

ポリ (α -フェニル) フェニルアゾメチンの合成

(慶応大理工) 樋口 昌芳・志岐 智・山元 公寿

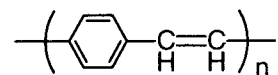
Synthesis of Poly(α -phenyl)phenylazomethine

Masayoshi HIGUCHI, Satoshi SHIKI, and Kimihisa YAMAMOTO

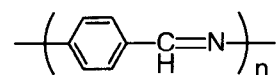
Department of Chemistry, Faculty of Science & Technology, Keio University

1 緒言

代表的な導電性高分子であるポリ (フェニレンビニレン) の類似骨格を有するポリフェニルアゾメチンは、耐熱性を有する π 共役高分子として知られており、*p*-トルエンスルホン酸触媒下ジアルデヒドとジアミンの脱水反応によって合成される。しかし、モノマーのアルデヒドの α 位をフェニル基で置換し、耐熱性を高めたポリ (α -フェニル) フェニルアゾメチン (PPA) は、原料である芳香族ケトンと芳香族アミンの反応性が極めて低いために、これまでほとんど合成されていない。我々は、ルイス酸である四塩化チタンを用いた脱水反応により PPA が生成することを見い出すとともに、新規な環状フェニルアゾメチン 3 量体 (CPA) が生成することを明らかにした。¹⁾ また、モデル化合物としてフェニルアゾメチンオリゴマー (OPA) を合成し、NMR 及び紫外可視吸収スペクトルからその幾何構造に関する考察を行ない、OPA がアゾメチン部位に関して E/Z 両体の混合物であり、一方 CPA は Z 体のみのコンフォメーションを有していることを明らかにした。



Poly(phenylene vinylene)



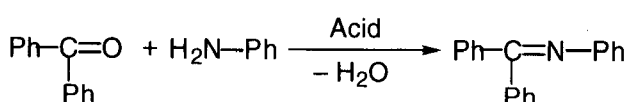
Polyphenylazomethine

また、モデル化合物としてフェニルアゾメチンオリゴマー (OPA) を合成し、NMR 及び紫外可視吸収スペクトルからその幾何構造に関する考察を行ない、OPA がアゾメチン部位に関して E/Z 両体の混合物であり、一方 CPA は Z 体のみのコンフォメーションを有していることを明らかにした。

2 実験・結果

p-トルエンスルホン酸存在下、芳香族ケトンと芳香族アミンの脱水反応は非常に遅いが、四塩化チタンと 1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン (DABCO) を用いると、反応は速やかに進行し、2 時間で目的とするイミン化合物が 90% 以上の収率で得られた (Scheme 1)。

Scheme 1

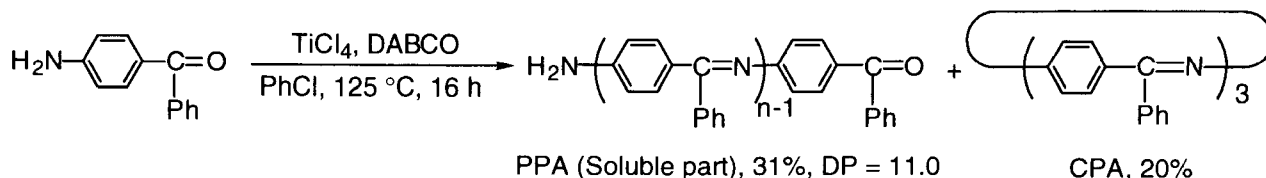


Acid (mol%)	Solvent	Temp., °C	Yield, % ^a
PTS (10)	<i>p</i> -Xylene	170	18
TiCl ₄ (75)	PhCl	125	91

^a Reaction time is 2 h.

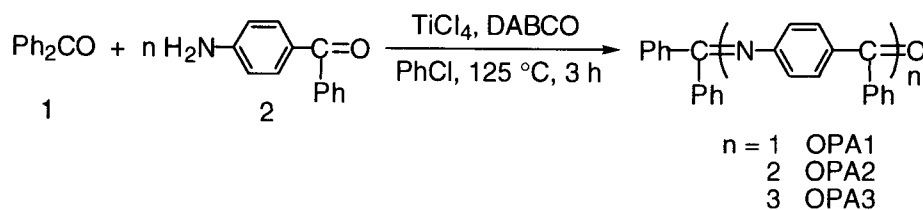
本反応を用いて 4-アミノベンゾフェノンの脱水反応を行なったところ、AB 型のポリ (α -フェニル) フェニルアゾメチン (PPA) 及び新規な環状フェニルアゾメチン 3 量体 (CPA) が得られた (Scheme 2)。PPA は溶媒に難溶な黄色固体であったが、クロロベンゼン可溶部分の平均重合度は、高温 GPC により 1.1 と求められた。また、通常芳香族系環状化合物は希薄溶液でのみ得られ、またその重合度も単一ではないことが知られている。²⁾ CPA が通常反応濃度 (0.1 M) で得られ、収率も 20% と従来の環状物の収率に比べ極めて高いといえる。CPA は、開環重合における新しいモノマーとして期待される。³⁾

Scheme 2



フェニルアゾメチンにはE体とZ体の2つの異性体がある。PPAにおける幾何異性を調べる目的で、フェニルアゾメチンオリゴマー 2、3、4量体 (OPA2,3,4) を合成した (Scheme 3)。過剰のベンゾフェノンと共存させて、4-アミノベンゾフェノンの脱水反応を行なうことで、各オリゴマーを得た、また、加えるベンゾフェノンの量を減らすことにより、重合度の高いオリゴマーの収率が増加した。

Scheme 3



[1] / [2]	Yield, % ^a		
	OPA1	OPA2	OPA3
5	52	29	10
2	28	27	12

^a Yields were calculated for 2.

得られたオリゴマーのNMRスペクトル測定を行なったところ、OPA3は2つの幾何異性体の混合物、OPA4は4つの幾何異性体の混合物であることが判明した (Figure 1)。すなわち、OPA3は1つのカルボニル炭素と2つのアゾメチン炭素を有しているが、NMRにおいては2本のカルボニル炭素由来のピークと4本のアゾメチン炭素由来のピークが現れた。カルボニルのピークの面積比から、E体とZ体の2つの異性体の生成比は約1:1であることが判明した。また、OPA4は1つのカルボニル炭素と3つのアゾメチン炭素を有しているが、NMRにおいては4本のカルボニル炭素由来のピークと10本以上のアゾメチン炭素由来のピークが確認された。アゾメチン部位においてはE/Zの2つの幾何異性体が存在するため、3量体以上のオリゴマーは異なる幾何異性体の混合物となった。一方、CPAはOPAと異なる極めて単純なNMRスペクトルを与えた (Figure 2)。¹³C NMRスペクトルにおいては、CPAが3つのアゾメチン炭素を有しているにもかかわらず、1本のアゾメチン炭素由来のピークを与えた。これはCPAの高い対称性に基づいて、アゾメチン部位が単一のコンフォメーションを有していることを示している。

紫外可視吸収スペクトルは、しばしば構造に関する有用な情報を与える。フェニルアゾメチン化合物はトリフルオロ酢酸中において、E体とZ体の間で異なるスペクトルを与え、共役長の増加に従いE体の方がZ体に比べ20-50 nm長波長シフトすることが知られ

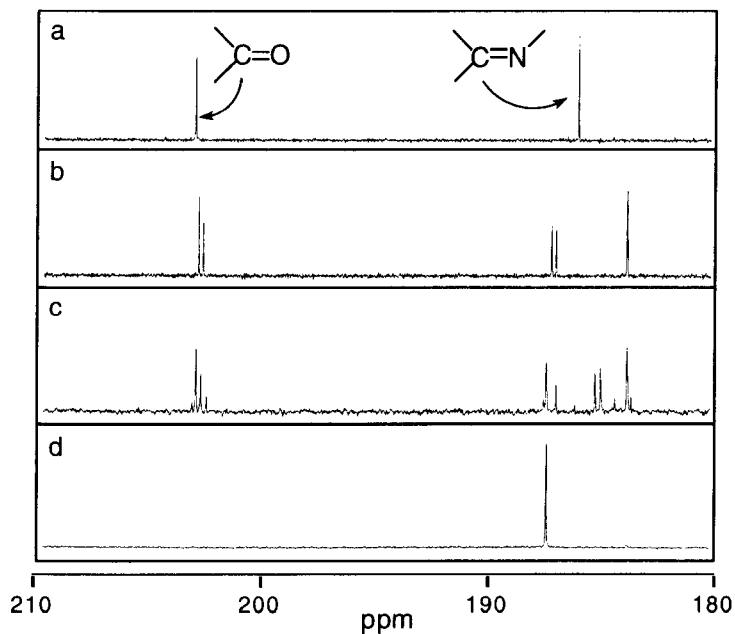


Figure 1. ¹³C NMR spectra of a) OPA2, b) OPA3, c) OPA4, d) CPA.

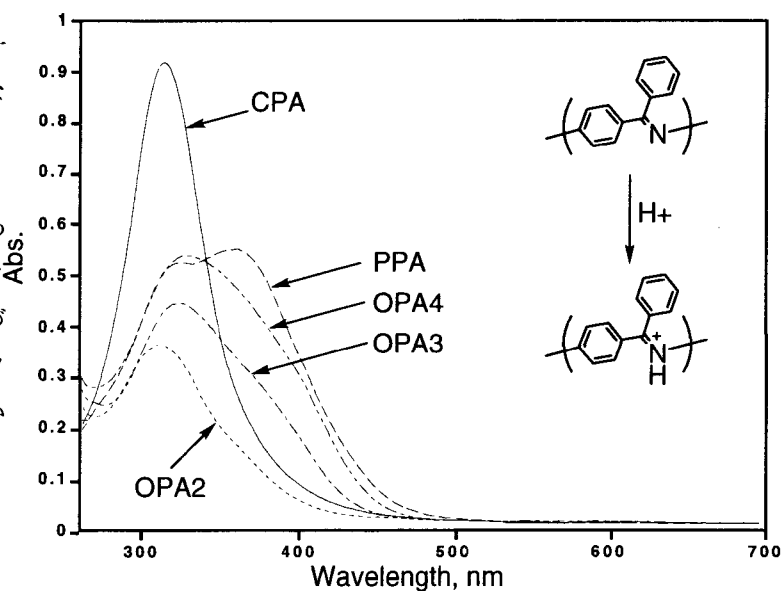


Figure 2. UV-vis spectra of PPA, OPA, and CPA.

ている。PPA、OPA、CPAのスペクトルでは、重合度の増加により長波長シフトすることが判明した。一方、環状化合物CPAではOPA3に比べ吸収が短波長かつシャープとなった。これはCPAがZ体だけのコンフォメーションを有していることを示している。

また、分子力場計算から求めたCPAの構造をFigure 3に示す。3つのアゾメチン部位はいずれもZ体であり、環状を形成している3つのフェニル環は同一平面上になく、中心にキャビティを有する構造であることが明らかとなった。

4-アミノベンゾフェノンの脱水反応においてCPAが従来の環状化合物の収率に比べ極めて高い値を示したのは以下のように説明することができる (Scheme 4)。環状3量体が生成するためには、直鎖状の3量体が分子内脱水する必要がある。NMRスペクトル測定の結果から、アゾメチン部位における異性体比は約1:1であることから、Z,Zコンフォメーションを有する3量体の収率は理論的に25%である。従って環状物は約25%で生成すると考えられる (Scheme 4)。一方、この値は実際の単離収率(20%)とはほぼ一致した。このことから、CPAの高い収率はアゾメチン部位の幾何構造に依存していると考えられる。

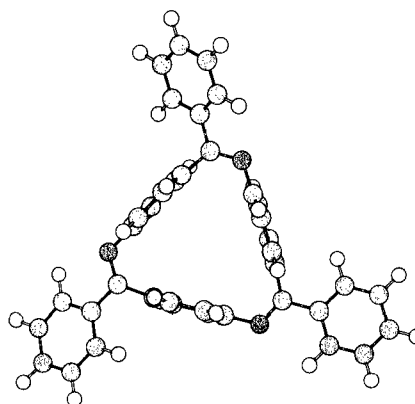
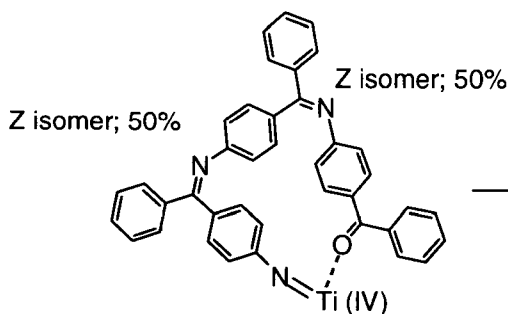
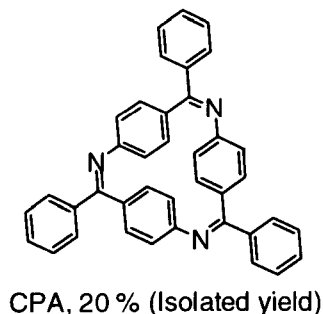


Figure 3. A result of MM calculation of CPA.

Scheme 4



Theoretical yield; 25% ($0.5 \times 0.5 = 0.25$)



3 まとめ

以上をまとめると、四塩化チタンを用いた脱水反応により、ポリ(α -フェニル)フェニルアゾメチンを合成した。本方法を用いると、ポリマーの他に新規な環状3量体が通常の反応濃度において生成することが明らかになった。オリゴマーからの研究から、アゾメチン骨格には2つの幾何異性体が存在し、約1:1の割合で生成することが判明した。一方、環状3量体は単一のコンフォメーションを有する化合物であることが、NMR、UV、分子力場計算から明らかになった。

Reference

- 1) M. Higuchi and K. Yamamoto, *Org. Lett.*, **1999**, *1*, 1881.
- 2) (a) P. A. Williams, K. A. Ellzey, A. B. Padias, H. K. Hall Jr., *Macromolecules* **1993**, *26*, 5820 (cyclic phenylazomethines). (b) W. Memeger Jr., J. Lazar, D. Ovenall, R. A. Leach, *ibid* **1993**, *26*, 3476 (cyclic aramides). (c) K. P. Chen, Y. Wang, A. S. Hay, *ibid* **1995**, *28*, 653 (cyclic aryl ether ketones).
- 3) (a) E. Tsuchida, K. Miyatake, K. Yamamoto, A. S. Hay, *Macromolecules* **1998**, *31*, 6469 (thermal polymerization of cyclic thiophenylene oligomers). (b) A. Hafner, A. Mühlebach, P. A. van der Schaaf, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2121 (metathesis polymerization of cyclic olefins). (c) M. F. Teasley, D. Q. Wu, R. L. Harlow, *Macromolecules* **1998**, *31*, 2064 (anionic polymerization of cyclic polycarbonates).