

令和 2 年 4 月 18 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K14275

研究課題名(和文)縮環型アゾベンゼン錯体を基盤とした 共役系高分子の創出

研究課題名(英文)Development of Conjugated Polymers Based on Fused Azobenzene 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) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：多彩な元素配位による縮環型アゾベンゼン錯体を合成および高分子化し、共役主鎖骨格としての窒素-窒素二重(N=N)結合の役割を明確にしつつ新奇機能開拓を行った。その結果、縮環型アゾベンゼン錯体は配位元素や錯体構造に応じてその光学特性を大きく変化させることが分かり、共役系高分子化による錯体の安定化、高効率近赤外発光、高いキャリア輸送能、N=N結合を介した大きな有効共役長を示すことができた。本研究を通して、N=N結合を含む高性能共役系高分子材料を言う新たな分野を開拓することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

N=N結合を含むアゾベンゼン骨格が高性能共役系高分子材料の基本骨格として利用可能であることが分かった。共役系におけるN=N結合の役割を明確にしたという点において学術的意義が大きいだけでなく、アゾベンゼンという色素として汎用的に用いられてきた素材が新しく電子材料として生まれ変わる可能性を示した点において社会的意義が大きい。加えて、多彩な元素を配位させることで物性が自在に変換可能であり、錯体化学と共役系高分子化学の融合に成功した点においても学術や応用範囲が広がり、大きな意義があると言える。

研究成果の概要(英文)：We synthesized -conjugated polymers based on fused azobenzene complexes with various element coordinations and unveiled novel functions of nitrogen-nitrogen (N=N) double bonds in the -conjugated systems. As a result, it was disclosed that the fused azobenzene complexes changed their optical and electronic properties in accordance with the type of elements and their coordination geometries. The -conjugated polymers showed high coordination stability, highly-efficient near-infrared emission, high carrier mobility and long effective conjugation length via N=N double bonds. Though the series of this research project, we pioneered the new field of polymer material chemistry based on high-performance -conjugated polymers including N=N double bonds.

研究分野：高分子化学

キーワード：高分子合成 高分子材料 共役系高分子 光物性 ヘテロ元素

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

$\pi$  共役系有機材料は高い光吸収・発光特性を有することから有機薄膜太陽電池や有機電界発光 (EL) 材料へと応用がなされ、現在も高設計性・低コスト・軽量・高成形性をキーワードに研究開発が盛んに行われている。有機材料は炭素元素を中心に形成されるが、ヘテロ元素を導入することにより元素由来の多彩な機能性を付与することができる。中でも、ヘテロ元素-ヘテロ元素二重結合を有する  $\pi$  共役系有機材料はヘテロ元素の特徴を大きく反映した物性が期待できるが、一般的に反応性が高く不安定であり、機能性は未開拓な部分が多い。アゾベンゼンは安定なヘテロ元素-ヘテロ元素二重結合を有する珍しい化合物であるが、N=N 結合は光異性化を起こすため、 $\pi$  共役系骨格として用いられることはほとんどない (図1)。また、アゾベンゼンは光異性化のため発光特性を示さないことが一般的に知られている。近年、窒素原子に他元素を配位させることで光異性化を抑制しつつ電子状態を変化させることで高発光性が発現することが報告された (図2左、Kawashima, T. et al. *Chem. Commn.* **2007**, 559)。また、申請者も新たに縮環型アゾベンゼンホウ素錯体を開発し、希薄溶液状態では消光し、凝集状態で発光する特異な固体発光特性を最近見出した (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 6546)。以上の背景により、光学特性を中心とした N=N 結合を含む機能性分子の開拓には大きな可能性があると考え、本テーマを着想した。

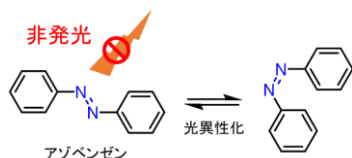


図1. 光異性化と光学特性

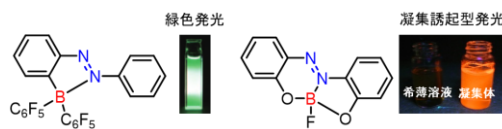


図2. 川島らによる発光性アゾベンゼンホウ素錯体(左)と申請者による縮環型アゾベンゼンホウ素錯体の構造(右)

### 2. 研究の目的

本研究では多彩な元素配位による縮環型アゾベンゼン錯体を合成および高分子化し、 $\pi$  共役主鎖骨格としての窒素-窒素二重 (N=N) 結合の役割を明確にしつつ新奇機能開拓を行う。ヘテロ元素-ヘテロ元素二重結合を有する分子骨格は炭素元素とは異なる物性が期待できるが、反応性の高さから多くの機能性が未開拓である。アゾベンゼンは安定な N=N 結合を有するが、光異性化のため  $\pi$  共役系形成に関する研究、特に発光材料としての利用は多くはない。申請者は最近、ヘテロ元素によりアゾベンゼン分子全体を固定すると、凝集状態で強く発光する凝集誘起型発光特性 (AIE 特性) や高効率近赤外発光など、稀有な発光特性を示すことを見出した (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 6546、図2右)。また、縮環型アゾベンゼン錯体は配位元素や錯体構造に応じてその光学特性を大きく変化させることを示唆する結果を得た。本研究ではこれらの物性の起源を明確にしつつ、低分子化学から高分子化学を包括したヘテロ元素-ヘテロ元素二重結合を主鎖に含む新奇機能性高分子化学の可能性を追求する。

### 3. 研究の方法

以下の目標に従い研究を進めた。

- ・新奇縮環型アゾベンゼン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 N=N 結合の効果、配位構造が電子物性に与える影響の解明
- ・キャリア移動度測定による EL 素子や有機薄膜太陽電池への応用可能性の検討
- ・さらなる分子設計への反映と、N=N 結合が  $\pi$  共役系にもたらす役割の理解

#### <縮環型アゾベンゼン錯体の特性解明>

N=N 結合が共役系に及ぼす影響を明らかにすること、およびヘテロ元素による発光特性の違いを調べるため、まず基本骨格としての縮環型アゾベンゼン錯体の特性を解明する。現状においてホウ素錯体が AIE 性を示し、スズ錯体が ACQ 性を示すという実験事実が得られている。これらの現象の起源が基底状態および励起状態の構造の違いにあり、光励起による N=N 結合の伸長が駆動力ではないかと考えられる。この仮説は予備検討の計算化学によって屈曲性が示されたことでも支持されている。以上のことから、屈曲性との関連性について実験的な証明を行うため、運動性を制御することで光学特性の変化を観測する。また、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 HOMO 準位を実験的に算出する。加えて、誘導体合成での分子軌道の準位の変化を観測し、量子計算の結果と関連付けながら、電子物性制御の指針を得るとともに、モノマー設計の指針とする。

#### <モノマーおよび高分子合成法の確立・物性評価>

N=N 結合が共役系に関与する効果を検証するために、モノマー合成・オリゴマー合成・高分子の共重合体および単重合体の合成手法を確立し、物性評価を行う。N=N 結合の寄与を明確にするために、重合度の増加に伴う段階的な吸収スペクトルの長波長シフト化を調べる。これにより

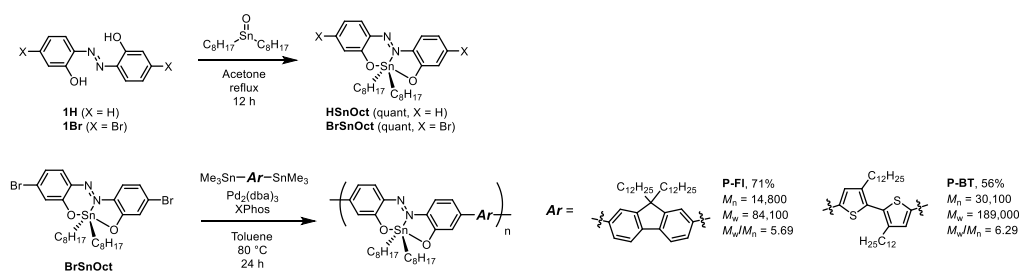
基底状態における有効共役長を算出することができ、N=N 結合を介した電子の非局在化の程度が見積もられ、光異性化とは異なる N=N 結合の電子的物性を明らかにすることができる。さらに、オリゴマーや共重合体、単独重合体の種類を増やし、配位構造の異なるホウ素錯体とスズ錯体それぞれの高分子量体の物性を比較することで、高効率近赤外発光性の原因を探索。

続いて、バルク材料における構造と機能発現の関係性を明確にするため、キャリア移動度の測定を行う。また、配位元素の影響を確認するため、ホウ素 (B)、スズ (Sn)、ゲルマニウム (Ge) について検討を行う。

#### 4. 研究成果

##### <縮環型アゾベンゼンスズ錯体に関する研究>

式 1 に従い、アゾベンゼン三座配位子 (1) と酸化ジオクチルスズ(IV)を反応させることで量的に目的のアゾベンゼンスズ錯体 **HSnOct**, **BrSnOct** をそれぞれ合成することができた。また、**BrSnOct** をモノマーに用い、フルオレンおよびピチオフェンとの共重合体をそれぞれ右田・小杉・Stille クロスカップリング重合により合成した。その結果、高分子量体の **P-FI** (収率 71%) および **P-BT** (収率 56%) をそれぞれ得ることができた。



式 1. 縮環型アゾベンゼンスズ錯体の合成と高分子化

合成により得られたアゾベンゼンスズ錯体 **HSnOct**, **BrSnOct** について紫外・可視吸収スペクトル測定および発光スペクトル測定をそれぞれ行った。測定はクロロホルム希薄溶液中 ( $1.0 \times 10^{-5}$  M) にて行った。結果を図 3 および表 1 に、写真を図 4 に示す。**HSnOct**, **BrSnOct** は赤紫色の溶液であり、その極大吸収波長はそれぞれ、550 nm および 554 nm であった。また、アゾベンゼンに特徴的な長波長領域における弱い吸収帯 ( $n-\pi^*$  遷移) が消失し、代わりに強い吸収帯が発現することが分かった。密度汎関数法 (DFT) を用いた理論計算の結果から、アゾベンゼンの非結合性軌道がスズ錯体化により安定化され、 $\pi-\pi^*$  が HOMO-LUMO 遷移に帰属されることが示唆された (図 5)。この現象はアゾベンゼンに元素が配位した場合に観測されることが報告されており、これにより長波長領域に強い吸収帯 ( $\pi-\pi^*$  遷移) が発現したのだと考えられる。加えて、計算結果から HOMO エネルギー準位が大きく上昇していることも示唆された。超原子価の説明として用いられる三中心四電子結合ではアピカル位の元素の電子密度が上昇することが分かっており、アゾベンゼンスズ錯体においては、アピカル位の酸素原子の電子供与性が增强されることで HOMO エネルギー準位の増加につながったのだと考えられる。また、極大発光波長は **HSnOct**, **BrSnOct** でそれぞれ 658 nm および 642 nm、絶対発光量子収率はそれぞれ 4.7% および 19.2% であった。これは赤色領域において良好な発光性を示していると言え、加えて、臭素化により効率が上昇するという興味深い結果を得た。通常、臭素化は重原子効果による発光効率の低下を招くが、本錯体においては臭素の非共有電子による共役効果により共役の拡張が起こり、発光性が増したのだと考えられる。続けて、共重合体である **P-FI**, **P-BT** について同様の測定を行った。その結果、吸収および発光波長ともに大きく長波長シフト化し、特にその発光波長は近赤外領域に到達することが分かった。さらに発光効率も 690 nm で 32.2%、724 nm で 20.8% であり、非常に高効率であることが分かった。これは、窒素-窒素二重結合を介して共役系が有効に拡張したことを示し、新たな近赤外発光性高分子の設計手法として有用であると言える。

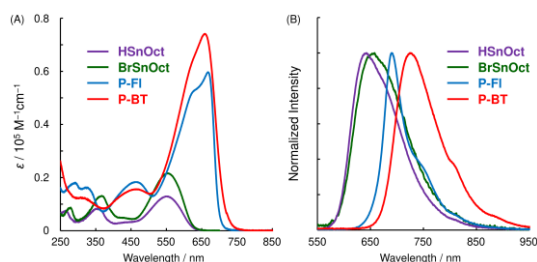


図 3. 光学測定の結果: (A) 紫外・可視吸収スペクトル、(B) 発光スペクトル

表 1. 光学測定の結果

	$\lambda_{\text{abs}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{PL}} / \text{nm}$	$\Phi_{\text{PL}} / \%$
<b>HSnOct</b>	550	658	4.7
<b>BrSnOct</b>	554	642	19.2
<b>P-FI</b>	668	690	32.2
<b>P-BT</b>	659	724	20.8

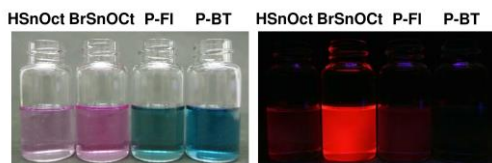


図4. 化合物の写真 (左: 蛍光灯下、右: 紫外光下 (365 nm))

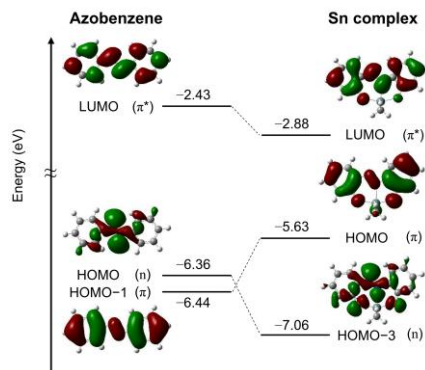


図5. 分子軌道のエネルギー準位図

### <縮環型アゾベンゼンゲルマニウム錯体に関する研究>

式2に従い、アゾベンゼン三座配位子 (1) とジクロロジイソプロピルゲルマニウムを反応させることで縮環型アゾベンゼンゲルマニウム錯体を合成した。単結晶 X 線構造解析を行い、縮環型アゾベンゼンゲルマニウム錯体は三方両錐形五配位構造を有していることを確認した (図6)。さらに、**iPrGe-Br** をビチオフェンモノマーと右田-小杉-Stille クロスカップリング反応によって共重合することにより、共役系高分子 **P-iPrGe-BT** を合成した。

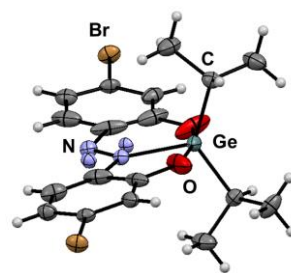
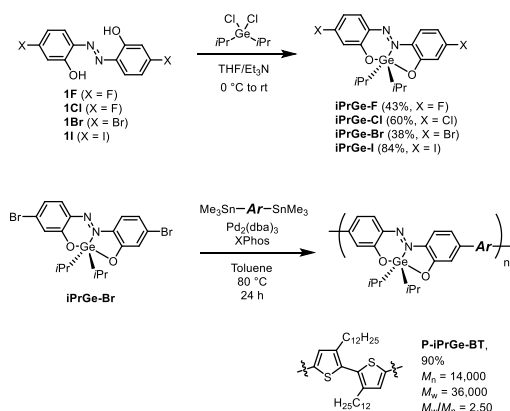


図6. 縮環型アゾベンゼンゲルマニウム錯体 (**iPrGe-Br**) の単結晶構造

### 式2. 縮環型アゾベンゼンゲルマニウム錯体の合成と高分子化

得られた化合物の光学測定の結果を表2に示す。測定はクロロホルム希薄溶液中 ( $1.0 \times 10^{-5}$  M) にて行った。いずれの錯体も近赤外領域での発光を観察でき、スズ錯体よりも約 50 nm 長波長領域での発光を示した。この長波長領域での吸収・発光の原因を考察するために、量子化学計算およびサイクリックボルタンメトリーを用いて HOMO と LUMO を算出した。その結果、スズ錯体と比べ、ゲルマニウムが配位することで LUMO エネルギー準位が低下することが分かった。これは、スズ-窒素結合に比べ、ゲルマニウム-窒素結合が短いこと、およびゲルマニウムの電気陰性度が大きいことに起因すると考えられる。縮環型アゾベンゼンゲルマニウム錯体の絶対蛍光量子収率はスズ錯体よりも低く、ゲルマニウム周りの分子運動が原因ではないかと推察している。

加えて、共重合体である **P-iPrGe-BT** では、吸収・発光波長ともにモノマーに比べ大きく長波長シフトし、さらには、絶対発光量子収率が大きく向上することが分かった。これは、共重合化によりビチオフェンとのドナー・アクセプター系を形成したこと、および共役の拡張により分子運動が抑制されたことが原因と考えられる。さらに、モノマーは空気中の水分を含む求核試薬に対して不安定であったが、高分子化することにより安定性が大きく改善した。これにより、共役系高分子化が錯体を用いた安定な近赤外発光色素を得る有効な手段であることが示された。

表2. 光学測定の結果

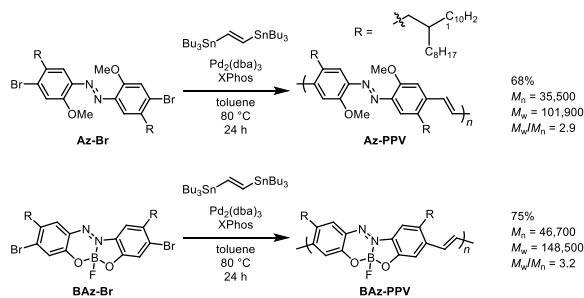
	$\lambda_{\text{abs}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{PL}} / \text{nm}$	$\Phi_{\text{PL}} / \%$
<b>iPrGe-F</b>	560	690	4
<b>iPrGe-Cl</b>	583	706	4
<b>iPrGe-Br</b>	587	712	4
<b>iPrGe-I</b>	597	720	3
<b>P-iPrGe-BT</b>	693	770	10

### <縮環型アゾベンゼンホウ素錯体の共役長拡張効果とキャリア輸送性の評価>

式3に従い、分岐アルキル鎖を導入し溶解性を大幅に向上させた **Az-Br** 及び **BAz-Br** を合成し、これをモノマーとしてビニレンモノマーと右田・小杉・Stille カップリング重合することに



より、高分子 **Az-PPV** および **BAz-PPV** を合成した。



式 3. ビニレンモノマーとの共重合体の合成

トルエン希薄溶液中 ( $1.0 \times 10^{-5}$  M) における吸収スペクトル測定の結果から、ホウ素の導入によって吸収は大きく長波長シフトし、BAz-PPV は極大吸収波長 702 nm の近赤外吸収を示すことが明らかとなった (図 7)。加えて、HPLC 分取により共役長の分子量依存性を調査したところ、有効共役長は約  $n = 50$  と算出され、窒素-窒素二重結合を介した拡張が効率よく起こっていることが分かった。サイクリックボルタンメトリー測定の結果から、ホウ素の導入によって大きく LUMO エネルギー準位が低下したことが示唆された。DFT 計算の結果から、BAz-PPV は高分子鎖全体に共役が広がっており、PPV でみられる典型的な電子軌道を持つことが示唆された (図 8)。ホウ素の導入は、共役の拡張を妨げることなく LUMO エネルギー準位を低下させることができるため、バンドギャップが大幅に狭まったと考えられる。また、トルエン希薄溶液中 ( $1.0 \times 10^{-5}$  M) における発光スペクトル測定から、BAz-PPV は 760 nm で近赤外発光を示すことも明らかとなった。この発光はモノマーや Az-PPV では見られなかったことから、ホウ素の導入と高分子化の両方が、発光性の付与に寄与していると考えられる。このように PPV 骨格に窒素-窒素二重結合を導入することで配位構造を可能にし、さらにホウ素の配位によって近赤外領域における吸収・発光性の付与に成功した。配位を用いた PPV 類縁体は、従来の PPV には付与できなかった特性を付与できる可能性があり、新たな PPV の分子設計指針として有用であると言える。

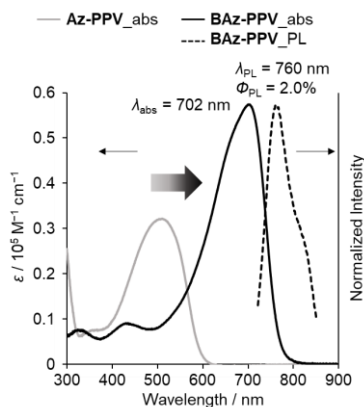


図 7. 光学測定の結果

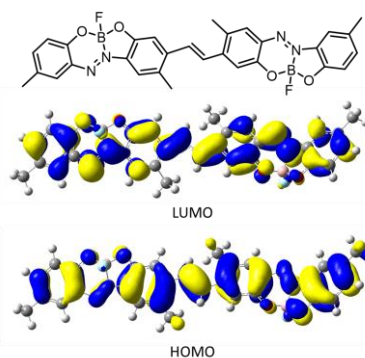


図 8. BAz-PPV の分子軌道

続いて、Az-PPV および BAz-PPV のキャリア輸送能を Time-of-Flight 法を用いて測定した。その結果、いずれのポリマーも  $10^{-2} \sim 10^{-3}$   $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  オーダーの移動度を示し、電子とホールで大きな移動度の差はなかった。これは、窒素-窒素二重結合を主鎖に持つ共役系高分子でキャリア輸送能を調べた研究は非常に珍しく、その値は報告されている PPV 誘導体と比較しても 10 倍から 100 倍程度大きいものであった。すなわち、窒素-窒素二重結合を利用した共役系高分子は光吸収材料・発光材料・電荷輸送材料など多様な電子材料へ応用可能な骨格であることを本研究により明らかにすることができた。

#### < 結言 >

以上、窒素-窒素二重結合を含む共役系構築を中心として、配位元素の選択および共役長拡張の有効性を示すことができた。アゾベンゼン骨格と配位元素を組み合わせることで、従来の有機材料では達成困難であった物性が容易に実現可能であることが次々に明らかとなり、高分子化という手法が錯体化学といかに相性が良いかを明らかにした。今後も典型元素錯体の特徴を利用した高分子化学により、新材料を生み出す研究を展開していく予定である。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Gon Masayuki, Wakabayashi Junko, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki	4. 巻 14
2. 論文標題 Unique Substitution Effect at 5,5 Positions of Fused Azobenzene?Boron Complexes with a N=N Conjugated System	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry An Asian Journal	6. 最初と最後の頁 1837 ~ 1843
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.201801659	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ohtani Shunsuke, Gon Masayuki, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki	4. 巻 52
2. 論文標題 Construction of the Luminescent Donor?Acceptor Conjugated Systems Based on Boron-Fused Azomethine Acceptor	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 3387 ~ 3393
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.9b00259	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 権正行・田中一生・中條善樹
2. 発表標題 縮環型アゾベンゼンスズ錯体を主鎖に有する共役系高分子の合成と評価
3. 学会等名 第67回高分子学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Masayuki GON, Kazuo Tanaka, Yoshiki Chujo
2. 発表標題 Novel -Conjugated Materials Based on Boron-Fused Azo Complexes
3. 学会等名 The 10th US-Japan Organic-Inorganic Hybrid Materials Workshop (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 権正行・田中一生・中條善樹
2. 発表標題 近赤外発光特性を有する縮環型アゾベンゼンスズ錯体の合成と物性評価
3. 学会等名 第29回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 権正行・田中一生・中條善樹
2. 発表標題 窒素-窒素二重結合を用いた共役系の構築と近赤外発光材料への展開
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Masayuki GON, Kazuo Tanaka, Yoshiki Chuj
2. 発表標題 Highly Efficient Near-Infrared-Emissive Conjugated Copolymers Based on a Nitrogen-Nitrogen Double Bond
3. 学会等名 The 12th SPSJ International Polymer Conference (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Masayuki GON, Kazuo Tanaka, Yoshiki Chujo
2. 発表標題 Synthesis and Evaluation of Fused Azo-Bisboron Complexes
3. 学会等名 日本化学会 第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masayuki Gon, Kazuo Tanaka, Yoshiki Chujo
2. 発表標題 Near-Infrared-Emissive Conjugated Polymers Based on Fused Azobenzene Complexes
3. 学会等名 14th International Symposium on Functional -Electron Systems (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----