

柔らかいヘテロ元素縮環 π 共役系の構築と革新的光学機能材料への応用

(京大院工) ○権 正行

Creation of Flexible Heteroatom-Fused π -Conjugated Systems and Their Application to Optical Functional Materials (*Graduate School of Engineering, Kyoto University*)

○Masayuki Gon

The performance of π -conjugated compounds has been improved by constructing “rigidity” into the π -conjugated system through heteroatom-fused structures. In contrast, I found that the heteroatom-fused structures can also introduce “flexibility” to the π -conjugated system, in which the structural change can be caused by external stimuli. The ring-fused but flexible structures have excellent ability to sense alterations in the surrounding environment, which can be output as chromism. In this presentation, I will explain two strategies for providing flexibility to the π -conjugated systems: first, the combination of tridentate ligands and tetracoordinated boron, and second, the use of higher coordination with hypervalent states.

Keywords : Ring-fused structure; Conjugated Polymer; Luminescence; Chromism; Heteroatom

π 共役系化合物はヘテロ元素縮環による「硬い」共役系を構築することで、高性能化が図られてきた。本研究では逆に、外部刺激により構造変化可能な「柔らかさ」をヘテロ元素導入により付与することで、周囲の環境変化を感じ取る能力に優

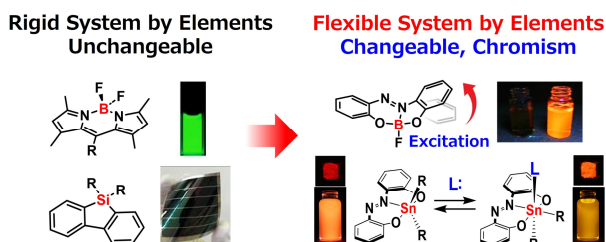


Figure 1. Illustration of concept of this research.

れ、クロミズムを示す縮環 π 共役系の構築に成功した(Figure 1)。主に 2 つの戦略によって、 π 共役系に柔らかさ付与を行った。1 つ目の戦略として、三座配位子を四配位ホウ素で縮環し、 π 共役系に歪みを作り出すように設計した。その結果、刺激により π 共役系が屈曲するという柔らかさが発現した。2 つ目の戦略として、スズ縮環によって配位自由度の高い超原子価 π 共役系を基盤とし、高配位化によって π 共役系の運動性が増すという柔らかさを付与した。加えて、他の重元素縮環による超原子価 π 共役系においても、元素の違いを π 共役系の柔らかさに反映できることを見いだした。

1. ホウ素縮環による屈曲運動を示す分子の発見

錯体に歪みを導入した縮環型アゾ/アゾメチンホウ素錯体を構築し、溶液状態では発光性を示さず、凝集状態および結晶状態で高効率発光を示す凝集誘起型発光 (AIE) 性および結晶化誘起型発光 (CIE) 性を示すことを発見した^{1,2)}。理論計算の結果、励起状態で屈曲することで消光につながる一方で、固体などの束縛環境では高効率発光を示すことが分かった。特に、分子骨格の歪みが異なる結晶多形を作り、歪みの変化を光学特性の違いへと反映させられることが分かった³⁾。さらに、結晶-結晶転移によって発光色を変えながら結晶が飛び跳ねる発光クロミズムとサーモサリエント効

果を同時に観測する現象など、ユニークな物性を発見することができた(Figure 2A)。

2. 高分子化による高効率薄膜発光と発光クロミズムの両立

π 共役系高分子は溶液状態で高い発光性を示す一方で、薄膜状態で発光性が低下する濃度消光が課題とされる。濃度消光を抑制するためには高分子鎖を隔離する必要があり、高効率薄膜発光と刺激応答性はトレードオフの関係にある。そこで、歪みを持つホウ素錯体を π 共役系高分子化することで、ホウ素錯体の固体発光性に由来する高効率薄膜発光と溶媒蒸気曝露による発光クロミズムの両立を実現した(Figure 2B)^{4,5)}。

3. スズ縮環による超原子価 π 共役系の配位応答性の発見

スズ縮環により構築された超原子価 π 共役系は、硬い共役系に由来する優れた発光性を示す。一方で、配位性溶媒蒸気の着脱によって、5~7 のスズの配位数を可逆的に変化させ、同時に光学物性が大きく変化することを発見した⁶⁻⁹⁾。この変化は高分子薄膜においても有効であり、配位性溶媒蒸気に応答して可逆的なクロミズムを示す薄膜材料を創出することができた(Figure 2C)¹⁰⁾。関連技術は金属酸化物の表面状態を検査する手法として、社会実装に至っている。

4. 重元素縮環による超原子価 π 共役系の多様な物性の開拓

スズに加え、他の重元素縮環による超原子価 π 共役系を構築することで、構造多様性、反応性、酸化数変化といった各元素に特有の方法で π 共役系に柔軟さを付与し、多様な光学物性の導出を実証した。例えば、3 価のビスマス縮環では、広範な配位空間による高分子の官能基認識を達成した(Figure 2D)¹¹⁾。アンチモン縮環では、アンチモンが 3 価と 5 価を安定に形成することを利用し、酸化剤との混合による吸収波長の短波長化・長波長化といったメカノクロミズムの方向性を制御することに成功した¹²⁾。

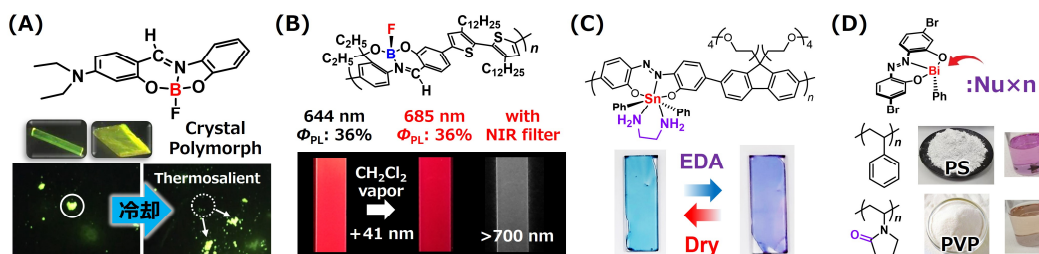


Figure 2. Illustration of the research outlines.

1) Gon, M.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *Chem. Rec.* **2021**, 21, 1358. 2) Gon, M.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 6546. 3) Ohtani, S.; Gon, M.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 11827. 4) Ohtani, S.; Yamada, N.; Gon, M.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *Polym. Chem.* **2021**, 12, 2752. 5) Kanjo, M.; Gon, M.; Tanaka, K. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2023**, 15, 31927. 6) Gon, M.; Tanaka, K. *Eur. J. Org. Chem.* **2024**, 27, e202400738. 7) Gon, M.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 7561. 8) Gon, M.; Morisaki, Y.; Tanimura, K.; Tanaka, K. *Dalton Trans.* **2024**, 53, 11858. 9) Tanimura, K.; Tanaka, K.; Gon, M.; Tanaka, K. *Chem. Sci.* **2024**, 15, 17950. 10) Gon, M.; Morisaki, Y.; Tanimura, K.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *Mater. Chem. Front.* **2023**, 7, 1345. 11) Tanimura, K.; Gon, M.; Tanaka, K. *Inorg. Chem.* **2023**, 62, 4590. 12) Tanimura, K.; Gon, M.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *Adv. Funct. Mater.* **2025**, Early View. (DOI:10.1002/adfm.202418600)