

非ベンゼン系芳香族単位を含む共役系高分子の合成と特性

Synthesis and Property of Conjugated Polymers Bearing Non-Benzenoid Aromatic Unit

名古屋工業大学 大学院工学研究科 准教授 高木 幸治

KOJI TAKAGI

*Materials Science and Engineering, Graduate School of Engineering,
Nagoya Institute of Technology*

1. はじめに

木曽ヒノキや青森ヒバから抽出されるヒノキチオールは、炭素7個が環状に結合した芳香族化合物である。炭素6個からなる芳香族化合物とは大きく異なる性質を示すことから、有機構造化学や理論分子化学の分野で盛んに研究が行われてきた。また、ヒノキチオールには、生理活性作用や抗菌作用があるため、最近では、これを含む化粧品（ハンドソープ、育毛剤、歯磨き粉など）も市販されている。ヒノキチオールの名前は、当時台湾大学の教授であった野副鉄男博士（のち東北大教授）が、タイワンヒノキ材の研究をしている過程で発見したことに由来する¹⁾。また、全く別に研究を進めていたDewarも、ほぼ同時期にヒノキチオールの構造に辿り着いた²⁾。ヒノキチオールのような7員環の核をトロポロンと言い、この骨格をもつ一連の分子群をトロポノイド（トロポロン類）と呼ぶ。

トロピリウムイオンは、非局在化した6 π 電子系をもち、環歪みも小さく安定な化合物であることが予想される。Doeringらは、トロピリデンの臭素化、脱臭化水素によって臭化トロピリウム（図1a）を単離し、スペクトルデータやX線構造解析の結果から、平面状正7角形の構造を証明した³⁾。一方、トロポロン（図1b）は、極性6 π 電子系構造の共鳴寄与が大きい場合には、トロピリウムイオン類似の芳香族性が期待される。水にかなり溶解易く吸湿性をもつこと、IRにおけるカルボニルの振動吸収が通常に比べてかなり低波数であることから、トロポンのカルボニル基は分極していることが考えられるが、ポリエノンとしての性質も強い化合物である^{4,5)}。トロポンは、かなり強い塩基性を示し、酸と容易に反応してヒドロキシトロピリウムイ

オンを形成して安定化する^{6,7)}。また、トロポンの α 位にヒドロキシル基をもつ α -トロポロン（図1c）（以下、単にトロポロンと省略）は、ヒノキチオールの母体化合物であり、分子内水素結合に起因した興味深い性質をもっている⁸⁾。トロポロンは、不飽和7員環エノールケトン構造であるにも関わらず著しい安定性をもち、フェノールに類似した反応性を示す。金属イオンと安定な錯塩を形成することも知られており、検出や確認にも利用されている⁹⁻¹¹⁾。

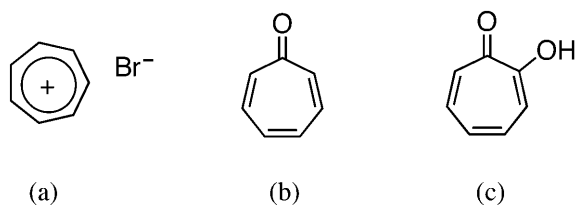


図1 不飽和7員環芳香族化合物の一例

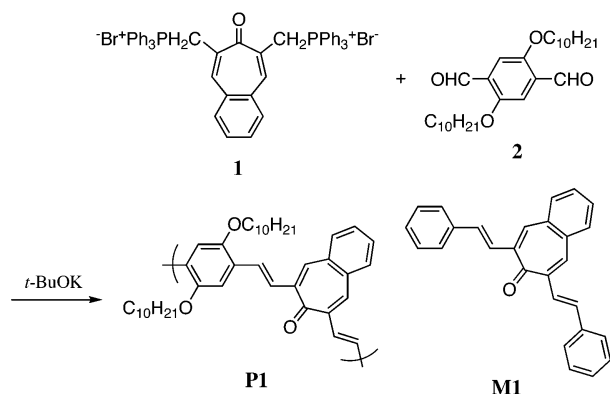
このように、トロポノイド化合物の構造や反応に関しては、半世紀も前に活発な議論が展開されているが、これを機能性材料へと展開した例^{12,13)}は多くない。特に、これらを共役系に組み込んだ場合、その独特な電子構造から、興味深い物性を示す材料の創出が期待される。共役ポリマーは、発光性や導電性、製膜性、力学安定性などの特徴を活かして、さまざまな機能性デバイスへの応用が期待されている。白川英樹博士らによる導電性ポリアセチレンの発見^{14,15)}に端を発し、数多くの共役ポリマーが合成研究されてきた。過去に報告されている共役ポリマーは、ベンゼンやピリジンなどの6員環骨格、チオフェンやピロールなどの5員環骨格を芳香族単位とす

るものがほとんどである。共役ポリマー中に窒素や硫黄といったヘテロ元素をもつ芳香環を導入した場合、金属キレート効果によるイオンセンシング機能が付与される¹⁶⁻²²⁾など、より付加価値の高い材料を得た報告例もある。我々は、7員環構造を有するトロポノイドを新しい芳香族単位として共役ポリマーに導入し、構造と吸収・発光特性の関係を系統的に研究した。トロポノイドは、ベンゼン環が縮環するかどうかで、その性質に大きな違いが現れることが知られている²³⁻²⁵⁾。そこで、ベンゾトロポノン型とトロポノン型の2つのタイプについて、これらを主鎖にもつ共役ポリマーを合成し、吸収・発光特性を明らかにした。さらに、トロポロンをもつ共役ポリマーも合成し、分子内水素結合の形成による吸収・発光特性の変化を検討した。本稿では、これらに関する我々の研究を紹介する。なお、詳細については、各項で挙げた原著論文を参考にしていただきたい。

2. ポリマー合成と特性評価

2.1 ベンゾトロポノン型

フタルアルデヒドとジエチルケトンから2,9-ジメチルベンゾトロポンを合成し、N-ブロモスクシンイミド(NBS)によるブロモ化の後、トリフェニルホスフィンとの反応で得たホスホニウム塩(1)をモノマーとした。塩基触媒下、1と2,5-ジデシロキシ-1,4-ジホルミルベンゼン(2)のWittig重縮合を行ったところ、ベンゾトロポノンの2,9位でつながったポリマー(P1)が得られた²⁶⁾(スキーム1)。また、比較対象として、繰り返し単位に似た構造をもつモデル化合物(M1)も合成した。



スキーム1 Wittig重縮合によるベンゾトロポンを含む共役ポリマー(P1)の合成、およびモデル化合物(M1)

長鎖アルコキシ基をもつP1は、汎用有機溶媒に高い溶解性を示した。¹H NMRスペクトルから、二重結合はトランス構造のみからなっていることが分かった。MALDI-TOF-MSスペクトルを測定した結果、繰り返し単位の分子量に相当する間隔でピークが観測されたことより、ベンゾトロポンのカルボニル基は重合に関与せず、定量的にポリマー骨格中に残存していることが確認された。ポリマー末端には、イリド中間体に帰属される構造が残っており、ベンゾトロポンを置換基としてもつイリドは、安定イリドに分類されるものであることが分かる。M1と吸収・発光スペクトルを比較した結果、いずれもP1の方が長波長シフトしたことから、ベンゾトロポンユニットを介して共役が伸張していることが分かった(図2)。一方、長鎖アルコキシ基をもつベンゼン-1,4-ビス(ホスホニウム)塩を第3モノマーとして加えたWittig共重縮合により、さまざまな割合でベンゾトロポンを含む共役ポリマーを合成した²⁷⁾。ポリマー中のモノマー組成比は、おおよそ仕込み比によって制御できた。ベンゾトロポンの含有量が小さくなるほどシス二重結合の比率が高くなったが、ヨウ素を触媒とする異性化反応により、完全なトランス二重結合のみからなるポリマーを得た。極大吸収波長は、ベンゾトロポンの含有量が大きくなるほど短波長シフトした。また、極大発光波長は、いずれのポリマーでも560nm付近(オレンジ色発光)であり、ベンゾトロポンを含むポリマーでは、概して蛍光量子収率が低い値であった(約1%)。これは、ベンゾトロポンを含むほどストークスシフトが大きくなるため、励起エネルギーの損失があることと、カルボニル基が存在することで、励起三重項状態への項間交差を起こしやすいためであると思われる。

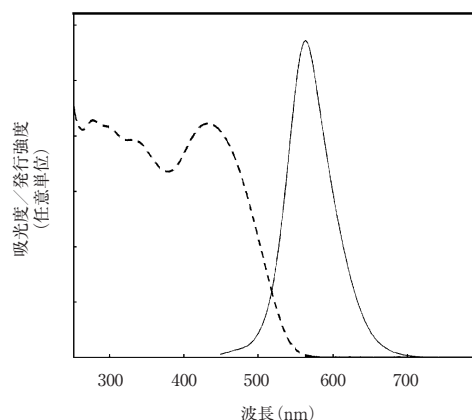


図2 P1の吸収(破線)と発光(実線)スペクトル(CHCl₃溶液、10⁻⁵ M)

同様な方法で、チオフェンを含む共役ポリマー (P2) も合成した²⁷⁾ (図3)。この場合も、二重結合は完全なトランス構造であった。¹³C NMRスペクトルで、カルボニル炭素に帰属されるシグナルがP1よりも高磁場側に見られること、吸収スペクトルの吸収端から算出されるオプティカルバンドギャップがP1よりも狭くなっていることから、チオフェンとベンゾトロポンとの間で分子内電荷移動 (CT) 相互作用が起きていることが示唆された。発光スペクトルは、励起波長によって異なる結果を与えた。極大吸収波長に相当する光 (404nm) で励起した場合、オレンジ色発光を示したのに対し、吸収スペクトルのショルダーが見られた505nmの光で励起した場合、赤色発光が観測された。長波長側での吸収や発光は、前述のCT相互作用に起因するものであると考えられる。

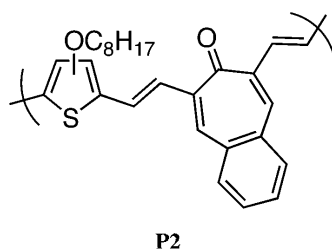


図3 チオフェンを含む共役ポリマー (P2)

繰り返し単位ごとにベンゾトロポンを含むP1にトリフルオロ酢酸 ($pK_a=0.23$) を添加したところ、溶液の色がオレンジ色から濃赤色に変化した²⁸⁾。吸収スペクトルでは、418nmのピーク強度が減少し、長波長側にテーリングが見られた (図4)。M1では、酸を加えてもスペクトルに変化がなかったことから、ベンゾトロポンが共役ポリマー主鎖に組み込まれることでカルボニル基の塩基性が変化したと考えられる。酸性度の高いメタンスルホン酸 ($pK_a=-1.2$) では、少量で同様な変化を生じ、酸性度の低い安息香酸 ($pK_a=4.2$) では、過剰量加えても変化は見られなかった。発光スペクトルは、プロトン酸の添加に伴い短波長シフトしつつ、蛍光量子収率が大きく減少した。AM1法を用いた2,9-ジメチルベンゾトロポンの分子軌道計算より、プロトンがカルボニル基に付加することで、トロポンの7員環が平面構造となることが示唆された (図5) ことから、

ポリマー分子間で凝集した構造をとることに起因するものであると結論づけた。逆に、ルイス塩基 (トリエチルアミン) を添加すると、溶液は元のオレンジ色に戻り、吸収スペクトルもプロトン酸添加前のものに近づいた。

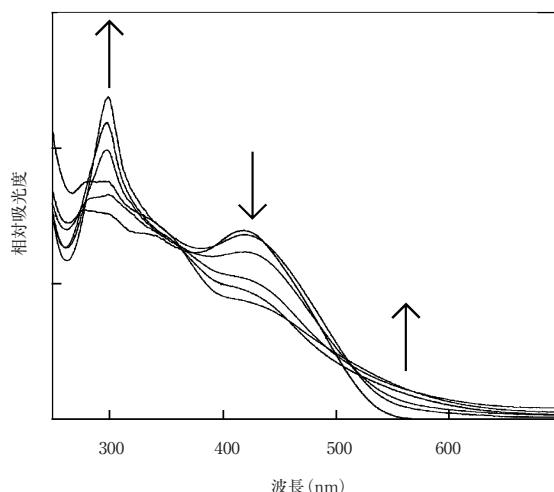


図4 トリフルオロ酢酸の添加に伴うP1の吸収スペクトル変化 ($CHCl_3$ 溶液、 10^{-5} M)

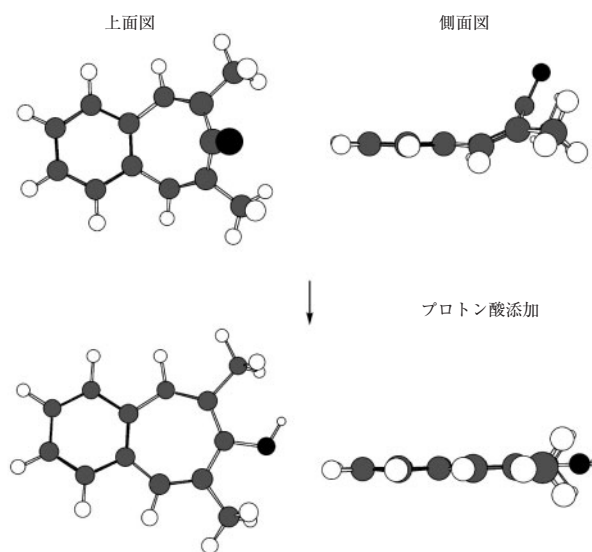


図5 2,9-ジメチルベンゾトロポンの最安定構造 (AM1法)

先に得られている2,9-ジメチルベンゾトロポンに、硫酸銀触媒下で臭素を加え、4,7-ジブromo-2,9-ジメチルベンゾトロポン (3) を合成した。3と2,5-ジデシロキシ-1,4-ジビニルベンゼン (4)、または2,5-ジビニル-3-オクチロキシチオフェン (5) を用いて、酢酸パラジウム触媒によるHeck反応で重合が進行し、トランス二重結合のみからなるポリマー (P3、P4) が得られた²⁹⁾ (スキーム2)。IRスペクトル

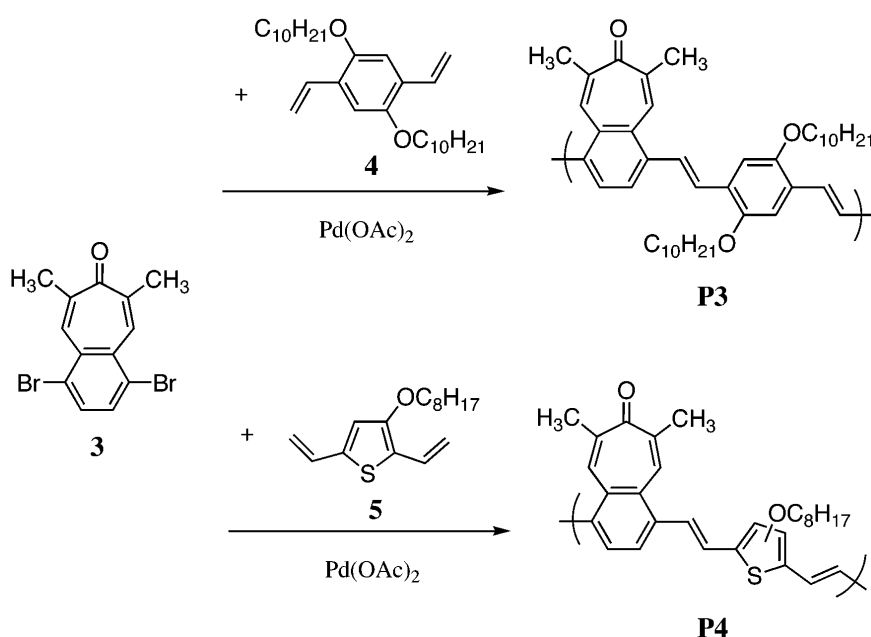
におけるカルボニル基の振動吸収は、P3とP4いずれも 1593cm^{-1} であった。ベンゾトロポンの2,9位でつながったP1とP2では、共重合相手となるユニットがベンゼン環であるかチオフエン環であるかによって、カルボニル基の振動吸収が異なったこと(前述)と対照的であった。P3やP4では、カルボニル基が主鎖の共役から遠い位置にあるため、電子的な摂動を受けていないことが予想される。P3はP1と比べて約8倍蛍光量子収率が上がったこともこれを裏づけている(表1)。

表1 P3とP4の分子量、および光物性

ポリマー	M_n^a	λ_{max} (吸収) ^b (nm)	λ_{max} (発光) ^b (nm)	蛍光量子収率 ^b (%)
P3	7,900 (2.3)	312, 427	544	8.3
P4	2,800 (2.2)	442	561	0.2

^aTHFを溶離液としたGPC測定から算出(括弧内は分子量分布)

^bCHCl₃溶液 (P3は 10^{-6}M 、P4は 10^{-5}M)



スキーム2 Heck反応による共役ポリマー(P3, P4)の合成

極大吸収波長は、トロポンが縮環しないポリマーと比べて15nmほど短波長シフトしており、3,8位の水素とビニレン水素の立体反発によって主鎖が幾分ねじれた構造をとっていることが原因として考えられる。これに対して、立体反発のない三重結合でつながったポリマー(菌頭カップリングにより合成、構造式は略)は、より長波長側に吸収極大を示した。また、P3よりP4の方が15nmほど極大吸収波長も極大発光波長も長波長シフトしているが、これは先のCT相互作用によるものではなく、チオフエンとビニレンがなす二面角が小さいためであることが分子軌道計算の結果より証明されている。

2.2 トロポン型

トロポンと臭素を反応させて得られる2,7-ジプロモトロポン(6)と4とのHeck反応によりポリマー(P5)を合成した³⁰⁾(スキーム3)。IRスペクトルにおけるカルボニル基の振動吸収(1568cm^{-1})は、ベンゼンが縮環したP1よりも低波数側に観測され、より分極した状態にあることが示唆された。ベンゼン環のあるなしで吸収スペクトルにも大きな違いが見られた。P5の極大吸収波長は515nmに見られ、ベンゼンが縮環したP1よりも約80nm長波長シフトした(図6)。一般的な π 共役系分子の場合、ベンゼンが縮環すると共役が広がり、スペクトルが長波長シフトする傾向にある³¹⁾ことと好対

照であった。トロポンはベンゼンが縮環すると極性6 π 電子系構造の共鳴寄与が小さくなるとされている²³⁻²⁵。P5では、カルボニル基の分極により生じたカチオン電荷がポリマー主鎖に沿って非局在化し、あたかもプロトンドープされたかの如く振る舞うことで、大きく共役が広がった構造をとっていると推測された。これを支持する結果として、P5では、発光が完全に消光すること、トリフルオロ酢酸を添加しても吸収スペクトルに変化が見られないことを確認している。また、フィルム状態とすることで、極大吸収波長が12nm長波長シフトし、吸収端から求めたオプティカルバンドギャップは1.55eVと比較的狭い値を示した。さらに、フィルムのWAXD測定から、P5のポリマー鎖が形成する π - π スタッキングの面間隔は4.0Åであり、ベンゼンが縮環したP1の4.5Åと比較して狭くなっていることから、凝集構造をとりやすいポリマーであることが分かった。

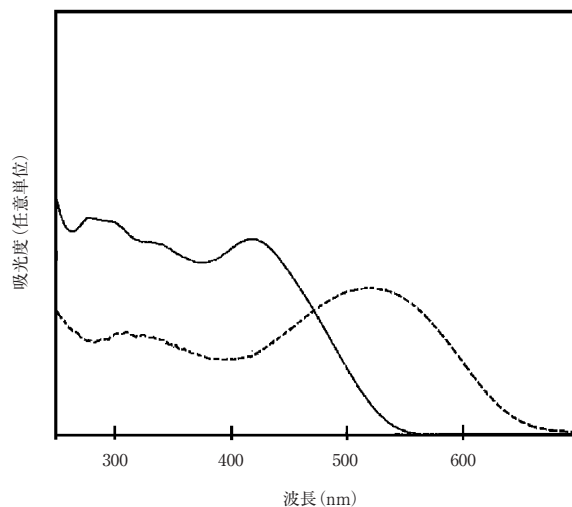
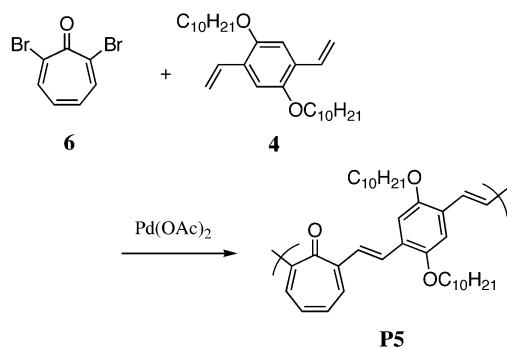


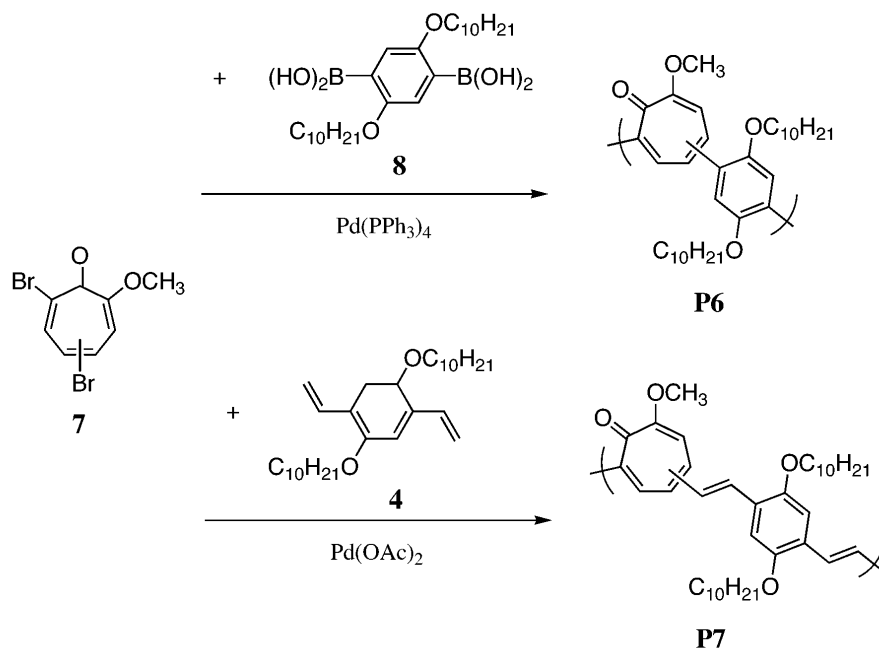
図6 P1(実線)とP5(破線)の吸収スペクトル(CHCl_3 溶液、 10^{-5} M)



スキーム3 Heck反応による共役ポリマー(P5)の合成

2.3 トロポロン型

シクロヘプタノンから出発して2段階(臭素化、求核置換)でジブロモメチルトロポロン(7)を得た。2つの臭素の置換位置は、4,7位と5,7位の混合物であったが、分離精製が困難であったため、このまま重合に用いた。1,4-ジボロン酸-2,5-ジデシロキシベンゼン(8)との鈴木カップリング、あるいは4とのHeck反応により、結合様式が異なる2つのポリマー(P6、P7)を合成した³²(スキーム4)。



スキーム4 メチルトロポロンを含むポリマー(P6、P7)の合成

クロロホルム溶液で吸収・発光スペクトルを測定したところ、P6よりもP7の方が長波長側に観測された(図7)。P6のデシロキシ基をデシル基に変えたポリマー(構造式は略)では、吸収スペクトル、発光スペクトルともに短波長シフトしたことから、アルコキシベンゼンとメチルトロポロンとの間にCT相互作用が存在することが示唆された。続いて、LiIでメチルエーテル基をヒドロキシル基に変換する反応を行ったところ、P6は長鎖アルコキシ基も切断され、有機溶媒に不溶になってしまったのに対し、P7は期待通り反応が進行した。P6については、トロポロンにより活性化されたヨウ素アニオンが、立体的に近傍に存在する長鎖アルコキシ基も切断したと思われる。P7では、ヒドロキシル基となったところで分子内水素結合を形成し、IRスペクトルにおけるカルボニル基の振動吸収が大きく低波数シフトした。さらに、ヒドロキシル基をもつポリマーの溶液に金属イオンを添加したところ、吸収スペクトルでは目立った変化はなく、発光スペクトルでも強度が多少弱くなる程度であった。低分子のトロポロンでは、両スペクトルともに大きく変化することから、トロポロンが共役ポリマー中に組み込まれることで、電子的あるいは立体的な要因により、キレート能力が低下したと思われる。

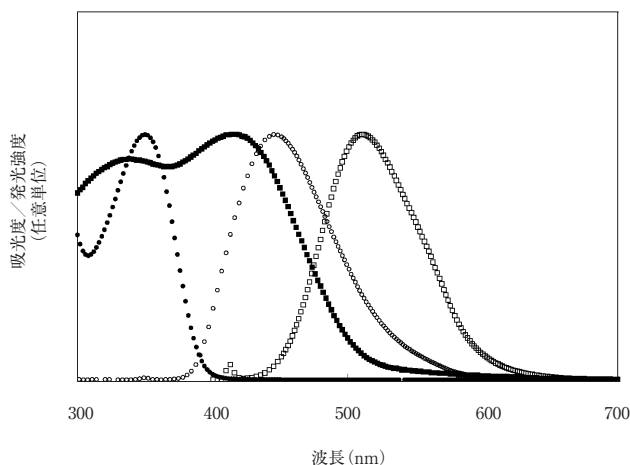


図7 P6とP7の吸収、発光スペクトル(CHCl_3 溶液、 10^{-5} M) P6(●:吸収、○:発光)、P7(■:吸収、□:発光)

3. おわりに

本稿では、非ベンゼン系芳香族化合物を繰り返し単位

とする新しい共役ポリマーの合成と特性について、我々の研究を概説した。トロポロンは、大きな双極子モーメント(3.71 debye)や両極性($\text{pK}_a=0.67$, $\text{pK}_{\text{HB}}=-0.86$)といった特徴³³⁻³⁷⁾に加えて、遷移金属イオンやランタノイドイオンと安定な錯体を形成する³⁸⁻⁴¹⁾ことも知られている。これらは、ベンゼン系芳香族化合物には見られない性質である。最近では、この特徴を利用した刺激応答性の蛍光発色団ならびに超分子ポリマーの開発にも成功している。紙面の都合から取り上げることはできなかったが、古い歴史をもつトロポノイドから新しい機能性材料が生まれることを期待し、引き続き研究を進めていきたい。

最後に、実際の研究に熱心に取り組んでくれた学生諸氏に感謝し、この場を借りてお礼申し上げる。

引用文献

- 1) 野副鉄男, 桂 重男, 薬誌, **64**, 181 (1944).
- 2) M. J. S. Dewar, *Nature*, **155**, 50 (1945).
- 3) W. von E. Doering and L. H. Knox, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3203 (1954).
- 4) D. J. Bertelli and T. G. Andrew, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 5280 (1969).
- 5) C. A. Veracini and F. Pietra, *Chem. Commun.*, **1972**, 1262.
- 6) K. M. Harmon, A. B. Harmon, T. Y. Coburn, and J. M. Fisk, *J. Org. Chem.*, **33**, 2567 (1968).
- 7) von E. K. Jensen, N. Tarköy, A. Eschenmoser, and E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta.*, **39**, 786 (1956).
- 8) M. J. Cook and E. J. Forbes, *Tetrahedron*, **24**, 4501 (1968).
- 9) T. Nozoe, S. Seto, Y. Kitahara, M. Kunori, and Y. Nakayama, *Proc. Japan Acad.*, **26**, 38 (1950).
- 10) J. D. Knight and D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 4136 (1951).
- 11) W. von E. Doering and L. H. Knox, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2305 (1950).
- 12) M. Takemoto, A. Mori, and S. Ujiie, *Chem. Lett.*, **1999**, 1177.
- 13) R. J. Cornell and L. G. Donaruma, *J. Polym. Sci., Part A*, **3**, 827 (1965).
- 14) H. Shirakawa and S. Ikeda, *Polym. J.*, **2**, 231 (1971).
- 15) H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, and A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, 578.
- 16) B. Wang and M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 12 (1997).

- 17) Y. Eichen, G. Nakhmanovich, V. Gorelik, O. Epshtein, J. M. Poplawski, and E. Ehrenfreund, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 10463 (1998).
- 18) W. Y. Huang, H. Yun, H. S. Lin, T. K. Kwei, and Y. Okamoto, *Macromolecules*, **32**, 8089 (1999).
- 19) L. Lu and S. A. Jenekhe, *Macromolecules*, **34**, 6249 (2001).
- 20) B. Liu, W.-L. Yu, J. Pei, S.-Y. Liu, Y.-H. Lai, and W. Huang, *Macromolecules*, **34**, 7932 (2001).
- 21) C. G. Bangcuyo, M. E. Rampey-Vaughn, L. T. Quan, S. M. Angel, M. D. Smith, and U. H. F. Bunz, *Macromolecules*, **35**, 1563 (2002).
- 22) A. P. Monkman, L.-O. Palsson, R. W. T. Higgins, C. Wang, M. R. Bryce, A. S. Batsanov, and J. A. K. Howard, *J. Am. Chem. Soc.*, **21**, 6049 (2002).
- 23) M. Stiles and A. J. Libbey, *J. Org. Chem.*, **22**, 1243 (1957).
- 24) D. J. Bertelli and T. G. Andrew, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 5280 (1969).
- 25) G. L. Buchanan and D. R. Lockhart, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 3586.
- 26) K. Takagi, Y. Nishikawa, H. Kunisada, and Y. Yuki, *Chem. Lett.*, **2001**, 1244.
- 27) K. Takagi, Y. Nishikawa, N. Nishioka, H. Kunisada, and Y. Yuki, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **40**, 3927 (2002).
- 28) K. Takagi, K. Mori, T. Kinoshita, H. Kunisada, and Y. Yuki, *Chem. Lett.*, **32**, 552 (2003).
- 29) N. Nishioka, K. Takagi, T. Kinoshita, H. Kunisada, and Y. Yuki, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **42**, 1208 (2004).
- 30) K. Takagi, K. Mori, H. Kunisada, and Y. Yuki, *Polym. Bull.*, **52**, 125 (2004).
- 31) M. Levitus, K. Schmieder, H. Ricks, K. D. Shimizu, U. H. F. Bunz, M. A. Garcia-Garibay, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 4259 (2001).
- 32) K. Takagi, K. Saiki, K. Mori, Y. Yuki, S. Matsuoka, and M. Suzuki, *Polym. J.*, **39**, 813 (2007).
- 33) W. von E. Doering and L. H. Knox, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 828 (1951).
- 34) H. Hosoya and S. Nagakura, *J. Am. Chem. Soc.*, **39**, 1414 (1966).
- 35) Y. Kurita, T. Nozoe, and M. Kubo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **24**, 10 (1951).
- 36) H. Shimanouci, Y. Sasada, *Acta Cryst.*, **B29**, 81 (1973).
- 37) R. W. Gable, M. F. Mackay, M. G. Banwell, and J. N. Lambert, *Acta Crystallogr. C*, **46**, 1308 (1990).
- 38) B. E. Bryant, W. C. Fernelius, and B. E. Douglas, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3784 (1953).
- 39) B. E. Bryant, W. C. Fernelius, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1696 (1953).
- 40) E. L. Muetterties, C. M. Wright, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 4706 (1965).
- 41) J. Zhang, P. D. Badger, S. J. Geib, S. Petoud, *Inorg. Chem.*, **46**, 6473 (2007).