

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 26 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2010～2014

課題番号：22685005

研究課題名(和文)含窒素二重結合化学種の徹底活用による機能性材料の開発

研究課題名(英文)Development of functional materials by utilization of nitrogen-containing double-bond compounds

研究代表者

狩野 直和 (Kano, Naokazu)

東京大学・理学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：00302810

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,000,000円

研究成果の概要(和文)：研究代表者がこれまでに見出したホウ素との分子内配位結合形成によるアゾベンゼンの蛍光特性の発現という知見をもとに、アゾ化合物やイミン化合物の特性や反応性をフル活用して機能性物質の開発を目的とする研究を行った。その結果、(1)種々の置換基の導入による蛍光性ホウ素置換アゾベンゼンの蛍光量子収率の調節、(2)蛍光発光原理の解明、(3)二つのホウ素置換基を有するアゾベンゼンの合成による多彩な色調での蛍光発光の実現、(4)プロトン・電子・シアン化物イオンによる蛍光挙動のスイッチングとセンサーへの応用、(5)ケイ素置換アゾベンゼンの合成による発光と異性化の両立という基礎化学的に重要な知見を得た。

研究成果の概要(英文)：In this project, some functional compounds were developed based on knowledge of fluorescence emission of azobenzenes and azomethines by formation of intramolecular coordination bond between nitrogen and boron atoms. The results are as follows: (1) tuning of fluorescence intensity by changing a substituent on the azobenzene, (2) elucidation of a principle of the fluorescence emission from the azobenzenes, (3) fluorescence emission in various colors from azobenzenes bearing two boryl groups, (4) switching of the fluorescence emission by using proton, electron and cyanide ion, and its application to chemical sensors, and (5) concomitant photochemical properties of both fluorescence and photoisomerization in disilylazobenzenes. The results are important in fundamental chemistry.

研究分野：典型元素化学

キーワード：ホウ素 窒素 配位結合 アゾベンゼン 蛍光 イミン

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 20世紀における化学の発展に伴い、機能性材料が数多く開発され、人類の生活水準の向上に役立ってきた。従来の新機能創造はフラーレンのような新物質の発見によって飛躍的に発展してきたこともあるが、新物質の発見という運の要素を排除して機能性物質の化学を着実に発展させるためには、既存の官能基に秘められた機能の鉱脈を開拓し、新機能へ結びつけることが重要であると考えられた。

(2) 蛍光性色素は蛍光塗料用途のみならず、照明やディスプレイの用途に向けた有機 EL の発光素子として期待されているが、世界の色素生産量の半分以上を占めるアゾ色素を利用していないため、蛍光性色素として使用されているのは色素全体のわずか数%に過ぎなかった。これはアゾ色素の基本骨格であるアゾベンゼンが光照射によって異性化するため、蛍光を発しないとされてきたからである。実際に、アゾ基が遷移金属と相互作用したもや、会合体を形成したも等が極低温で非常に弱い蛍光を発するアゾベンゼンとして報告されていたものの、蛍光量子収率は非常に低く、アゾベンゼンの蛍光機能は埋もれたままとなっていた。

(3) 研究代表者は、本研究を行う以前から光応答部位かつ配位部位としてアゾベンゼン部位を有する典型元素化合物を利用して、典型元素の配位数を自在に光制御する手法の開発に取り組んできた。その検討過程で、ホウ素部位を有するアゾベンゼンの光異性化率が低いことに着目し、光励起エネルギーが構造変化や発熱とは違う形で使用されていることによって異性化率が低下していると考え、高効率で緑色蛍光を発するアゾベンゼンの開発に成功した。蛍光発光特性発現の原因を解明して分子設計へとフィードバックし、様々な置換基を導入できるように改良を施せば、蛍光量子収率、吸収・発光波長を大きく変化させられると期待された。さらに、アゾ基の多様な反応性やもう一つの窒素の配位能を活用して様々な基質と連結すれば、従来の蛍光性物質ではなし得ない様々な機能が実現できるであろうと期待された。

### 2. 研究の目的

(1) 共役系を持つ単純な蛍光性分子である含窒素二重結合化合物の基礎的性質の解明を行い、その上で特徴的な分子骨格と反応性を徹底的に活用して、蛍光発光と関係する新しい機能性物質を創出することを目的とする。具体的な研究目的を以下の(2)から(5)に示す。

(2) 典型元素と窒素の間の分子内配位結合を利用して、多彩な色調で発光する蛍光性アゾベンゼンを開発する。同様に蛍光性イミンも

合成する。蛍光発光の原理を解明し、発光挙動の制御へと活用する。

(3) プロトン、電子、イオンを利用することで蛍光発光の可逆的な制御を実現し、化学的な蛍光センサーを開発する。

(4) アゾベンゼンの染色能力を活用して、特定の生体内物質に結合するペプチドと連結することで、バイオイメーキングに資する蛍光色素を開発する。

(5) センシング機能を有するとともに蛍光発光特性を示す機能性高分子として、蛍光性アゾベンゼンを主鎖骨格に持つ高分子を開発する。アゾベンゼンのベンゼン環部分の触媒的カップリング反応により、目的の高分子を合成する。

### 3. 研究の方法

(1) 蛍光発光特性を示すアゾベンゼンからなる機能性化合物群の構築のために、分子内窒素-ホウ素配位結合を有する様々なアゾベンゼンを合成する。アゾベンゼン上の置換基の種類、ホウ素置換基の数、ホウ素置換基の代わりに導入する置換基元素の種類を適宜検討する。同様に蛍光性イミンも合成する。色調や発光強度を紫外可視吸収スペクトル、蛍光スペクトル、蛍光量子収率を測定して、置換基の種類と光学特性の関係を明らかにする。

(2) DFT 計算および TD-DFT 計算によって軌道のエネルギー準位および遷移エネルギーを求め、実験で測定した光学的データの結果とあわせて考察することで、蛍光発光の原理を解明する。

(3) 酸による窒素上のプロトン化と塩基による脱プロトン化や、還元剤による還元と酸化剤による酸化を行い、蛍光挙動の変化を蛍光スペクトルで測定する。プロトン授受ならびに電子授受による蛍光挙動の変化を明らかにし、DFT 計算および TD-DFT 計算によって蛍光の消失と蛍光特性の再生についての原理を明らかにする。特に、一電子酸化還元で得られるアゾベンゼン由来の開殻化学種の単離を試み、X 線結晶構造解析によって結晶構造を明らかにする。シアン化物イオンおよびフッ化物イオンを利用して蛍光発光の可逆的な制御を実現し、有毒なイオンを感度の高い蛍光スペクトルで検知できるイオンセンサーを開発する。

(4) 特定のタンパク質と強く結合する環状ペプチドを選択し、アゾベンゼン上のヒドロキシ基にその環状ペプチドを連結する。タンパク質に結合させ、蛍光発光の様子を蛍光顕微鏡によって観察する。

(5) ハロゲン置換基をベンゼン環上に一つ有する蛍光性アゾベンゼンの触媒的カップリング反応を行い、効率的にカップリング反応が進行する反応条件を探索する。その後ハロゲン置換基を二つ有する蛍光性アゾベンゼンを用いたカップリング反応によってポリマー化を行う。この方法により、主鎖骨格にアゾベンゼンを含む発光性高分子を合成する。

#### 4. 研究成果

(1) 2 位にヨウ素を導入したアゾベンゼンを前駆体として用いて、低温でのリチオ化に引き続きホウ素試薬を加えることで、ベンゼン環上に様々な種類の置換基を有するアゾベンゼンを合成した。ブチルリチウムと反応する官能基を有する場合は合成反応に使用できないが、そのような場合はあらかじめ保護してからリチオ化し、ホウ素置換基を導入した後に脱保護することで合成できた。

通常のアゾベンゼンは蛍光を発しないが、合成したホウ素置換アゾベンゼンでは黄色、緑色、橙色、赤色の蛍光発光が実現できた。紫外可視吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルを測定した結果、4'位の置換基の電子供与性が高いものは発光波長も長くなり、置換基の電子的性質と蛍光発光波長にある程度の相関があることがわかった。絶対蛍光量子収率計を使った測定結果から、4'位にメトキシ基を有する誘導体では塩化メチレン中で0.98 というアゾベンゼン誘導体として史上最高の蛍光量子収率を示すことがわかった。また、4'位の置換基が電子供与基である場合は蛍光量子収率も高いが、電子求引基である場合は蛍光量子収率も低くなる傾向が見られた。

アゾベンゼン上のホウ素置換基の数を二つに増やし、ホウ素置換基が一つの場合と光学的性質を比較したところ、紫外可視吸収スペクトルと蛍光スペクトルともに顕著な深色効果が観測できた。2,2'-ジボリルアゾベンゼンの構造をX線結晶構造解析により明らかにしたところ、アゾベンゼンの二つのベンゼン環はアゾ基とともにほぼ共平面上に固定された配座をとっていることがわかった。これらの結果から、深色効果の原因は二つの窒素-ホウ素配位結合によって二つのベンゼン環の配座が共平面に固定され、共役系が伸びたことに起因すると考えられる。

アゾベンゼンの窒素原子と相互作用する元素として、ホウ素に変えてリンを用いた場合の光学特性を調べるために、2,2'-ジボリルアゾベンゼンのホウ素置換基の一方をリン置換基へと置き換えた類縁体の合成を試みたが、目的化合物は得られなかった。次に、二つのホウ素置換基をともにリン置換基へと置き換えた2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)アゾベンゼンを合成した。しかし、X線結晶構造解析の結果、結晶中ではリンと窒素原子間に結合を形成しないことがわかり、

さらにこの化合物は蛍光を発しないことが明らかとなった。ペンタクロロフェノールを作用させると結合の組み替えが起こり、二つのイミノホスホラン部位を環内に持つ環状化合物が生成するという特異な反応を見出した。また、2,2'-ビス(トリフルオロシリル)アゾベンゼンを合成して結晶構造を調べたところ、ケイ素と窒素の間の配位結合の存在が確認できた。紫外光を照射すると弱いながらも蛍光発光を示し、さらに光異性化も進行した。目視で検知出来る強度の蛍光発光特性と光異性化特性をあわせ持つアゾベンゼン誘導体は初めての例であり、ホウ素とケイ素の元素の違いがあらわれた結果となった。

ホウ素置換基を有する蛍光性イミンを同様に合成した。分子内窒素-ホウ素結合が存在することで蛍光発光特性を示すことがわかった。窒素上の置換基を検討した結果、アゾベンゼンの場合よりも短波長の蛍光発光を示す誘導体も合成できた。

(2) DFT 計算によって蛍光性アゾベンゼンの構造を最適化した後に、TD-DFT 計算によって遷移エネルギーを求めたところ、蛍光量子収率が高いアゾベンゼン誘導体はf値が大きいことに加えて、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移が許容遷移である最低励起一重項になっていることと、電子供与基が4'位に置換するとTD-DFT計算からも深色効果が示唆されることがわかった。ホウ素置換アゾベンゼンでは軌道エネルギー準位の逆転によって蛍光発光が許容となることと、配位結合によって光異性化が抑えられることの二つの理由があるために蛍光発光を示すと結論づけられた。

(3) 蛍光性アゾベンゼンに酸を添加して窒素上をプロトン化すると蛍光が消失し、さらに塩基を加えて脱プロトン化すると蛍光が再生することを見出した。蛍光の消失と再生は蛍光スペクトルによっても確認できた。還元剤によって蛍光性アゾベンゼンを一電子還元した場合にも蛍光が消失し、濃青色を呈してアゾベンゼンアニオンラジカルの生成が示唆された。アゾベンゼンアニオンラジカルは空气中で不安定であり、単離できなかったが、ESRでシグナルを観測できた。空気と接触させると速やかに酸化反応が進行し、蛍光発光特性が再生した。また、蛍光性アゾベンゼンにかえて、結合の分極がさらに大きな蛍光性アゾメチンを用いて、シアン化物イオンのセンシングを行った。その結果、蛍光発光の色調が変化し、フッ化物イオンのセンシングに使用できることがわかった。蛍光挙動の変化の原因を考察し、シアン化物イオンがイミンの炭素部位に求核付加して共役が切断され、発光する部位が変化することが原因であると明らかにした。

(4) ヒストン脱メチル化酵素と結合する環状ペプチドを合成し、その環状ペプチドと蛍

光性アゾベンゼンを連結することでヒストン脱メチル化酵素の蛍光イメージングを試みた。しかし、固相合成法により OH 基と Boc 保護したアミノ酸を結合させる際に、ペプチドの切り出しが効率よく進行しなかった。合成のためには、より詳細な条件検討が必要であるとわかった。

(5) 蛍光性アゾベンゼンを主鎖骨格に持つ高分子をカップリングによって合成するために、プロモ基をもつ蛍光性アゾベンゼンを合成し、予備検討としてフェニルボロン酸とのクロスカップリングを検討した。クロスカップリングは進行したものの、収率が十分に高くなかった。効率的な合成のためには、より詳細な条件検討が必要であるとわかった。

## 5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 8 件)

Naokazu Kano, Kazuhide Yanaizumi, Xiangtai Meng, Nizam Havare, and Takayuki Kawashima, "Synthesis of a Phosphine Imide Bearing a Hydrosilane Moiety, and Its Water-Driven Reduction to a Phosphine", *Chemical Communications*, **49**, 10373-10375 (2013). DOI:10.1039/c3cc43955k. 査読有り

Junro Yoshino, Naokazu Kano, and Takayuki Kawashima, "Fluorescent Azobenzenes and Aromatic Aldimines Featuring an N-B Interaction", *Dalton Transactions*, **42**, 15826-15834 (2013). DOI:10.1039/c3dt51689j. 査読有り

Masaki Yamamura, Naokazu Kano, and Takayuki Kawashima, "Control of the Equilibrium between 2-Phosphinoazobenzenes and Inner Phosphonium Salts by Heat, Solvent, Acid, and Photoirradiation", *Bulletin of the Chemical Society of Japan.*, **85**, 110-123 (2012). DOI:10.1246/bcsj.20110259. 査読有り

Naokazu Kano, Akiko Furuta, Tetsuya Kambe, Junro Yoshino, Yusuke Shibata, Takayuki Kawashima, Naomi Mizorogi, and Shigeru Nagase, "2,2'-Diborylazobenzenes with Double N-B Coordination: Control of Fluorescent Properties by Substituents and Redox Reactions", *European Journal of Inorganic Chemistry*, 1584-1587 (2012). DOI:10.1002/ejic.201200069. 査読有り

Naokazu Kano, Masaki Yamamura, Xiangtai Meng, Takaharu Yasuzuka, and Takayuki Kawashima, "Different Coordination Modes of 2-(Diphenylphosphino)azobenzenes in Complexation with Hard and Soft Metals", *Dalton Transactions*, **41**, 11491-11496 (2012). DOI:10.1039/c2dt31494k. 査読有り

Naokazu Kano, Kazuhide Yanaizumi, Xiangtai Meng, and Takayuki Kawashima, "Control of Reactivity of Phosphine Imides by

Intramolecular Coordination with an Organoboryl Group", *Heteroatom Chemistry*, **23**, 429-434 (2012). DOI:10.1002/hc.21033. 査読有り

Masaki Yamamura, Naokazu Kano, and Takayuki Kawashima, "Formation of a Cyclic Bis(iminophosphorane) from a 2,2'-Bis(phosphino)azobenzene via N=N Bond Cleavage", *Heteroatom Chemistry*, **22**, 301-306 (2011). DOI:10.1002/hc.20680. 査読有り

〔学会発表〕(計 3 件)

Naokazu Kano, Hiroaki Itoi, Tetsuya Kambe, Takayuki Kawashima, "Synthesis and Optical Properties of Water-soluble Fluorescent Azobenzenes", 10th International Conference on Heteroatom Chemistry (ICHAC-10), 2012.5.20-25, Kyoto University (Kyoto).

狩野直和, 窒素-ホウ素配位結合を有するイミノホスホランの合成、構造、反応、新学術領域研究「配位プログラム」第3回公開シンポジウム、2012.2.2, 東京工業大学(東京)。

Naokazu Kano, "Control of Optical Property of Some Fluorescent Azobenzenes", 1st International Symposium on Creation of Functional Materials, 2011.12.17-18, University of Tsukuba (Ibaraki).

## 6 . 研究組織

(1) 研究代表者

狩野 直和 (KANO, Naokazu)

東京大学・大学院理学系研究科・准教授  
研究者番号：00302810