の結果より光学特性変化の推定メカニズムとしては、再沈殿後には部分的に結晶化が起こっていたため軌道エネルギーの安定化が引き起こされ、長波長側での光吸収と発光帯が見られたと考えられる。物理的力が加わると規則構造が解消され、ランダム構造となり、軌道エネルギーの安定化が減少し、吸収・発光帯の短波長シフトが引き起こされたことが示唆される。さらに高分子の連結位置を変えると溶液中での高分子鎖の会合・離散により発光色変化が見出されており、温度に応答した発光サーモクロミズムが得られている。

4. おわりに

以上、本稿では共役系高分子にホウ素というヘテロ元素を導入することで刺激応答性を付与した研究例について紹介した。主鎖上へのヘテロ元素導入は合成上、困難な場合が多いことと、重合中に錯体部位で分解が起こる場合もあり、特に3価のホウ素を組み込んだ例は少ない。一方、元素の特異な反応性と電子物性を大きく変える特性を利用することで、微弱な刺激や微小な環境変化に感応する発光材料が得られてくる。さらに高分子の配向変化から発光クロミズムを導出した研究例についても紹介した。一方で、例えば純物質の共役系高分子のフィルムでは未だ発光メカノクロミズム挙動を示すものは報告されておらず、濃度消光と刺激応答性のみならず膜の機械的特性も向上の必要があるなど、まだまだ研究テーマは尽きない。元素と主鎖共役との連携におけるポテンシャルは大きく、現状の課題のみならず予想外の新機能発現にもつながることから、ヘテロ元素含有主鎖型共役系高分子は有望なプラットフォーム材料であると言える。

文 献

- 1) Y. Chujo, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 5112 (1998).
- 2) Y. Chujo, *et al.*, *Polym. J.*, **34**, 967 (2002).
- 3) F. Jäkle, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 13748 (2005).
- 4) P. A. Rupar, *et al.*, *Macromol. Rapid Commun.*, **36**, 1336, (2015).
- 5) J. Ohshita, *et al.*, *Polym. Chem.*, **12**, 3471 (2021).
- 6) S. Yamaguchi, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 15934 (2006).
- 7) Y. Chujo, *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **21**, 14402 (2011).
- 8) K. Tanaka, *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **92**, 7 (2019).
- 9) B. Z. Tang, *et al.*, *Chem. Commun.*, 1740 (2001).
- 10) B. Z. Tang, *et al.*, *Chem. Commun.*, 4332 (2009).
- 11) B. Z. Tang *et al.*, *Chem. Rev.*, **115**, 11718 (2015).
- 12) B. Z. Tang, *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 5361 (2011).
- 13) B. Z. Tang, *et al.*, *Adv. Mater.*, **26**, 5429 (2014).
- 14) K. Tanaka, *et al.*, *Chem. Eur. J.*, **23**, 11827 (2017).
- 15) K. Tanaka, *et al.*, *Macromolecules*, **52**, 3387 (2019).
- 16) K. Tanaka, *et al.*, *Polym. J.*, <https://doi.org/10.1038/s41428-022-00709-w>
- 17) K. Tanaka, *et al.*, *Macromol. Chem. Phys.*, **223**, 2100504 (2022).
- 18) K. Tanaka, *et al.*, *Polym. Chem.*, **11**, 1127 (2020).

-----本文ここまで-----

高分子科学最近の進歩 (本文 1 頁 : 24 字×50 行×2 段=2400 字)