

Aza-Wittig 重合：ポリアゾメチンの新規合成法の開拓

中條 善樹・三宅 純平

Y. Chujo, J. Miyake

京都大学大学院 工学研究科 高分子化学専攻

1. はじめに

π 共役系高分子は導電性や非線形光学特性など興味深い特性を持つことから注目されている。現在では、有機 EL テレビやフレキシブルディスプレイなどが既に実用化されており、 π 共役系高分子は、今後さらに発展していく研究分野であると言える。一方、新たな物性や機能を発現する材料への期待から、ヘテロ元素・無機元素を共役系に導入した、いわゆる「ハイブリッド型 π 共役系高分子」への関心が高まりつつある。我々はこれまでに、ヒドロホウ素化反応や Grignard 反応などの有機素反応を重合系に応用することで、主鎖にホウ素を含む様々な π 共役系高分子を合成してきた。これらの高分子は、ホウ素の持つ空の p 軌道を介して共役系が拡張しており、強い蛍光発光特性や優れた非線形光学特性といった、興味深い電子・光機能を示すことが明らかとされてきた。我々は、さらに特異な物性や機能を発現する材料への期待から、リン・ヒ素・アンチモンといった 15 族元素を共役系に導入する試みも行ってきた。例えば、「環崩壊ラジカル交互共重合(RCRAC)」により得られるポリ(ビニレンヒ素)は、ヒ素原子の持つ非共有電子対と主鎖上の π 電子が共役することによる、 n - π^* 共役系の拡張や、これに付随した蛍光発光が認められるなど、非常に興味深い電子構造を有していることが明らかとされてきた。

一般に、ポリアセチレンやポリパラフェニレン、ポリパラフェニレンビニレン(PPV)などの多くの π 共役系高分子は、二重結合と単結合が交互に並んだ構造を有している。特に、高分子有機 EL デバイスへの応用が示された PPV に関する研究が、今日まで最も幅広くなされてきた。一方、炭素-窒素二重結合は炭素-炭素二重結合と等電子構造であることから、PPV の主鎖に窒素原子を導入することで、PPV 類似の π 共役系高分子(ポリアゾメチン)の合成が可能となる(Figure 1)。 π 共役系ポリアゾメチンは、優れた耐熱性や導電性の発現など、通常の π 共役系高分子が有する性質に加え、種々の金属イオンとの錯体形成能や、イミン結合の可逆性なども併せ持つ。そのため、応用範囲は、有機 EL デバイスにおける電子輸送層や、動的コンビナトリアルケミストリーに至るまで非常に多岐にわたるものがあるが、その合成法は非常に限定的である。そこで本研究では、新たな π 共役系ポリアゾメチン合成法として「Aza-Wittig 重合」の開発を行ったので、その詳細について報告する。

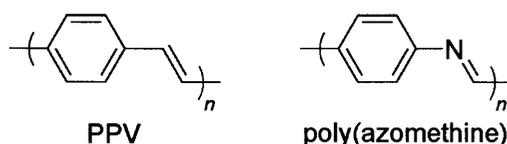


Figure 1

2. 結果と考察

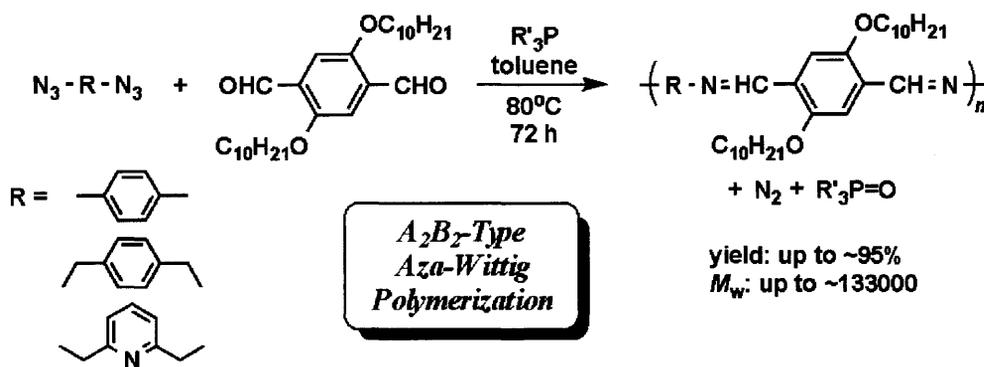
2-1. A₂B₂ 型 Aza-Wittig 重合^{1,2}

我々は、新たなπ共役系ポリアゾメチン合成法の素反応として「Aza-Wittig 反応」に着目した。この反応は、有機アジドにホスフィンを作用させることで、まずホスファゼンを生成し、これが種々のカルボニル化合物と反応することで、結果として、対応するホスフィンオキシドと目的のイミン化合物を生成する反応である。Aza-Wittig 反応を重合系に応用するために、まず、1,4-ジアジドベンゼンと分岐した長鎖アルキル基を有するテレフタルアルデヒド誘導体を用いた「A₂B₂ 重合系」から検討を行った (Scheme 1)。

種々のトリアルキルホスフィンを用い、重合挙動を比較することで、P 原子上の立体状態が Aza-Wittig 重合に及ぼす影響について調べたところ、電子状態は同じであるのにも関わらず、tributylphosphine (PBu₃)のみが重合に効果的であることが明らかとなった ($M_n = 31000$)。一方、比較的嵩高い置換基である cyclohexyl 基を有するホスフィン (PCy₃)では、重合が著しく抑制され ($M_n = 1900$)、さらに嵩高い置換基である *t*-butyl 基を有するホスフィン (PBu^t₃)は、重合が全く進行しないことが明らかとなった。

次に、P 原子上の電子状態が重合に及ぼす影響について調べたところ、dimethylphenylphosphine (PMe₂Ph)や methyldiphenylphosphine (PMePh₂)を用いた場合は、加熱開始直後から速やかに重合が進行したのに対し ($M_n = 33000$ for PMe₂Ph, $M_n = 55000$ for PMePh₂)、triphenylphosphine (PPh₃)は重合活性が低いことが明らかとなった ($M_n = 2200$)。これら重合挙動の相違は、各種ホスフィンから生ずるホスファゼンの安定性に起因すると考えられる。例えば、PPh₃ から生ずるホスファゼンは、反応点である N 原子が、隣接する PPh₃ により込み合っているだけでなく、さらに電子的な安定化を受けていることから、重合が効果的に進行しなかったのだと予想される。また、種々の PPh₃ 誘導体を用い、phenyl 基上に導入した置換基の電子求引・供与の効果を調べたが、これは、重合挙動に影響を及ぼさなかった。

以上の結果から、Aza-Wittig 重合の反応性は、ホスフィンの立体状態と電子状態を最適化することで制御できることが明らかとなった。さらに、脂肪族化合物やヘテロ元素含有モノマーも重合可能であることから、Aza-Wittig 重合は有用なポリアゾメチン合成法であることが示された。



Scheme 1

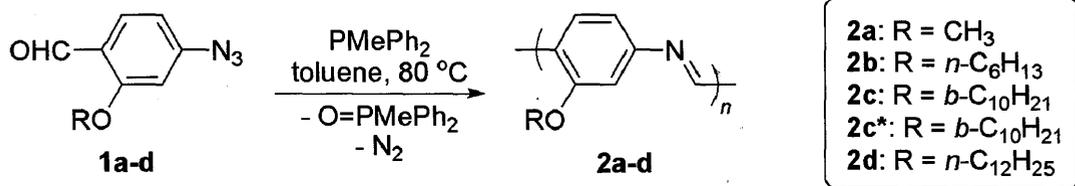
π 共役系ポリアゾメチンは従来、芳香族ジアミン化合物と芳香族ジアルデヒド化合物の脱水重縮合により合成されてきた。しかし、アミンとアルデヒドの反応は可逆反応であるため、迅速な重合速度や高重合度を達成するためには、平衡を生成系に偏らせるなどの工夫が必要であった。一方で、Aza-Wittig 反応は不可逆反応であるため、Aza-Wittig 重合を行うことで重合速度や重合度の改善が期待できる。そこで、Scheme 1 に示す A_2B_2 型 Aza-Wittig 重合と従来の重縮合との速度論的な比較を行った結果、特に $PMePh_2$ を用いた Aza-Wittig 重合が、最適化した従来の重縮合と比べ、約 10 倍程度、重合速度が速いことが明らかとなった。さらに Aza-Wittig 重合は、従来法では困難であった π 共役系ポリアゾメチンの定量的な末端官能基化が可能であった。

2-2. AB 型 Aza-Wittig 重合^{3,4}

現在までに様々な種類の π 共役系ポリアゾメチンが合成され、構造と物性の関係について詳細に研究がなされているが、その全ては、 A_2B_2 型ポリアゾメチンに関するものだけであった。しかし、主鎖のイミン結合の dipole moment に着目した場合、 A_2B_2 型の主鎖骨格構造では、隣接するイミン結合により相殺されてしまうため、高分子全体としては、dipole moment を持つことができない。一方、AB 型ポリアゾメチンは、dipole moment が高分子の繰り返し単位毎に加算されるため、高分子主鎖に沿って非常に大きな dipole moment を持つ興味深い高分子になることが期待されている。実際に、3 量体モデル化合物を用いた理論計算結果[DFT method (B3LYP/6-31G(d,p))]からも、 A_2B_2 型アゾメチンは dipole moment を持たないのに対し、AB 型アゾメチンは非常に大きな dipole moment を持つことが示されている($\mu = 7.86D$)。そのため、AB 型 π 共役系ポリアゾメチンは、 A_2B_2 型 π 共役系ポリアゾメチンが有する性質に加えて、圧電性や焦電性などの新たな機能の発現が期待されている材料であるのにも関わらず、今日に至るまで合成報告例は皆無であった。その背景には、1 分子内にアルデヒド基とアミノ基の両方を有する AB 型モノマーが非常に活性が高く不安定であるため、AB 型ポリアゾメチンを合成するためには他のイミン結合形成反応を利用する必要があった。一方で Aza-Wittig 反応は、1 分子内にアルデヒド基とアジド基の両方を有する AB 型モノマーの安定な単離が可能であるため、Aza-Wittig 重合は特に AB 型 π 共役系ポリアゾメチン合成の有用なツールになると期待できる。

AB 型ポリアゾメチンの合成に先立ち、Scheme 2 に示す AB 型モノマー 1a-d を設計した。モノマー合成は、4-アミノサリチル酸を出発原料として用い、アジド化、エステル化した後、種々のアルキルハライドを作用させることでアルキル化し、DIBAL-H による還元後、デスマーチン試薬により酸化することで、目的の AB 型モノマー 1a-d を良好な収率(overall yields: 40–48%)で合成することに成功した。次に、AB 型ポリアゾメチン 2a-d を得ることを目的とし、Aza-Wittig 重合活性が高い $PMePh_2$ を用い、80°C で加熱攪拌することで重合を行った(Scheme 2)。得られたポリマー 2a-d の溶解性、及び分子量を Table 1 に示す。その結果、ポリマー 2c 及び 2c*、すなわち側鎖に分岐した長鎖アルキル基を有するポリアゾメチンは、 $CHCl_3$ や THF などの各種汎用有機溶媒

に良好な溶解性を示し、高分子量体のポリアゾメチンを得ることができた。



Scheme 2

Table 1. Solubilities^a and molecular weights^b of poly(azomethine)s

entry	polymer	yield (%)	solubility	M_n	PDI	$[\alpha]_D^{25}$ ^c
1	2a	93	–	500	1.80	0
2	2b	81	+–	2000	1.90	0
3	2c	87	+	5300	2.06	0
4	2c*	83	+	6000	1.87	-210
5	2d	76	+–	3300	1.85	0

^a Measured at room temperature (CHCl₃). Key: +, fully soluble; +–, partially soluble; –, insoluble. ^b Determined by GPC (CHCl₃). ^c c 0.06, CHCl₃.

次に、合成した AB 型ポリアゾメチン 2a-d の電子構造についての知見を得るために、モデル化合物の合成を行った。ポリマー 2a-d 及びモデル化合物の CHCl₃ 希薄溶液中における紫外・可視吸収スペクトル測定結果から、ポリマー 2a-d はモデル化合物に比べ、約 100 nm 長波長シフトした位置に極大吸収波長を有することから、合成した AB 型ポリアゾメチン 2a-d は、高分子主鎖に沿ってπ電子が非局在化していることが明らかとなった。さらに、これらポリマーの TEM 観察を行った結果、光学不活性ポリマーでは、数 nm オーダーの微小な針状構造体のみが観測されたのに対し、キラルポリマー 2c* では、長さ数 μm オーダーの、大きなアスペクト比を有する繊維状構造体が観測された。これは、AB 型ポリアゾメチン主鎖骨格の持つ大きな dipole moment 及び、主鎖間の強いπ-πスタッキングのみならず、側鎖の立体規則性の効果が相まって、ナノファイバー形成を可能にしたと考えられ、このようなポリアゾメチンナノファイバーへの自己組織化は、特に材料化学の観点から重要な知見であると言える。

参考文献

- (1) Miyake, J.; Chujo, Y. *Macromolecules* **2008**, *41*, 5671–5673.
- (2) Miyake, J.; Tsuji, Y.; Nagai, A.; Chujo, Y. *Macromolecules* **2009**, *42*, 3463–3468.
- (3) Miyake, J.; Chujo, Y. *Macromolecules* **2008**, *41*, 9677–9682.
- (4) Miyake, J.; Tsuji, Y.; Nagai, A.; Chujo, Y. *Chem. Commun.* **2009**, 2183–2185.