

平成 30 年 5 月 6 日現在

機関番号：14301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2016～2017

課題番号：16H06888

研究課題名(和文)縮環型アゾベンゼンホウ素錯体を基軸とする高分子材料の開発

研究課題名(英文)Development of Polymer Materials Based on Fused Azobenzene-Boron Complexes

研究代表者

権 正行 (Gon, Masayuki)

京都大学・工学研究科・助教

研究者番号：90776618

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：縮環型アゾベンゼンホウ素錯体を新たに合成し、窒素-窒素二重結合を主鎖に含む共役系高分子が近赤外領域における高効率発光を示すことを明らかにした。加えて、縮環型アゾベンゼンホウ素錯体は非常に強い電子受容体として働き、この性質が窒素-窒素二重結合およびホウ素配位に由来することを明らかにした。電子供与性の共役ユニットと共重合体を形成することで強力なドナー・アクセプター高分子として機能するとともに、高分子化による共役系の拡張が高効率な近赤外発光へと結びつくことが分かった。得られた高分子は良好な成膜性を有し、薄膜状態においても近赤外発光特性を示すことが分かり、発光性高分子デバイスへの応用も期待できる。

研究成果の概要(英文)：The fused azobenzene-boron complexes (BAzs) were prepared, and highly efficient near-infrared (NIR) emission was observed from the nitrogen-nitrogen double bond (N=N) containing conjugated copolymer. From the optical measurements, it was found that BAz worked as a strong electron-acceptor originating from intrinsic electron deficiency of the N=N double bond and the boron-nitrogen (B-N) coordination. The simple donor-acceptor (D-A) type copolymer with bithiophene and BAz exhibited intense photoluminescence in the NIR region both in the dilute solution and in the film. We expected that the properties lead to an application to emissive polymer devices.

研究分野：高分子化学

キーワード：ホウ素 アゾベンゼン 縮環構造 柔軟性 電子受容性 凝集誘起型発光 共重合 近赤外発光

1. 研究開始当初の背景

ヘテロ元素を主鎖に含む高分子は炭素原子とは異なる機能性を付与できるとして高い注目を集めている。例えば、アゾベンゼンは光でシストランス異性化が起こるため、高分子中に導入することで光応答性高分子材料として応用されている。一方、アゾベンゼンを π 共役系高分子に組み込み、窒素-窒素二重結合(N=N結合)に由来する特性を評価した研究はほとんどなく、その機能性は未知である。川島らはアゾベンゼンをホウ素錯体にて固定化することで光異性化を抑制し、緑色の発光特性を示すということを示した(Kawashima, T. *et al. Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 5026)。また、B-N結合を形成することで最低空軌道(LUMO)準位を低下させる効果が報告されており、電子輸送特性に効果的である(Yamaguchi, S. *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3170.)。このようにヘテロ元素を含む π 共役系は工夫次第でまだまだ新たな機能性を開拓できる。

アゾベンゼンの光異性化を抑制し、かつヘテロ元素を主鎖に有する機能性汎用モノマーとして利用するため、構造および合成が簡便な縮環型アゾベンゼンホウ素錯体の開発を行った。キレート試薬として用いられる2,2'-ジヒドロキシアゾベンゼンを出発原料として用いたところ、六員環と五員環を同時に含む縮環型ホウ素錯体が合成可能であることが分かった(図1)。この縮環型アゾベンゼンホウ素錯体は単純で完全な縮環構造をとりながらも凝集状態で赤色の発光性を示し、希薄溶液状態では消光するという凝集誘起型発光(AIE)特性を有することが分かった(図2)。川島らによるアゾベンゼンホウ素錯体類縁体が希薄溶液中で緑色や橙色の発光を示す(図3)ことと比較すると、同じアゾベンゼンホウ素錯体でも全く異なる性質を示している。さらに、量子計算によって非常に低いLUMO準位(約-3.3 eV)を持つことが分かった。このLUMO準位は汎用的に電子受容性分子として応用されているベンゾチアジアゾール(量子計算値:約-2.6 eV)よりも低く、電子受容性モノマーとしての応用が期待される。このような研究背景により、ヘテロ元素が機能性高分子材料化学にもたらす可能性を広げるために本研究を考案した。

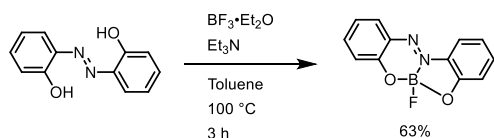


図1. 縮環型アゾベンゼンホウ素錯体の合成法



図2. 縮環型アゾベンゼンホウ素錯体と X 線単結晶構造 (上)、および AIE 特性 (下)

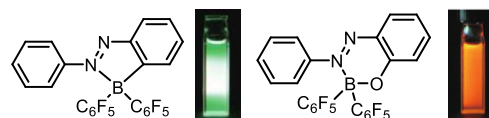


図3. 川島らによるアゾベンゼンホウ素錯体

2. 研究の目的

本研究では縮環型アゾベンゼンホウ素錯体を基軸に高分子化を行うことで、ヘテロ元素を主鎖に有する π 共役系高分子の機能開拓を目的とする。申請者は最近、六員環と五員環を同時に含む縮環型アゾベンゼンホウ素錯体を開発した。この分子は凝集状態で強く発光する AIE 特性を示すのに加え、極めて強い電子受容性を示すという特異な特性が明らかになった。本研究ではこれらの物性の起源を明らかにするとともに、ヘテロ元素を主鎖に含む高機能性高分子の骨格として利用することを目指す。本研究成果は、構造が単一化および複雑化している高分子材料化学分野に、新たな角度から高発光性および高い電子輸送性といった機能性材料の分子設計を提案することにつながる。

3. 研究の方法

新奇縮環型アゾベンゼンホウ素錯体の特性解明および機能性汎用モノマーとしての応用、高分子主鎖におけるヘテロ元素の効果、縮環構造の影響について調査を行う。初年度は、六員環と五員環を同時に含む新奇縮環型アゾベンゼンホウ素錯体の特性解明に加え、モノマーおよび高分子合成法の確立・物性評価を行う。得られた高分子に対して N=N 結合およびホウ素元素がもたらす効果を調査する。次年度は、実際に素子を作成し、キャリア移動度を測定することで、電界発光素子や有機薄膜太陽電池といった応用材料への可能性を検討し、ヘテロ元素が材料特性にもたらす特徴を明らかにする。

<縮環型アゾベンゼンホウ素錯体の特性解明>

基本骨格としての縮環型アゾベンゼンホウ素錯体の特性を解明する。今回用いるアゾベンゼンホウ素錯体の AIE 特性の起源についてホウ素周りの結合の伸縮振動または窒素上の孤立電子対に由来する $n-\pi^*$ 遷移が関係

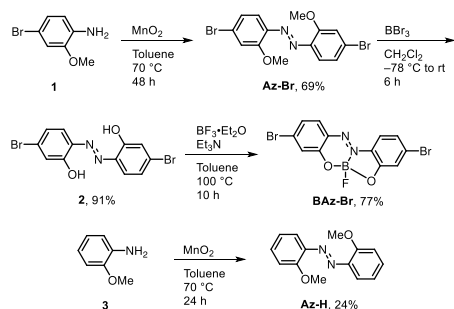
していると予測している。これらの機構の解明のため、量子計算を用いることで、励起状態における結合距離の変化および分子軌道のエネルギー準位を求め、発現機構を解明する。B-N結合に由来すると思われる低いLUMO準位についてはサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定から LUMO 準位および最高被占軌道 (HOMO) 準位を算出することで検証し、量子計算によりその遷移の由来を明確にする。得られた情報を基に機能化に必要な部分を抜き出し、さらなる分子設計に反映させる。

＜モノマーおよび高分子合成法の確立・物性評価＞

高分子化を指向したモノマーを合成するため、 π 共役系の拡張に有効なアゾベンゼンのパラ位に臭素原子を導入した化合物の合成を行う。縮環型アゾベンゼンホウ素錯体の電子受容性や高分子化により発現する特性は電子供与性の汎用モノマーであるフルオレンやピチオフェンとの共重合体を作成することで明確にすることができる。具体的には紫外-可視-近赤外吸収・発光スペクトル測定、CV測定を用い、電荷移動の有無や強さを検証、また希薄溶液中および薄膜中の発光性を測定することでAIE性を検証する。また、高分子 π 共役系に組み込んだN=N結合の特徴や水素結合による平面固定化の影響、ホウ素元素の影響によるN=N結合の特性変化についてそれぞれ分離し検討する必要があるため、ホウ素で縮環しないアゾベンゼン誘導体をモノマーとして用いることでそれぞれの状態の高分子を個別に合成し物性を比較する。

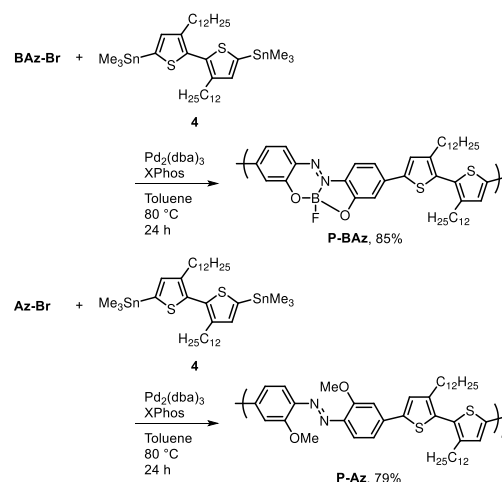
4. 研究成果

式1に従い、縮環型アゾベンゼンホウ素錯体をモノマーとして用いるため、臭素の導入を行った。市販品である4-Bromo-2-methoxyaniline **1**を出発物質として用い、 MnO_2 を利用した酸化カップリング反応によりアゾベンゼン骨格を形成後(Az-Br)、 BBr_3 により脱メチル化することで、臭素化されたキレート剤である化合物**2**を得た。その後、ホウ素錯体化を行い、BAz-Brを良好な収率で得ることに成功した(Total収率48%)。また、比較のため無置換型のアゾベンゼン誘導体であるAz-Hの合成も行った。



式1. BAz-Br および Az-H の合成方法

さらに、BAz-Brをモノマーとして用いた高分子合成をStilleカップリング重合により行った(式2)。BAz-BrはB-N結合に由来する強いアクセプター性を有すると考えられるため、モノマーとしてドナー性であるピチオフェン骨格を選択し、ドナー・アクセプター高分子の形成を行った。また、モデル化合物として、縮環構造を持たないアゾベンゼン骨格を有する高分子の合成も同様に行った。反応時間を24時間とし、クロロホルムによる分液抽出を行い、濃縮後、MeOH中で再沈殿操作を行うことで、高分子量体の共重合体P-BAz(収率85%)およびP-Az(収率79%)をそれぞれ同等の分子量(P-BAz, $M_n = 21,400$, $M_w = 55,600$, $M_w/M_n = 2.54$; P-Az, $M_n = 20,900$, $M_w = 52,100$, $M_w/M_n = 2.50$)で得ることに成功した。



式2. 共重合体の合成方法

縮環型アゾベンゼンホウ素錯体の光学特性を評価するため、Az-H, BAz-H, P-Az, P-BAzに対して紫外・可視吸収スペクトル、および発光スペクトル測定をそれぞれ行った。トルエン希薄溶液中(1.0×10^{-5} M、高分子の場合は繰り返し単位あたりの分子量で換算)で測定を行った結果、アゾベンゼン誘導体であるAz-Hにおいては、372 nm付近に $\pi-\pi^*$ 遷移に由来する強い吸収帯を、460 nm付近に $n-\pi^*$ 遷移に由来する弱い吸収帯をそれぞれ観測した。一方で、ホウ素錯体化を行ったBAz-Hにおいては、長波長領域に強い吸収帯が観測された(図4)。これは、川島らによる先行研究と同様、アゾベンゼンにホウ素を配位させることで、 $\pi-\pi^*$ 遷移がHOMO-LUMO遷移となり、許容化したためであると考えられる。また、高分子化を行うことで、明確な長波長シフト化を観測した。これは高分子化に伴い共役長が拡張されたことを示しており、また縮環型アゾベンゼンホウ素錯体を骨格に有する高分子P-BAzにおいては、B-N結合の形成によりLUMO準位が低下し、ピチオフェンとの強いドナー・アクセプター構造が形成されたことも一因と考えられる。

発光スペクトルにおいては、アゾベンゼン誘導体である **Az-H** およびその共重合体 **P-Az** では全く発光性を示さないことが分かった (図5)。これはアゾベンゼン骨格の非発光性に由来する。加えて、ホウ素で縮環した **BAz-H** においても希薄溶液条件下で発光性を示さないということが分かった。これは従来のアゾベンゼンホウ素錯体とは異なる挙動である。一方で、**P-BAz** は吸収極大波長が 632 nm、発光波長が 751 nm と近赤外発光特性を有することがわかった。また、その絶対発光量子収率 (Φ_{PL}) はトルエン中において 25% に達し、有機分子としては非常に珍しい高効率近赤外発光体であることが分かった。さらには、得られた高分子は良好な成膜性を有し、特に **P-BAz** においては、クロロホルム溶液 (1.0 mg / 300 μ L) からスピコート法 (1000 rpm) により石英基板上に調製した薄膜においても良好な近赤外発光特性を発現することが分かった (発光波長 821 nm、 Φ_{PL} = 3.8%)。

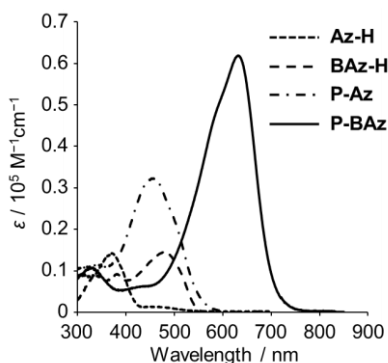


図4. 紫外・可視吸収スペクトル

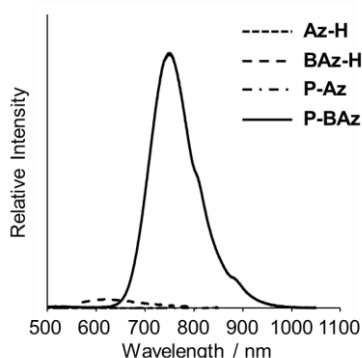
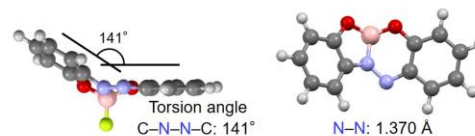


図5. 発光スペクトル

AIE 特性の起源を予測するため、**BAz-H** に対して、基底状態および励起状態における構造最適化を密度汎関数法により行った。その結果、基底状態ではアゾベンゼン骨格の C-N-N-C の二面角が 165° で、比較的平面的な構造を取るのに対し、励起状態では対応する二面角が 141° と、折れ曲がった構造を取ることが予測された (図6)。これは、励起状態において N=N 結合が約 0.1 Å 伸長し、その歪みを解消するために分子が屈曲する

のだと考えられる。つまり、この縮環型アゾベンゼンホウ素錯体は、分子全体が縮環した構造でありながら動き得る構造であるということが分かり、この動きの過程が励起エネルギーの損失、すなわち消光過程につながっているのではないかと考えられる。

◆ **Excited state** (Optimized with TD-B3LYP/6-311+G(d,p))



◆ **Ground state** (Optimized with B3LYP/6-311G(d,p))

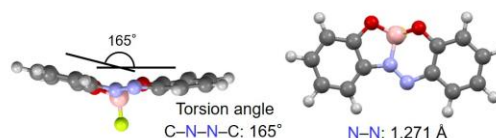


図6. 基底状態と励起状態における屈曲性

以上、近赤外発光特性やAIE特性をはじめとした縮環型アゾベンゼンホウ素錯体の特性が数多く明らかとなった。このように機能性モノマーを設計し、高分子化へと展開することで、新たな特性を持つ高分子材料の合成が可能になると強く期待している。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計1件)

1. A Highly Efficient Near-Infrared-Emissive Copolymer with a N=N Double-Bond π -Conjugated System Based on a Fused Azobenzene-Boron Complex
Gon, M.; Tanaka, K.; Chujo, Y.
Angew. Chem. Int. Ed. 2018, 57, in press. (DOI:10.1002/anie.201803013)

[学会発表] (計5件)

<国内学会>

1. 2016年9月14日
縮環型アゾベンゼンホウ素錯体の合成と高分子材料への展開
権 正行、田中一生、中條善樹 第65回高分子討論会 神奈川
2. 2016年11月17日
縮環型アゾベンゼンホウ素錯体の合成と高分子材料への応用
権 正行、田中一生、中條善樹 第35回無機高分子研究討論会 東京
3. 2017年3月19日
Synthesis and Properties of Fused Azobenzene-Boron Complexes
権 正行、田中一生、中條善樹 日本化学会第97春季年会 神奈川
4. 2017年5月29日
縮環型アゾベンゼンホウ素錯体の合成と評価

権 正行、田中一生、中條善樹 第 66
回高分子学会年次大会 千葉

<国際学会>

1. 2016 年 12 月 16 日

Synthesis and Evaluation of Fused
Azobenzene-Boron Complexes and
Application to Polymer Materials

Masayuki Gon, Tanaka Kazuo, Chujo
Yoshiki the 11th SPSJ International
Polymer Conference (IPC2016)
Fukuoka

6. 研究組織

(1) 研究代表者

権 正行 (GON MASAYUKI)

京都大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：90776618