

環状 *m*-フェニレンアゾメチンヘキサマーの選択的合成

○芳賀敬史・田中雅之・松本利彦（東京工芸大学・ナノ科学研究センター）

要旨

アミノ基とアルデヒド基を、それぞれトリシリルメチル基およびアセタール化して保護した *N,N*-ビス(トリメチルシリル)-*m*-アミノベンズアルデヒドジエチルアセタール (**3m**)に水を加えてTHF中で自己重縮合させることによって環状 *m*-フェニレンアゾメチンヘキサマー (**Cm6**)を高収率かつ選択的に合成することができた。

1. 緒言

芳香族ジアルデヒドと芳香族ジアミンとから得られる全芳香族ポリアゾメチンは電気伝導性や非線形光学特性が期待されているが、主鎖の剛直性のため重合初期段階で沈殿が生じてしまい、高分子量体を得ることはできない。そのため全芳香族ポリアゾメチンは様々な方法で溶解性を向上させる努力が払われてきた。我々は、テトラフェニルエチレン構造のジアミンを用いて有機溶媒に可溶でフィルム成型可能なポリアゾメチンを合成した¹⁾。また、アミノ基をトリメチルシリル基で保護したジアミンとアセタール化したジアルデヒドとから可溶性前駆体を経る方法でポリ(1,4-フェニレンメチリジンニトリロ-1,3-フェニレンニトリロメチリジン) (*pm*PAM)をフィルムとして得た^{2,3)}。さらに、分子内に保護基を導入したアミノ基とアセタールで保護したアルデヒド基を併せ持つ *N,N*-ビス(トリメチルシリル)-*p*-アミノベンズアルデヒドジエチルアセタールを、水を添加して脱保護しながら縮重合させてポリ(*p*-フェニレンアゾメチン) (*p*PAM)を合成した⁴⁾。MALDI-TOF MSおよびNMRで重合の経時変化を調べ、重合機構を提案した。最近、*m*-体のモノマーを重合させると高収率でしかも選択的に環状 *m*-フェニレンアゾメチンヘキサマー (**Cm6**)が生成することを見出した⁵⁾。本稿では、その合成の詳細、構造解析結果、および生成機構について述べる。

2. 実験

2.1. 試薬

トリメチルクロロシラン(TMCS)、トリエトキシメタンは東京化成工業(株)から、*m*-プロモアニリン、1,1,1,3,3,3-ヘキサメチルジシラザン(HMDS)、プロモエタン、マグネシウムは和光純薬工業(株)から、重水素化クロロホルム(CDCl₃)、重水素化テトラヒドロフラン(THF-*d*₈)、重水素化トリフルオロ酢酸(TFA-*d*₁)はSigma Aldrich Co.から、重水素化*N*-メチル-2-ピロリドン(NMP-*d*₉)はCambridge Isotope Laboratories, Inc.から、それぞれ購入したものをそのまま使用した。テトラヒドロフランとヘキサンは脱水剤にCaH₂を用いて蒸留した。

2.2. 測定

IRスペクトルは日本分光(株)社製JASCO FT/IR-460分光光度計を用いて測定した。¹H-および¹³C-NMRスペクトル測定には、溶媒としてCDCl₃、THF-*d*₈、NMP-*d*₉を用い、

日本電子(株)社製JEOL JNM-LA 500 分光光度計を使用した。標準物質としてテトラメチルシランもしくはジクロロメタン($\delta(^1\text{H})=5.306\text{ppm}$; $\delta(^{13}\text{C})=53.37\text{ppm}$)を用いた。MALDI-TOF MSスペクトルはApplied Biosystems社製Voyager-DEPRO-Tを用い、マトリックスは使用せずに測定した。

2.3. モノマー合成

N,N-ビス(トリメチルシリル)-*m*-プロモアニリン(**2m**): 文献⁴⁾に従って*m*-プロモアニリンから二段階で合成した。収率 44%、Bp 52°C/1.5mmHg。

N,N-ビス(トリメチルシリル)-*m*-アミノベンズアルデヒドジエチルアセタール(**3m**): メカニカルスターラー、アリーン冷却器、滴下漏斗を備えた4つ口フラスコに、マグネシウム、テトラヒドロフラン、およびプロモエタンを入れ、**2m**を滴下した。還流温度で12時間反応させた後、トリエトキシメタンをゆっくり滴下し、還流温度で13時間反応させた。減圧蒸留でBp122°C(2.0mmHg)の留分を収集した。収率 10%。

2.4. 重合

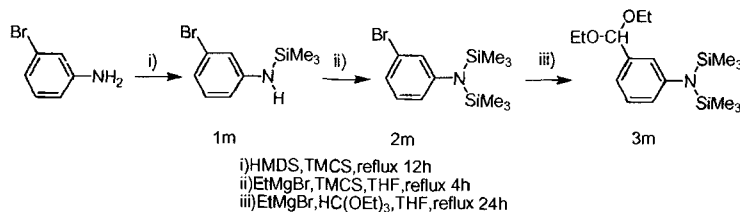
MALDI-TOF MS 解析用サンプル調製: 10ml ガラス製サンプル瓶に **3m** (0.41g, 1.2mmol)、溶媒の THF (2.0g)、開始剤の蒸留水 (0.40g, 22mmol)を加え、室温でマグネティックスターラーを用いて2週間攪拌した。

NMR解析用サンプル調製: ガラス製 5mm ϕ NMRサンプルチューブに **3m** (0.110g, 0.323mmol)、THF-*d*₈ (0.41g)、標準物質として塩化メチレンを数滴加えた。開始剤の蒸留水 (0.410g, 2.27mmol)を加える直前のスペクトルと添加後の経時変化を測定した。

3. 結果と考察

3.1. モノマー合成

AB型モノマーの*N,N*-ビス(トリメチルシリル)-*m*-アミノベンズアルデヒドジエチルアセタール(**3m**)は、文献⁴⁾に準じて*m*-プロモアニリンを出発原料として三段階で合成した。合成経路をScheme 1に示す。一段階目は通常のアミノ基のモノシリル化で、過剰のHMDSと10mol-%TMCS存在下12時間還流した。二段階目は、モノシリル体**1m**にエチルマグネシウムブロマイドを加え、その後TMCSを反応させるジシリル化である。最終段階はグリニャール試薬とトリエトキシメタンを用いて**2m**の臭素原子をジエチルアセタールに変換する反応である。FT-IR、¹H-¹³C-NMRを用いて合成中間体**1m**、**2m**および最終生成物**3m**の構造を確認した。



Scheme 1. Synthesis of *N,N*-bis(trimethylsilyl)aminobenzaldehyde diethyl acetal **3m**.

3.2. 重合

重合は水存在下のTHF中で行った。反応開始から二日後のMALDI-TOF MSスペクトル

に、Scheme 2 に示した Lm3 (Mw=401.5) に対応するピーク ($m/z=402.13$) が現れている (Figure 1(a))。重合溶液は時間とともに無色から黄色そして褐色に変化し、開始から二週間後、白色固体が沈殿する。重合溶液のMALDI-TOF MSスペクトルを測定すると環状 *m*-フェニレンアゾメチンヘキサマー (Cm6, Mw=618.73) に対応するピークが $m/z=619.72$ ($M+H^+$) に観測される (Figure 1(b))。Cm6 の収率は 82% と高く、融点 204.7°C (DSC) である。元素分析の結果は、計算値 ($C_{42}H_{30}N_6+THF+2H_2O$ として) C 76.03、H 5.79、N 11.57 に対して実測値 ; C 75.8、H 5.66、N 12.0 であった。また、FT-IRスペクトル (KBr法) では 1624cm^{-1} に $C=N$ の特徴的なピークが確認できた。

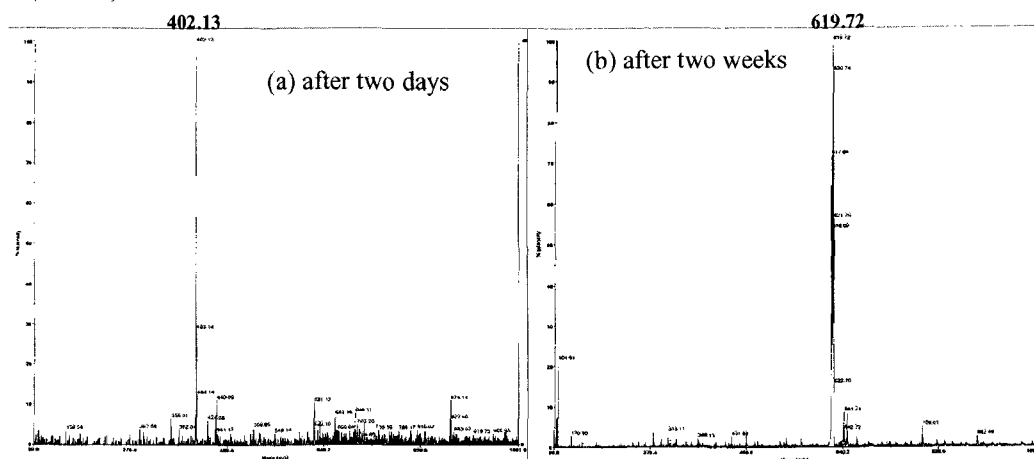


Figure 1. MALDI-TOF MS Spectra of the products obtained after (a) 2 days and (b) 2 weeks reactions.

この化合物はNMPやTFAのような特殊な有機溶媒に僅かに溶解、クロロホルムやDMSOなどの汎用有機溶媒には殆ど不溶である。溶媒にNMP- d_9 を用いて測定した $^1\text{H-NMR}$ スペクトルをFigure 2 に示した。アゾメチン水素が 8.49ppmに現れ、ベンゼン環由来のシグナルが 7.12、7.40、7.63ppmに確認できる。ポルフィリンやフタロシアニンのような環電流効果によるプロトンの大幅な高磁場シフトは観測されず、共役系が広がっていない。これはCm6 が白色粉末であることと一致する。

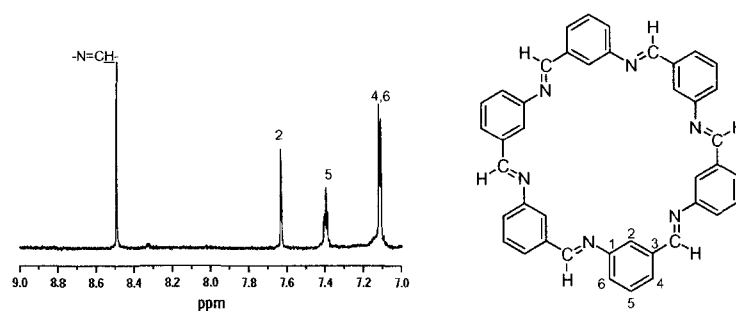
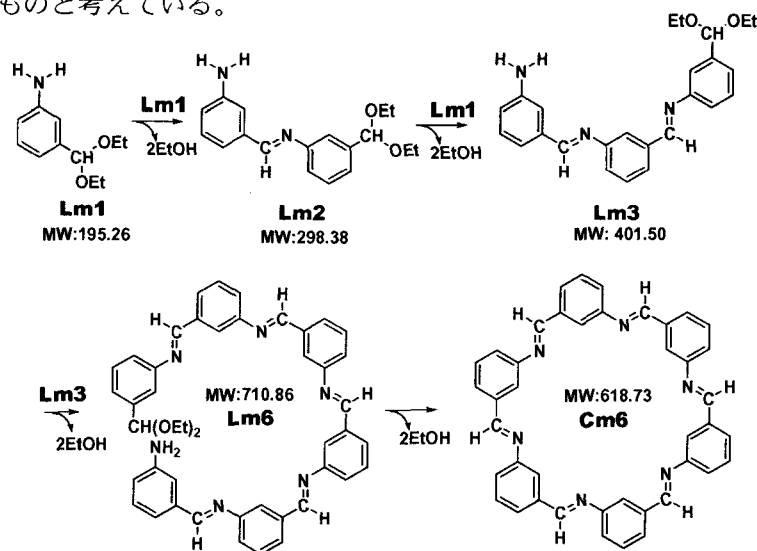


Figure 2. $^1\text{H-NMR}$ Spectrum of cyclic *m*-phenylenenitriplomethylidyne hexamer (Cm6).

MALDI-TOF MS の結果と NMR スペクトルの経時変化から環状 *m*-フェニレンアゾメチンヘキサマー (Cm6) の合成のメカニズムを Scheme 2 のように推定した。まず、モノ

マー**3m** と水とが反応して、ほぼ同時に二個のシリル基が外れる脱シリル化が起こり *m*-アミノベンズアルデヒドジエチルアセタール(**Lm1**)が生成する。次いで、**Lm1** 同士が縮合してアゾメチン結合で繋がったダイマー**Lm2**、これにもう一分子の **Lm1** が反応して鎖状トリマー**Lm3** が生じる。反応開始から二日後に MALDI-TOF MS スペクトルでこの **Lm3** が検出される。その後のスペクトルには、**Lm3** に **Lm1** が逐次縮合した **Lm4**($M_w=504.62$)や **Lm5**($M_w=607.74$)に対応するピークが観測されないことから、**Lm3** 同士が縮合して鎖状ヘキサマー**Lm6**が生じ、最後に **Lm6** の両末端間の縮合反応で **Cm6** が生成するものと考えている。



Scheme 2. A mechanism for the selective formation of cyclic *m*-phenyleneazomethine hexamer (**Cm6**).

4. 結論

AB型モノマーである *N,N*-ビス(トリメチルシリル)-*m*-アミノベンズアルデヒドジエチルアセタール(**3m**)を、*m*-プロモアニリンを出発原料として三段階で合成した。水を含む THF 溶媒で重合させると環状 *m*-フェニレンアゾメチンヘキサマー(**Cm6**)が選択的かつ高収率で得られた。MALDI-TOF MS スペクトル解析から鎖状トリマー**Lm3** が最初に生じ、その後 **Lm3** の二量化を経て **Cm6** が生成すると推定した。

参考文献

- 1) T. Matsumoto, F. Yamada, T. Kurosaki, *Macromolecules* **1997**, *30*, 3547-3552.
- 2) K. Miyazawa, T. Muneto, T. Matsumoto, T. Kurosaki, *Polymer preprints Japan* **1987**, *36*, 324.
- 3) T. Muneto, K. Miyazawa, T. Matsumoto, T. Kurosaki, *Polymer Preprints Japan* **1987**, *36*, 325.
- 4) T. Matsumoto, T. Matsuoka, Y. Suzuki, K. Miyazawa, T. Kurosaki, T. Mizukami, *Macromol. Symp.* **2003**, *199*, 83-96.
- 5) T. Mastumoto, T. Matsuoka, M. Tanaka, T. Haga, *40th International Symposium on Macromolecules (MACRO 2004)*, Paris, P1.1-110.