

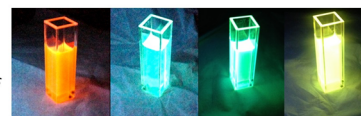
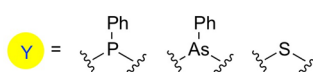
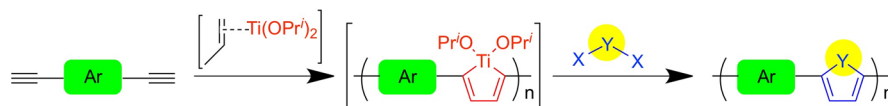
Application Note

No. 45

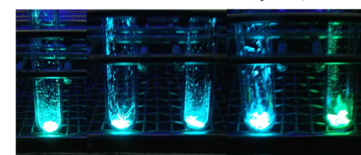
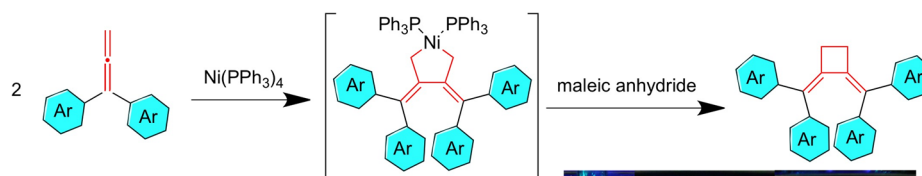
化学工業材料

有機金属化合物を経由する多彩な発光材料の合成と評価 —紫外可視(Uvvis)吸収スペクトル及び蛍光(PL)の活用—

松村吉将^{*1}, 江口裕^{*2}, 富田育義^{*2}



ヘテロ元素含有π共役高分子



高効率凝集誘起発光性色素

Electric and Electronic Industry

1. はじめに

π電子の共役が拡張された有機化合物は、興味深い電子特性や発光性などを示すことから、有機薄膜太陽電池、有機トランジスタ、有機ELなどの次世代の材料として期待されています。特に、発光性の材料は、有機ELの他にも、化学センサーや蛍光イメージングプローブなど、様々な応用が期待される重要な材料として知られています。これらの発光特性、すなわち発光色や発光強度などは化合物の構造に依存するため、様々な化合物の分子設計や合成が行われてきました。本稿では、このような研究の一例として我々が最近報告した“ヘテロ元素含有π共役高分子”や“高効率凝集誘起発光性色素”の合成および、紫外可視近赤外分光光度計 (UV-3100) と分光蛍光光度計 (RF-5300 or RF-6000) を活用した発光性評価について紹介します。



図1 蛍光測定に用いる島津分光蛍光光度計 RF-6000

*1 山形大学 大学院理工学研究科

*2 東京工業大学 物質理工学院 応用化学系

2. 第 15 族元素を有する π 共役高分子^{1,2}

これまでに、様々な π 共役高分子が報告されていますがチオフェン、ピロールなどのヘテロ元素を含む複素環構造（ヘテロール）を有する π 共役ポリマーは、良好な蛍光発光を示すものが多く知られています。ヘテロールは含まれているヘテロ元素の種類に応じてその最高被占軌道（HOMO）および最低空軌道（LUMO）エネルギーレベルがそれぞれ異なるので、様々なヘテロール類を π 共役高分子のビルディングブロックとすることで、多彩な発光特性を示す材料を設計できる期待感があります。

多くの場合、これらのヘテロール含有ポリマーは、遷移金属触媒による対応するモノマーの重縮合によって合成されています。しかしながら、一部のヘテロールについては、モノマーとしての安定性が不十分なものや、含まれているヘテロ元素自身が重合反応を阻害するものもあり、これらを含んだ π 共役高分子の合成は極めて困難です。例えば、第 15 族に分類されるリンを含有するヘテロール（ホスホール）は、 σ^* - π^* 相互作用³に基づく特異な電子受容性を有することから機能性のビルディングブロックとして期待されておりますが、三価のリンに由来した触媒毒のためか、ポリマーの合成報告は数例^{4,6}に留まっています。また、同じく第 15 族のヒ素を含んだアルソール骨格は、ヒ素の優れた耐酸化性を活かした材料設計が期待されるものの、ヒ素を用いる合成が困難なためかアルソール骨格を含んだ π 共役高分子の合成は報告されておられません。

このような重合が困難とされるヘテロールを含有するポリマーの合成法を確立するために、我々は反応性の高い金属-炭素結合を主鎖に有する反応性の有機金属ポリマーの設計を行い、これを主鎖型の反応性高分子として用いた種々の高分子反応を検討してきました。特に、末端アセチレン類と低原子価チタン錯体との位置選択的なメタラサイクル化^{7,8}を素反応とした重合により得られる、有機金属ポリマーと様々なヘテロ元素を含んだ親電子剤との反応では、主鎖に対応するヘテロールを付与した π 共役高分子が得られることが明らかになっています（図 2）⁹⁻¹²。本研究では、有機チタンポリマーを経由するヘテロ元素含有ポリマーの合成法を用いて、合成報告が限定されているホスホールおよびアルソールを含有した π 共役高分子を合成しました。

すなわち、ジエンモノマー（**1a**）とチタン錯体（**2**）をジエチルエーテル中、 -78°C から -50°C まで昇温する方法で有機チタンポリマー（**3a**）を合成し、これに親電子剤として、ジクロロフェニルホスフィンまたはジヨードフェニルアルシンをそれぞれ加え、室温まで昇温する方法でホスホール骨格含有ポリマー（**4a-P**）およびアルソール骨格含有ポリマー（**4a-As**）を合成しました（図 3）。得られた第 15 族の元素を有するポリマーは、どちらも濃赤色を呈し、紫外光照射下でオレンジ色の発光を示しました。

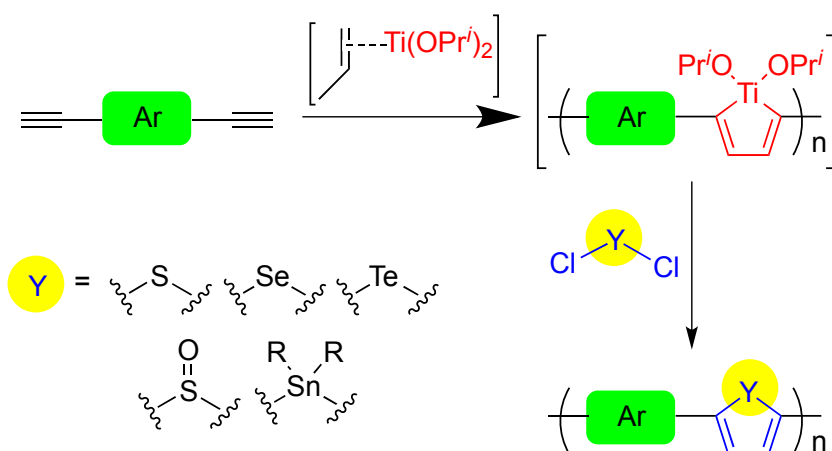


図 2 有機チタンポリマーを経由する多彩な π 共役高分子の合成

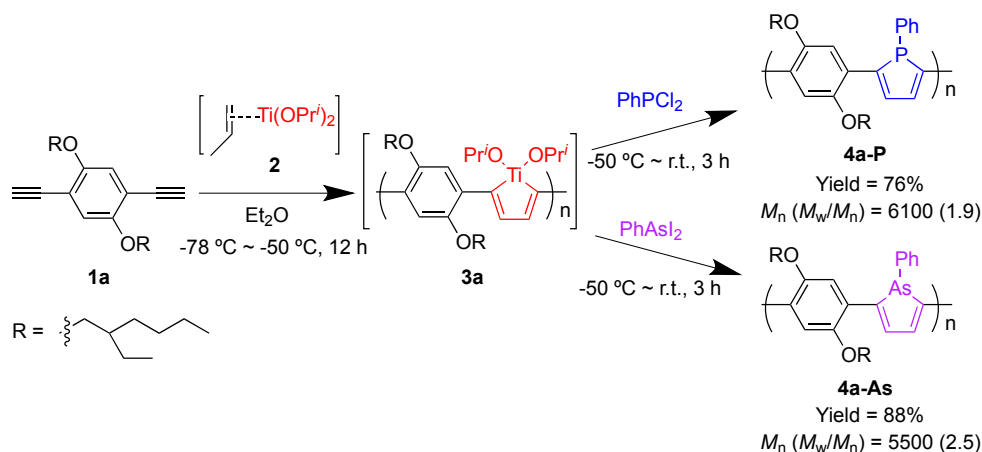


図 3 有機チタンポリマーを経由するホスホールおよびアルソールを含有するポリマーの合成

得られたポリマーの光学特性について、紫外可視 (UV-vis) 吸収スペクトルと蛍光 (PL) スペクトルを用いて評価しました (図4、表1)。まず UV-vis 吸収スペクトルによる吸光度の評価を行ったところ、例えばホスホール骨格を有するポリマー (**4a-P**) の場合には、最大吸収波長 (λ_{\max}) および吸収端波長 (λ_{onset}) はそれぞれ $\lambda_{\max} = 522 \text{ nm}$ と $\lambda_{\text{onset}} = 620 \text{ nm}$ でした。これらの値は、ポリマーのモデル化合物として別途合成した、ジアリールホスホール誘導体 (**P-model**)¹ の場合と比較して、100 nm 以上長波長であったことから、高分子主鎖に沿って π 電子の共役が拡張されていることが示唆されています。また、本手法と同様に有機チタンポリマーを経由して合成できる、チオフェン含有ポリマー¹² ($\lambda_{\max} = 407 \text{ nm}$ と $\lambda_{\text{onset}} = 520 \text{ nm}$) と比較すると、ホスホールを含むポリマーの方が、100 nm 程度長波長領域に吸収が観測されており、この結果は、高周期の第 15 族元素含有ヘテロ

ールに特有の $\sigma^*-\pi^*$ 相互作用に基づいて、LUMO エネルギー準位が低下したために、ポリマーのバンドギャップが狭くなっていることを示唆しています。また、アルソール骨格を有するポリマー (**4a-As**) とそのモデル化合物 (**As-model**)¹³ からも、それぞれホスホールを含む場合と類似の吸収スペクトルが得られました。このことから、アルソール骨格もホスホールと同様に $\sigma^*-\pi^*$ 相互作用に基づく低い LUMO エネルギー準位を示すことがわかりました。

また、UV-vis 吸収スペクトルにおける λ_{\max} を励起波長として、ポリマーの PL スペクトルを、RF-5300 を用いて測定しました。**4a-P** と **4a-As** の発光極大 (E_{\max}) はそれぞれ 594 nm と 600 nm であり、蛍光量子収率 (ϕ) はそれぞれ 0.10 と 0.05 でした。このようにこれら 2 種類のポリマーはスペクトル的な類似性を示しましたが、元素の特徴を反映して酸化還元特性に顕著な差異が認められるに至っています²。

表1 化合物の光学的性質

Compounds	$\lambda_{\max}^{\text{a}}$ (nm)	$\lambda_{\text{onset}}^{\text{a}}$ (nm)	E_{\max}^{b} (nm)	ϕ^{c}	$E_{\text{g(opt)}}^{\text{d}}$ (eV)
P-model ¹	396	448	477	0.57	2.77
4a-P	522	620	594	0.10	2.00
As-model ¹³	395	446	476	0.51	2.78
4a-As	517	612	600	0.05	2.02

a) Measured in CHCl_3 ; b) Emission maxima, irradiated at their λ_{\max} (nm); c) The quantum yields (ϕ) were estimated at ambient temperature using quinine sulfate in 0.50 M sulfuric acid aqueous solution as a standard; d) Estimated from λ_{onset} .

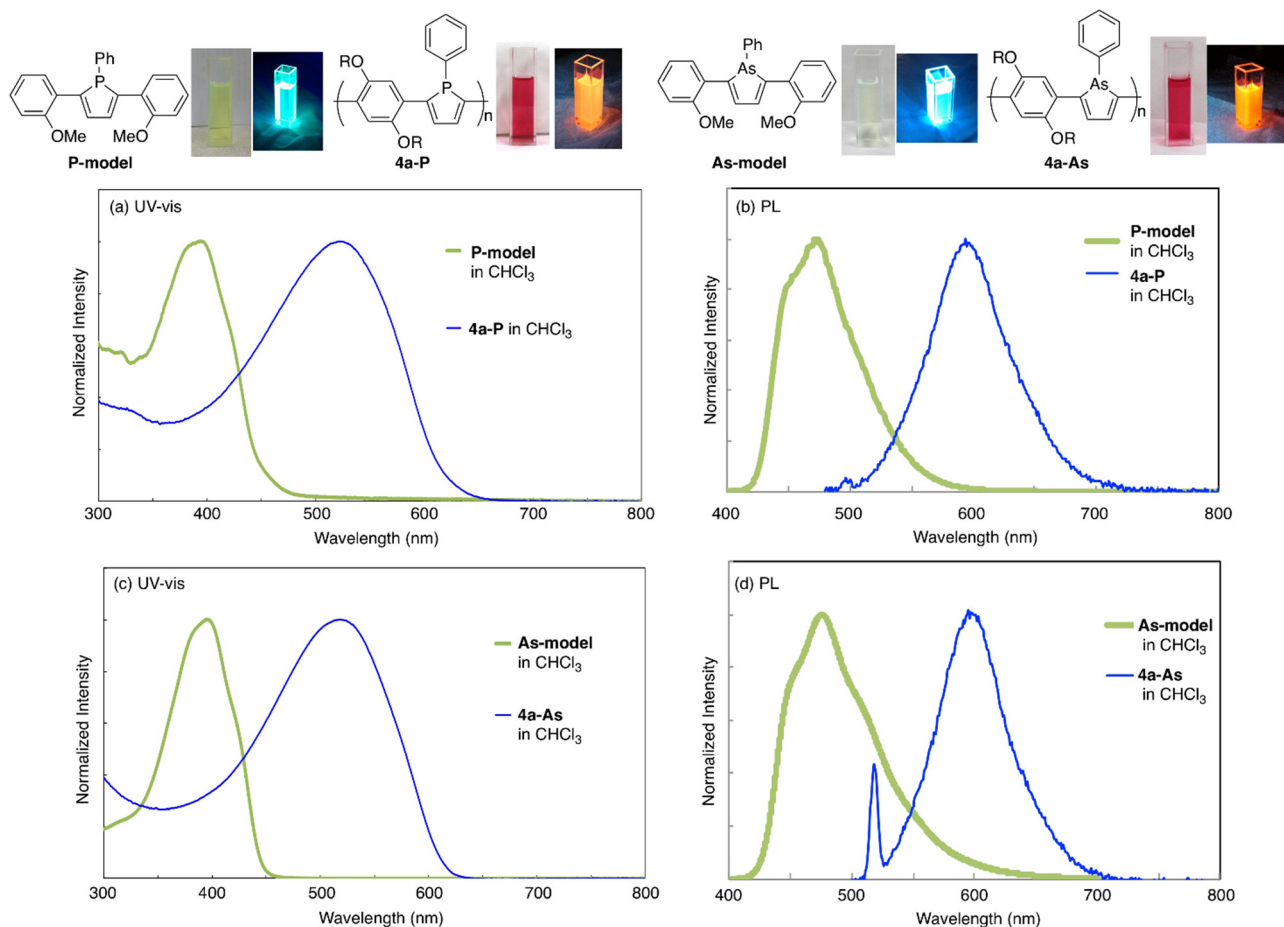


図4 (a, c) UV-vis 吸収スペクトルおよび (b, d) PL スペクトル

3. 有機チタンポリマーを経由する発光性ポリマーの平行合成¹⁴

上述のように、有機チタンポリマーの主鎖構造の変換を伴った高分子反応を用いることで、さまざまな構造のポリマーを合成することが可能です。このため、本手法では反応前駆体である一種類の有機チタンポリマーから、異なる性質を示す多彩な機能性材料へと並行して誘導することもできます。そこで、良好な発光性を示すポリマーの合成を目的に、優れた発光性が期待できるビルディングブロックとしてフルオレン骨格を有する有機チタンポリマーを用い、その高分子反応によって三種類の発光性ポリマーを合成しました(図5)。まず、2,6-ジエチニルフルオレン誘導体(1b)とチタン錯体(2)の重合によって、有機チタンポリマー(3b)を合成し、これに親電子剤として、二塩化二硫黄、塩酸、ジクロロフェニルホスフィンをそれぞれ反応させることで、チオフェン、ブタジエン、ホスホール骨格をそれぞれ有するポリマー(4b-S, 4b-H, and 4b-P)を得ました。

これらのポリマーのUV-vis吸収スペクトル測定から、4b-S、4b-H、および4b-Pの最大吸収波長はそれぞれ407 nm、438 nm、および478 nmでした(図6、表2)。この結果は、各ポリマーのビルディングブロックのHOMOおよびLUMOエネルギー準位と相関付けることができ、例えばチオフェンよりもブタジエンやホスホールはLUMOが低いために、ポリマーのバンドギャップが狭くなり、より長波長に吸収が観測されたものと考えられます。

これらのポリマーは、いずれの場合にも優れた発光特性を示し、その発光色は含有しているビルディングブロックに応じて4b-S:青色、4b-H:緑色、4b-P:黄色と異なりました。すなわち、RF-5300を用いて測定したPLスペクトルから、いずれの場合にも良好な効率で異なる波長の発光を呈していることが示されています(図6)。

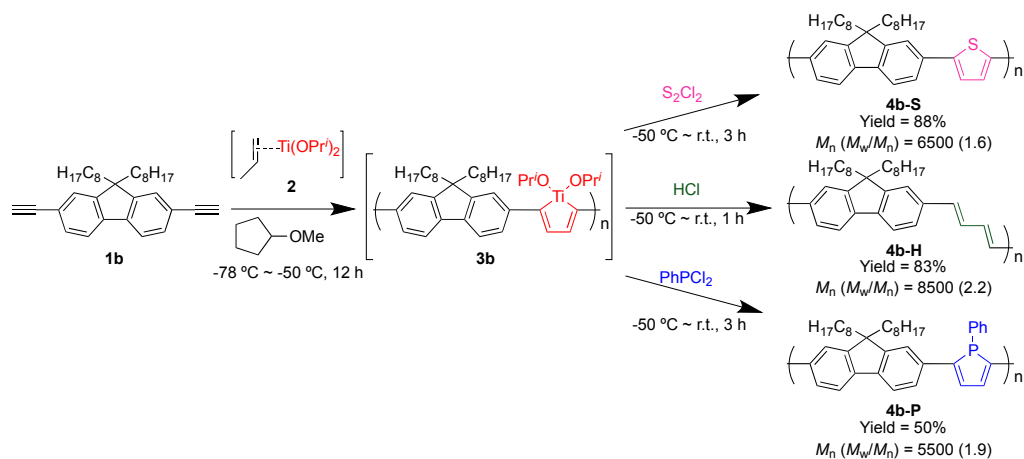


図5 有機チタンポリマーの高分子反応による発光性ポリマーの平行合成

表2 ポリマーの光学的性質

Polymers	λ_{\max}^a (nm)	λ_{onset}^a (nm)	E_{\max}^b (nm)	ϕ^c	$E_{\text{g(opt)}}^d$ (eV)
4b-S	407	483	470	0.18	2.56
4b-H	438	499	485	0.30	2.48
4b-P	478	546	529	0.37	2.27

a) Measured in CHCl_3 ; b) Emission maxima, irradiated at their λ_{\max} (nm); c) The quantum yields (ϕ) were estimated at ambient temperature using quinine sulfate in 0.50 M sulfuric acid aqueous solution as a standard; d) Estimated from λ_{onset} .

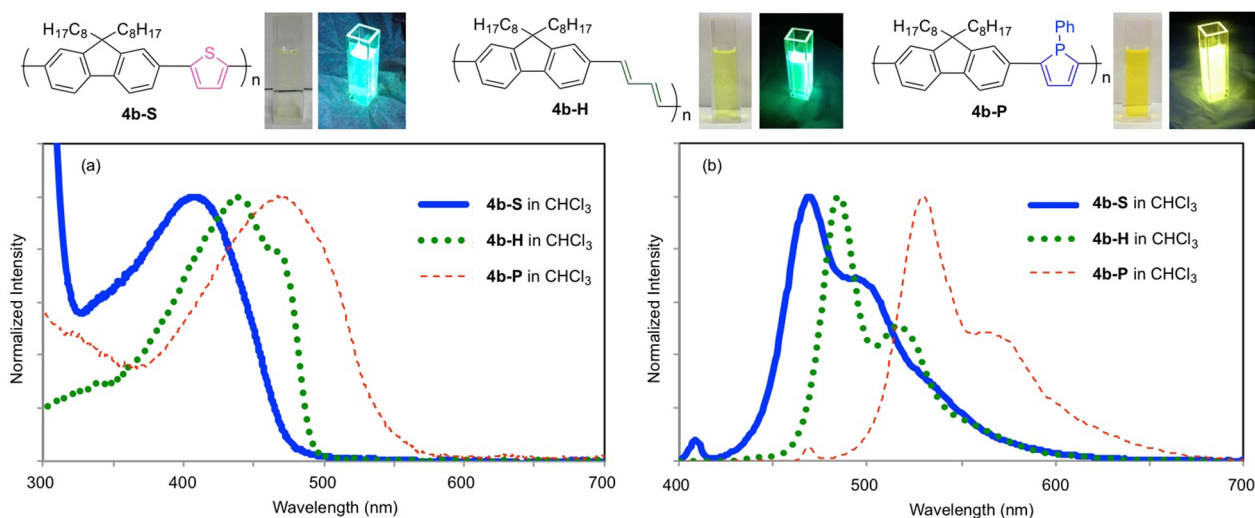


図6 (a) UV-vis吸収スペクトルおよび (b) PLスペクトル

また、ホスホールを含有する **4b-P** の溶液に対して、芳香族ニトロ化合物から構成される爆薬のモデル化合物としてニトロベンゼンを添加すると、顕著な消光が起こることが観測され、このポリマーが turn-off 型の蛍光センサーとして期待できることが示されています (図7)。なお、同様の消光現象は、固体状態のポリマーを用いても認められています。

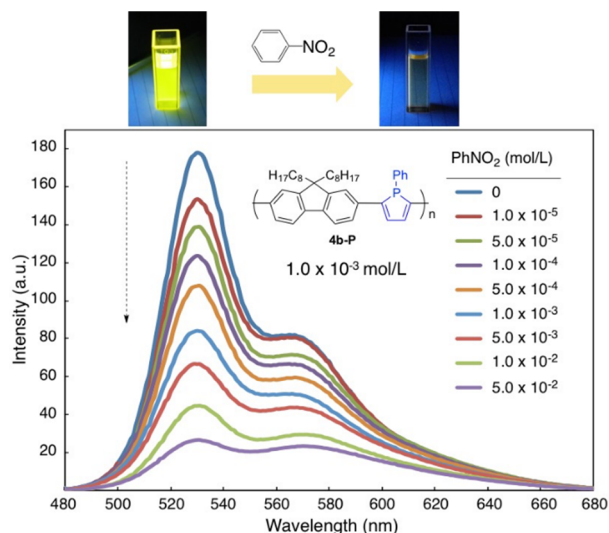


図7 ニトロベンゼンの添加に伴った **4b-P** の消光現象 (in CHCl₃)

4. ニッケル錯体を用いたアレン類の環化二量化に基づく AIE 色素の合成¹⁵

蛍光発光を示す π 共役系化合物の多くは、溶液状態でのみ発光性を示し、高濃度溶液や固体状態においては、濃度消光のために発光効率が著しく低下してしまいます。発光デバイスをはじめとする発光材料の応用の多くは、固体状態での使用が求められますが、このためには濃度消光を起こさない分子設計が要求されます。これらのうち、溶液中では発光せず、固体状態において発光効率が向上する凝集誘起型発光特性 (AIE)¹⁶⁻¹⁹ を示す化合物が化学センサーなどとしての応用の可能性からも特に注目されはじめています。AIE を発現する分子としてはテトラフェニルエテンなどの高度に置換された不飽和化合物が数種類知られているに留まっており、高い蛍光量子収率を示す AIE 色素の開発は重要な研究課題であると言えます。我々は、分子全体にねじれをもつ π 共役系化合物として、cisoid 構造をもつテトラアリール-1,3-ブタジエンに着目しました。このような大きくねじれた分子構造は、熱力学的には不利であるものの、平面状の π 共役分子に見られる分子間 π - π スタッキングが抑制され、固体状態における良好な発光性の発現が期待されます。そこで、cisoid 構造をもつ分子として、ブタジエンの 2,3-位で環状分子骨格を縮環させた構造で、特に効果的に π 共役を拡張できると考えられる 1,2-ジメチレンシクロブタン骨格を選び²⁰⁻²³、その効率のよい合成手法の確立を行いつつ、AIE 色素としての展開を行ってきております。すなわち、ニッケル錯体を用いた 1,1-ジアリールアレン類の環化二量化反応を 0.5 当量の Ni(PPh₃)₄ との反応とこれに続く無水マレイン酸処理により行くと、対応する環化二量体 (**7-H**, **7-OMe**, **7-F**, **7-Cl**, and **7-Br**) が効率良く合成できることを明らかにしました (図8)。

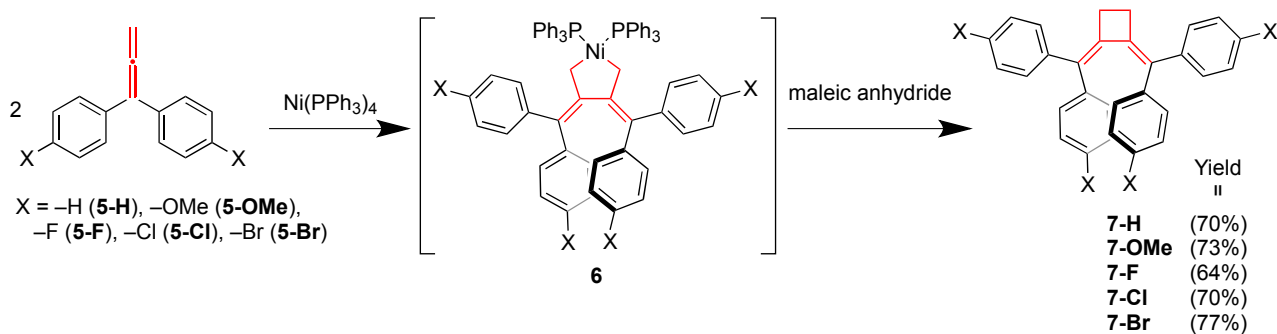


図8 アレン類の環化二量化

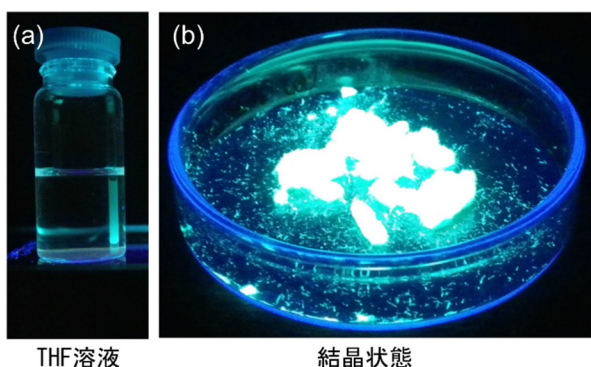


図9 環化二量体 (**7-H**) の発光挙動

得られた化合物の UV-vis 吸収スペクトルをテトラヒドロフラン (THF) 溶液中で測定したところ、 $\pi-\pi^*$ 遷移に対応する吸収が $\lambda_{\max} = 352\sim 373$ nm に観測されました。次に、発光挙動の評価を行いました。例えば、7-H は THF 溶液中ではほとんど発光が認められませんでした (図 9-a)、固体状態では緑色の強い発光を示しました (図 9-b)。このような AIE 挙動は、合成したすべての環化二量体で観測されました。また、RF-6000 を用いてこれらの PL スペクトルを固体状態

にて測定したところ、 E_{\max} は 476~509 nm に観測され、これらの蛍光量子収率を積分球により評価したところ、その値は最大で $\phi = 0.85$ と非常に高効率な発光色素であることが明らかとなりました (図 10、表 3)。このニッケル錯体を用いた環化二量体反応では、用いるアレン類の構造によって種々の置換基をもつ環化二量体が設計できることが示されてきており、固体状態における高効率な発光特性を示す新しい AIE 色素としての応用には興味を持たれております。

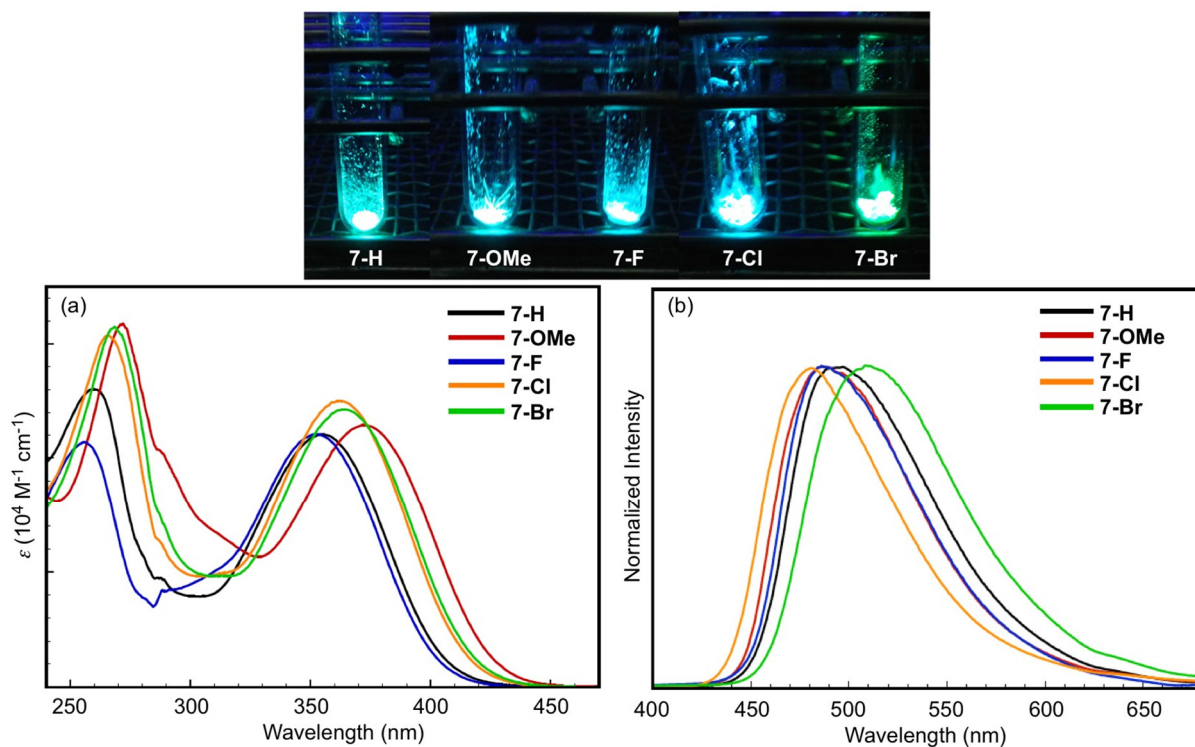


図 10 環化二量体の (a) THF 溶液中における UV-vis 吸収スペクトルおよび (b) 固体状態での PL スペクトル

表 3 環化二量体の光学的性質

Compounds	λ_{\max}^a (nm)	λ_{onset}^a (nm)	ϵ^a ($10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	$E_{\text{g(opt)}}^b$ (eV)	E_{\max}^c (nm)	ϕ^d
7H	260, 354	405	2.60, 2.20	3.06	493	0.80
7-OMe	272, 373	425	3.18, 2.28	2.92	487	0.54
7-F	256, 362	403	2.14, 2.21	3.08	486	0.33
7-Cl	266, 362	415	3.07, 2.50	2.99	481	0.71
7-Br	269, 365	418	3.15, 2.43	2.97	509	0.85

a) Measured in THF (4×10^{-5} M); b) Optical HOMO-LUMO gap, estimated from λ_{onset} ; c) Measured in the solid state, irradiate at 350 nm; d) Determined using the integrating sphere method.

5. おわりに

本稿では、有機金属化学的な手法によって合成できる、発光性 π 共役高分子やAIE色素について、それらの合成と光特性について紹介致しました。このように、新しい合成法の開拓によって、従来にはない新しい材料が創製され、これらに基づく新しい発光性材料の設計が展開できることが示されました。今後、各種応用も含めた益々の発展が期待されます。

参考文献

- 1) Y. Matsumura, M. Ueda, K. Fukuda, K. Fukui, I. Takase, H. Nishiyama, S. Inagi, I. Tomita, *ACS Macro Lett.* **4**, 124 (2015).
- 2) Y. Matsumura, M. Ishidoshiro, Y. Irie, H. Imoto, K. Naka, K. Tanaka, S. Inagi, I. Tomita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 15040 (2016).
- 3) T. Baumgartner, R. Réau, *Chem. Rev.* **106**, 4681 (2006).
- 4) S. S. H. Mao, T. D. Tilley, *Macromolecules*, **30**, 5566 (1997).
- 5) Y. Morisaki, Y. Aiki, Y. Chujo, *Macromolecules*, **36**, 2594 (2003).
- 6) V. L. Talancé, M. Hissler, L. Z. Zhang, T. Kárpáti, L. Nyulászi, D. C. Quintero, P. Bäuerle, R. Réau, *Chem. Commun.*, 2200 (2008).
- 7) S. Yamaguchi, R. Z. Jin, K. Tamao, F. Sato, *J. Org. Chem.*, **63**, 10060 (1998).
- 8) T. Hamada, D. Suzuki, H. Urabe, F. Sato, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 7342 (1999).
- 9) K. Atami, T. Kino, W. M. Zhou, H. Nishiyama, I. Tomita, *Synth. Met.*, **159**, 949 (2009).
- 10) T. Kino, H. Nishiyama, I. Tomita, *Appl. Organometal. Chem.*, **24**, 558 (2010).
- 11) H. Nishiyama, I. Tomita, *Macromol. Chem. Phys.*, **20**, 2248 (2010).
- 12) H. Nishiyama, T. Kino, I. Tomita, *Macromol. Rapid Commun.*, **33**, 545 (2012).
- 13) M. Ishidoshiro, Y. Matsumura, H. Imoto, Y. Irie, T. Kato, S. Watase, K. Matsukawa, S. Inagi, I. Tomita, K. Naka, *Org. Lett.* **17**, 4854 (2015).
- 14) Y. Matsumura, K. Fukuda, S. Inagi, I. Tomita, *Macromol. Rapid Commun.* **36**, 660 (2015).
- 15) H. Eguchi, H. Nishiyama, S. Inagi, I. Tomita, *Asian J. Org. Chem.*, **6**, 165 (2017).
- 16) J. Mei, Y. Hong, J. W. Y. Lam, A. Qin, Y. Tang, B. Z. Tang, *Adv. Mater.*, **26**, 5429 (2014).
- 17) J. Mei, N. L. C. Leung, R. T. K. Kwok, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Chem. Rev.*, **115**, 11718 (2015).
- 18) S. Fery-Forgues, *Nanoscale*, **5**, 8428 (2013).
- 19) J. Verlhac, J. Daniel, P. Pagano, G. Clermont, M. Blanchard-Desce, *C. R. Chim.*, **19**, 28 (2016).
- 20) B. L. Lucht, S. S. H. Mao, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 4354 (1998).
- 21) K. B. Alberman, F. B. Kipping, *J. Chem. Soc.*, 779 (1951).
- 22) K. B. Alberman, R. N. Haszeldine, F. B. Kipping, *J. Chem. Soc.*, 3284 (1952).
- 23) F. Toda, K. Kumada, N. Ishiguro, K. Akagi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **43**, 3535 (1970).