縮環型アゾベンゼンホウ素錯体を基盤とした高分子材料の開発
Development of Polymer Materials Based on Fused Azobenzene–Boron Complexes

京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻　助教　**権　正行**
Department of Polymer Chemistry, Kyoto University, **Masayuki Gon**

要旨
我々は縮環型アゾベンゼンホウ素錯体を新たに合成し、縮環型アゾベンゼンホウ素錯体を用いた窒素－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な発光体として機能する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、これらが窒素－窒素二重結合およびホウ素配位に由来する性質であ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。このように、窒素－窒素二重結合を含む縮環型アゾベンゼンホウ素錯体は高分子化が可能な機能性共役ユニットとして応用性が高いと言える。

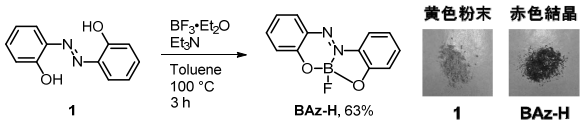
１．はじめに

共役系高分子は優れた光吸収特性、発光特性および電荷輸送能を示すことが広く知られている。さらに有機化合物の特徴である設計性や柔軟性、成形性を活かし、塗布型の電界発光材料や太陽電池といった、電子デバイスへの応用が強く期待されている。これらの高分子合成において、低分子ながらも高い機能性を有するモノマーを設計することで、ボトムアップ的な視点から求める機能を備えた共役系高分子材料を創り上げることが可能と考えられる。すなわち、機能性モノマーを新たな「元素ブロック」とみなすことで、有機化合物の設計性と機能を十分に発揮した高分子材料を合成できる[1]。

一般的な共役系高分子は、芳香環に代表される炭素骨格から組み上げられるが、そこにヘテロ元素を加えることによって、炭素元素にはないヘテロ元素特有の機能を付与できる。特に、主鎖中にヘテロ元素を含む高分子は、直接的に元素由来の性質を反映させられることが期待できるが、安定性が低いものや合成が困難なものが多く、研究を進める上で制限が伴うことが多い。ここで窒素－窒素二重結合を有するアゾベンゼンは安定なヘテロ元素含有共役系骨格として有望であるが、光によってシス－トランス異性化を起こし電子的な特性を阻害してしまう可能性があるため、高分子化学において積極的に共役系骨格として利用されてこなかった。また、アゾベンゼンは内部転換や光異性化の速度が数ピコ秒オーダーと非常に速く、一般的にナノ秒オーダーである蛍光が観測されにくい分子骨格であることも知られてきた。および近年、低分子系ではアゾ基とホウ素を相互作用させ、光異性化を抑制するとともに、発光過程を許容化することで、アゾベンゼン誘導体が高い発光性を示すという研究成果が報告されている[2]。つまり、アゾベンゼンは構造の工夫次第で様々な機能を発現する共役系高分子骨格としての利用が期待できる。そこで我々は、キレート剤とホウ素の相互作用に着目し、分子全体が縮環したアゾベンゼンホウ素錯体を新たに開発した。このようなホウ素－窒素（B–N）結合は化合物の最低空軌道（LUMO）準位を低下させる効果があるため、狭バンドギャップ高分子としての応用も期待できる。また、モノマー単位が窒素－窒素二重結合を含む縮環構造を形成しているため、結合の回転に由来する機能性の低下を抑制することが期待できる。以下、縮環型アゾベンゼンホウ素錯体の基本的な物性を調査し、共役系高分子材料の開発および物性評価を行ったので、詳細を報告する。

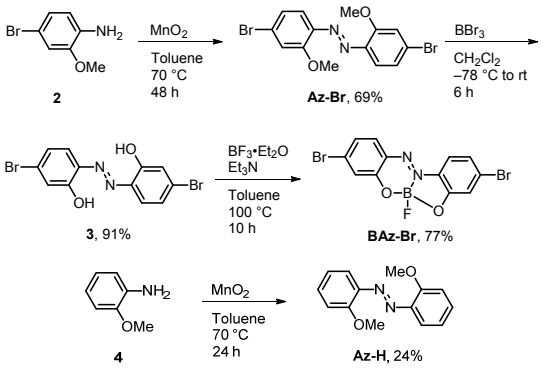
２．合成方法

式１に従い、市販品であるキレート剤 2,2'-Dihydroxyazobenzene **1** とホウ素の相互作用を利用することで、縮環型アゾベンゼンホウ素錯体 **BAz-H** の合成を行った。その結果、トルエン中、100 ℃で 3 時間反応させることにより、**BAz-H** を収率 63%で合成することができた。**1** は黄色粉末であったのに対し、**BAz-H** は赤色結晶として得られた。



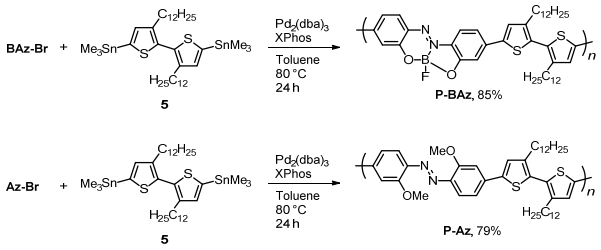
式１．**BAz-H** の合成方法

続いて、式２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 **2** 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 **3** を得た。式 1 の時と同様の手法で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2．**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３）。**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、コモノマーとしてドナー性であるビ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3．共重合体の合成方法

３．結果と考察

得られた縮環型アゾベンゼンホウ素錯体の構造を確認するため、X線単結晶構造解析を行った。その結果、ホウ素によるキレート構造が形成され、ホウ素周りに 6 員環と 5 員環を同時に有する完全な縮環構造を取っていることが明らかとなった（図１）。また、ホウ素は四面体構造を取り、面外に張り出したフッ素を有することが分かった。さらに、この錯体は非対称構造を取っており、ホウ素周りにキラリティを有するため、単結晶構造中では *R* 体と *S* 体がラセミ結晶を形成している様子が観察された。

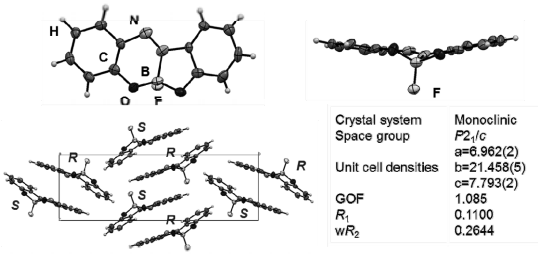


図１．**BAz-H** の単結晶構造とデータ

続いて、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 π–π*遷移に由来する強い吸収帯を、460 nm 付近に n–π*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２）。これは、先行研究[2]に見られるように、アゾベンゼンにホウ素を配位させることで、π–π*遷移が最高被占軌道（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、ビ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３）。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 μL）からスピンコート法（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%）。

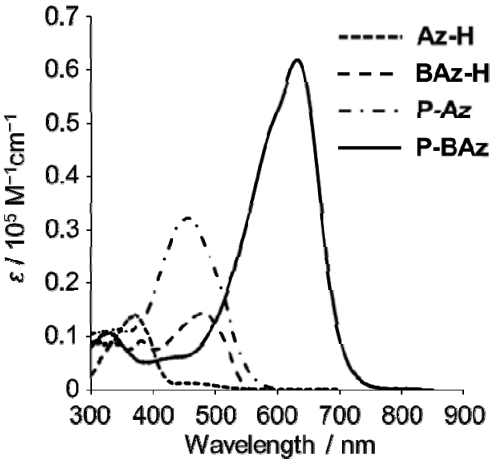


図２．紫外・可視吸収スペクトル

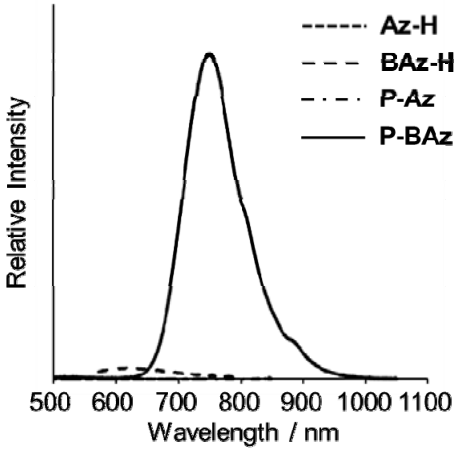


図３．発光スペクトル

得られた分子の性質についてさらなる調査を行っていたところ、**BAz-H** において凝集状態で発光性が増幅する挙動が観測されたため、**Az-H** および **BAz-H** に対して 1,4-Dioxane 希薄溶液中（1.0×10^{-4} M）および 1,4-Dioxane/H_2O = 1/99 混合溶媒中（1.0×10^{-4} M）で発光スペクトル測定を行った。その結果、**Az-H** は希薄溶液状態、凝集状態のいずれも全く発光特性を示さないのに対し、**BAz-H** は希薄溶液中においてほとんど発光特性を示さないが（Φ_{PL} < 0.1%）、凝集状態では発光特性を発現する（Φ_{PL} = 2.3%）ことが分かった（図４）。この現象は凝集誘起型発光（AIE）特性と呼ばれ、一般的には分子の回転運動が原因となり得るため、分子全体が縮環した化合物で AIE 特性が観測されるのは非常に珍しい。

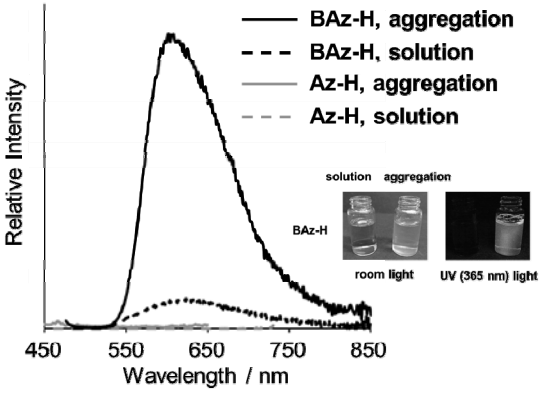


図４．凝集誘起型発光特性

AIE 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ということが予測された（図５）。これは、励起状態において窒素－窒素二重結合が約 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。

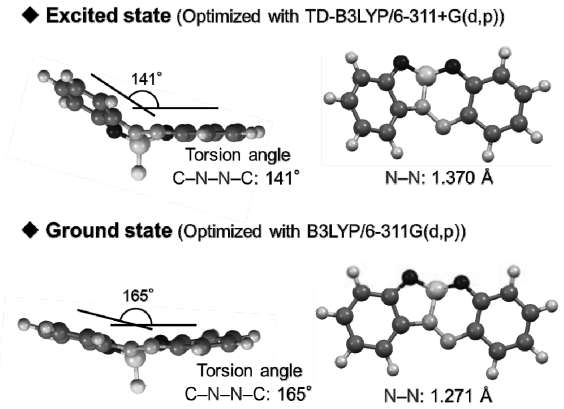


図５．基底状態と励起状態における屈曲性

続いて、アゾベンゼンおよび縮環型アゾベンゼンホウ素錯体が低い LUMO 準位を有していることを実証するためにサイクリックボルタンメトリー測定を行った（図６、表１）。測定は塩化メチレン希薄溶液条件下（1.0×10^{-3} M）にて行い、電解質には Tetrabutylammonium Hexafluorophosphate（NBu_4PF_6, 0.1 M）を用いた。参照電極には Ag/Ag^+を、作用電極にはグラッシーカーボンを、対極には Pt を用いた。また、ferrocene/ferrocenium（Fc/Fc^+）の酸化還元電位を外部標準に用い、還元電位の立ち上がり（E_{onset}^{red}）から LUMO 準位を見積もった。測定の結果、アゾベンゼン誘導体である **Az-H** は LUMO 準位が−3.00 eV と低い値を示すことが分かった。これは代表的なアクセプター分子であるベンゾチアジアゾールの LUMO 準位（−2.86 eV）よりも低い値である。さらに、ホウ素を配位させた **BAz-H** においては、その LUMO 準位が−3.87 eV となり、非常に強いアクセプター性を有することが分かった。また高分子体においてもこれらの性質は保持されており、**P-Az** および **P-BAz** のそれぞれの LUMO 準位は−3.20 eV および−3.98 eV であった。以上のことから、窒素－窒素二重結合が低い LUMO 準位を有していること、またホウ素配位によってアクセプター性が著しく増加することが実験的に明らかとなった。

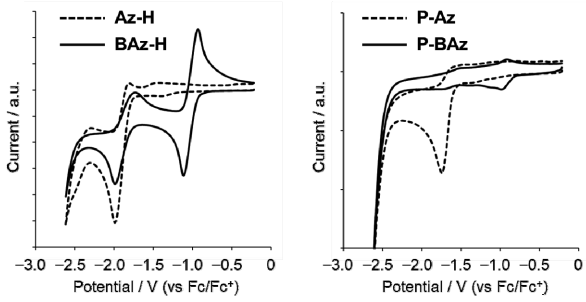


図６．サイクリックボルタモグラム

表１．LUMO 準位の実測値

	Az-H	BAz-H	P-Az	P-BAz
E_{onset}^{red} / V	−1.80	−0.93	−1.60	−0.82
LUMO / eV	−3.00	−3.87	−3.20	−3.98

$E_{LUMO} = -4.8 - E_{onset}^{red}$

続いて、ホウ素配位による効果をより明確にするために密度汎関数法により分子の電子状態について解析を行った。結果を図７に示す。アゾベンゼンの HOMO−1, HOMO, LUMO はそれぞれ結合性のπ軌道、非結合性の n 軌道、反結合性のπ*軌道であると同定された。また、アゾベンゼンにメトキシ基が導入された **Az-H** ではメトキシ基の立体障害により平面性が崩れ、HOMO−1 および HOMO がアゾベンゼンのπ軌道と n 軌道の混合から形成されることが分かった。これらにより、HOMO–LUMO 遷移が主要な成分である基底状態（S_0）から励起状態（S_1）への S_0–S_1 遷移はアゾベンゼン誘導体においてそれぞれ禁制遷移であることが示唆された（アゾベンゼンの場合：f = 0.0000、**Az-H** の場合：f = 0.0305、f は振動子強度）。その一方で、HOMO−1 から LUMO への遷移に相当する S_0–S_2 遷移は許容であることが分かった（アゾベンゼンの場合：f = 0.7705、**Az-H** の場合：f = 0.5018）。この結果は、紫外・可視吸収スペクトルにおいて **Az-H** が長波長領域に弱い吸収帯を持っていたこと、短波長領域に強い吸収帯を持っていたことをそれぞれ説明できる。一方で、ホウ素を配位させると、n 軌道の準位が大きく低下し、代わりにπ軌道が HOMO になることが分かった。この結果、S_0–S_1 遷移が π–π*遷移となり許容化する（f = 0.3118）ことで、**BAz-H** の紫外・可視吸収スペクトルにおいて長波長領域に強い吸収帯を観測したのだと考えられる。また、LUMO 準位がホウ素配位により大きく低下していることも理論計算の結果から予測可能であった。

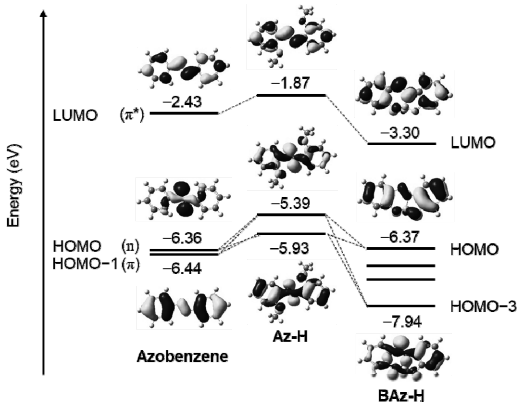


図７．エネルギー準位図

最後に、光安定性について調査を行った。アゾベンゼン誘導体は紫外光（365 nm）および可視光（蛍光灯の光）で容易にシス－トランス異性化してしまうのに対し、ホウ素錯体はそのスペクトルをほとんど変化させず、各段に光安定性が増していることが分かった。さらには、共役系高分子化することで光安定性は増加し、アゾベンゼン骨格でありながらも数時間の光照射に対して劣化がほとんど見られないことが分かった。これらは、ホウ素錯体化および共役系の拡張によるアゾベンゼン骨格の剛直化が原因であると考えられる。

４．まとめ

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。

謝辞

本研究を援助いただいた公益財団法人京都技術科学センター、科研費研究活動スタート支援（16H06888）および科研費新学術領域「元素ブロック高分子材料の創出」（P24102013）に感謝いたします。

参考文献

[1] Chujo, Y.; Tanaka, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2015**, *88*, 633−643.

[2] Yoshino, J.; Kano, N.; Kawashima, T. *Chem. Commun.* **2007**, 559−561.

研究成果発表

1. 権正行、田中一生、中條善樹、第 66 回高分子学会年次大会、平成 29 年度、1Pc003

2. A Highly-Efficient Near-Infrared-Emissive Copolymer with 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.