

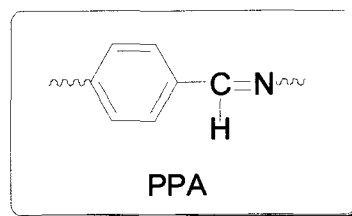
自己縮合型モノマーを用いる全共役ポリアゾメチンの合成

東京工芸大・ナノ科研セ ○田中雅之・松岡俊彦・水上貴之・松本利彦

A new AB-type monomer, *N,N*-bistrimethylsilylated *p(m)*-aminobenzaldehyde diethyl acetal was synthesized *via* three steps from *p(m)*-bromoaniline. A PPV-type polyazomethine, poly(1,4-phenylenenitrilomethylidyne), was prepared by two step method using a solution-processable precursor polymer. The first step polymerization was carried out in THF or HMPA containing water at room temperature, and MALDI-TOF mass spectroscopy proved that products were given as a mixture of the oligomers with 4-11 repeating units per molecule. In the second step, the polymer was thermally converted into the final polyazomethine by heating over 300°C to form a free-standing film. The film was reddish brown and insoluble in common organic solvents. From the ¹H-NMR analysis of the model reaction, the polymerization mechanism was found to be a stepwise polycondensation of 4-diethoxymethylaniline which was formed by removal of two silyl groups the monomer.

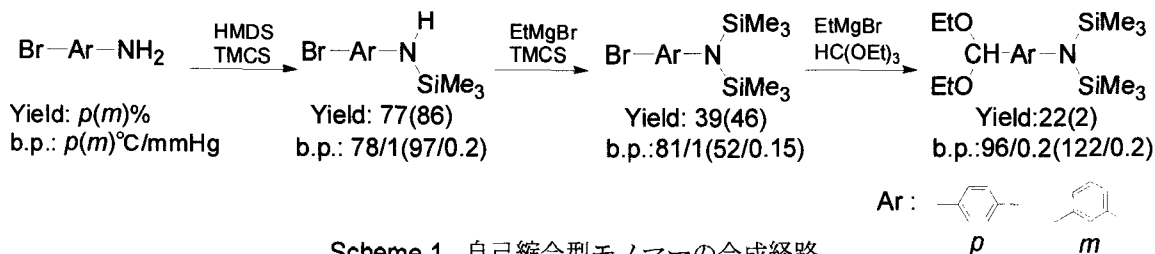
1. 緒論

ポリパラフェニレンビニレン(PPV)と類似構造の全共役ポリアゾメチン(PPA)は導電性、非線形光学特性およびEL特性を示すことが期待されている。しかしながら、芳香族ジアミンと芳香族ジアルデヒドとの重合ではその剛直性を反映して初期段階においてさえ沈殿してしまう。PPAの溶解性を向上させるために、例えば主鎖のベンゼン環にさまざまな置換基を導入したり、チオフェンやフェニルキノキサリンといったヘテロ環を含んだモノマーが用いられてきた。1987年に、我々は*p*-および*m*-アミノベンズアルデヒドのアミノ基とアルデヒド基のそれぞれが保護された構造の自己縮合型モノマー、*N,N*-ジ(トリメチルシリル)アミノ-*p*-あるいは-*m*-ベンズアルデヒドジエチルアセタール(*p*-体モノマー、*m*-体モノマー)を合成し、pPAMおよびmPAMを作製した。しかし、モノマーの構造解析が不十分で、重合機構の詳細は推測の域を出なかった。本研究では自己縮合型モノマーである*p(m)*-体モノマーを再度合成し、その構造解析および重合機構を調べた。



2. 実験

自己縮合型モノマーをモノシリル化、ジシリル化、アセタール化の三段階で合成した(Scheme 1)。以下に具体的な*m*-体モノマーの合成法を示したが*p*-体モノマーの合成法も同様である。また、*p*-体モノマーの重合挙動をNMRで調べ、重合度をMALDI-TOF/MSで測定した。



Scheme 1. 自己縮合型モノマーの合成経路

モノマー合成

N,N-ジ(トリメチルシリル)-*m*-プロモアニリン (モノシリル体) の合成

アリーン冷却器と窒素導入口を備えた 1 L 三ツロフラスコを、窒素ガスを流しながらフレイムドライし、装置の吸着水を取り除いた。窒素気流下、この三ツロフラスコに *m*-プロモアニリン 0.87mol、ヘキサメチルジシラザン(HMDS) 1.46mol を入れ、アイスバスを使用して冷却し、トリメチルクロロシラン(TMCS)を 0.20mol を滴下した後、1 2 時間還流させた。溶液を濃縮後、減圧蒸留で生成物を単離した。

N,N-ジ(トリメチルシリル)-*m*-プロモアニリン (ジシリル体) の合成

ジムロート冷却器、メカニカルスターラー、および窒素導入口を備えた 2L 四ツロフラスコにマグネシウム 1mol を入れ、窒素雰囲気下にて攪拌しながら、ガスバーナーにてフラスコごと十分に乾燥させた。テトラヒドロフラン(THF)500ml を加え、滴下ロータで臭化エチル約 1.2mol を滴下し、マグネシウムが無くなるまで加熱攪拌した。モノシリル体 0.75mol を 5 時間かけてゆっくりと滴下して還流温度で 10 時間反応させた。TMCS 約 2mol を滴下した後、還流温度で 5 時間反応させた。反応溶液を半分まで濃縮し、*n*-ヘキサン 1000ml を加えてマグネシウム塩を析出させた。この溶液を、窒素置換したグローブボックス内にしばらく放置し、上澄み液をデカンテーションでろ過した。ろ過後、ろ液を濃縮し、減圧蒸留することで生成物を単離した。

N,N-ジ(トリメチルシリル)アミノ-*m*-ベンズアルデヒドジエチルアセタールの合成

マグネシウム 0.25mol を入れた 1L 四ツロフラスコを上述したように乾燥させた。THF300mL と臭化エチル約 0.01mol を加えた。その後、ジシリル体 0.34mol を一時間半かけてゆっくり滴下した。マグネシウムが無くなるまで加熱還流させた。次いで、オルトギ酸トリエチル 0.25mol を滴下した後、還流温度で 33 時間反応させた。反応溶液を濃縮し、*n*-ヘキサン 700mL を加えてろ過した。ろ液を常圧で濃縮した後、減圧蒸留することで生成物を単離した。

¹H-NMR を用いて *p*-体モノマー (Fig. 1)、*m*-体モノマー (Fig. 2) の構造を確認した。

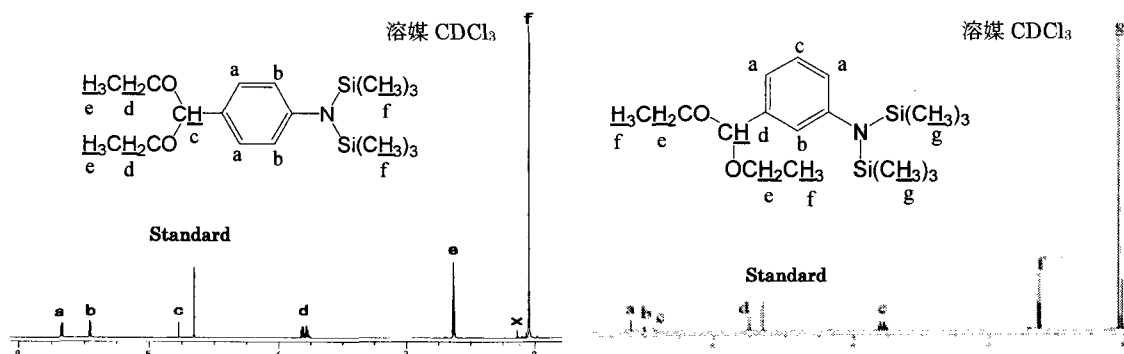


Fig1 *p*-体モノマーの ¹H-NMR

Fig2 *m*-体モノマーの ¹H-NMR

p-体モノマーを用いた重合

サンプル瓶中に水を含むヘキサメチルホスホルトリアミド(HMPA)あるいは THF と *p*-体モノマーとを仕込んで室温で 2 週間攪拌した。THF 溶媒で反応させた試料の重合度を MALDI-TOF/MS を用いて調べた (Fig. 3)。HMPA 溶媒を用いた重合溶媒をガラスプレートに塗布し、300°C で 0.5h 加熱することでフィルムを作製した。このフィルムの FT-IR スペクトルを Fig. 4 に示した。

自己縮合型モノマーのモデル反応

NMR サンプル管 (o.d.:5mm、長さ:180mm) に *p*-体モノマーを 0.147mmol 重水素化ジメチルホルムアミドを 1.0g、標準物質としてジクロロメタンを少量、そして測定の前前に水をマイクロシリンジで 0.294mmol を加えた。500MHz NMR でスペクトルの経

時変化を追跡した。

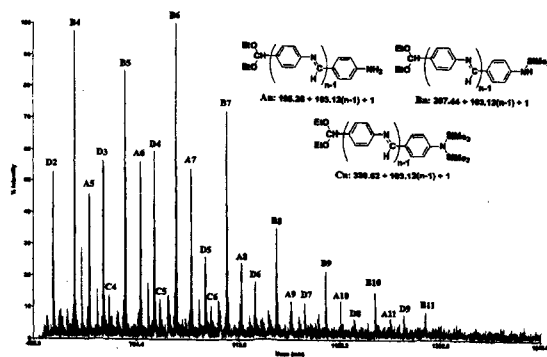


Fig. 3 MALDI-TOF/MS 測定結果

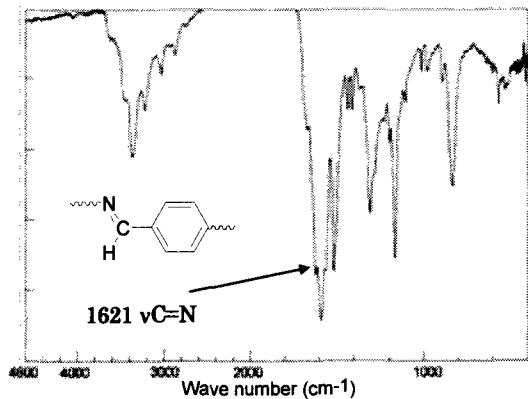
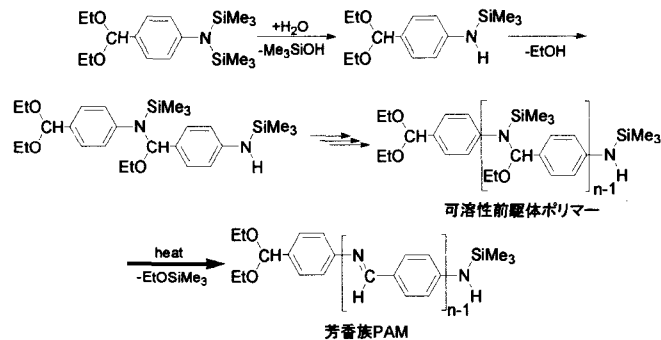


Fig4. pPPA フィルムの FT-IR スペクト

3. 結果と考察

p(m)-プロモアニリンを出発原料とし 3 段階でモノマーを合成した。モノマー合成の反応操作全てにおいて、大気中の水分が混入しないように気をつけた。モノマーは、水のような重合開始剤を避けておけば、冷蔵庫に長期間保存しておくことができる。可溶性前駆体ポリマーを経る 2 段階法

でポリアゾメチンを合成することを試みた。予想した重合機構を Scheme 2 に示した。しかし、Fig. 3 の MALDI-TOF/MS の結果から可溶性前駆体ポリマーの存在は確認されていない。今回、4~11 個のモノマーユニットを持っているアゾメチンオリゴマーが観察された。これは TOF/MS 分析するのに適した THF 可溶性部分であり、沈殿した物質は測定できなかったのが、実際の重合度は 11 以上であるかもしれない。Dn シリーズの構造については不明である。また、¹H-NMR を用いて NMR 管内でおこなったモデル反応の重合機構を推定した。Fig. 5 にベンゼン由来のプロトン付近の拡大、Fig. 6 にアゾメチンプロトン付近の拡大の ¹H-NMR を示し、それぞれの構造も併記した。Fig. 5 から、トリメチルシリル基が一つだけ外れたものは見られないので 2 つのトリメチルシリル基がほぼ同時に外れている事がわかる。およそ 30 分後に非常に小さい強度で現れるシグナル 1~4 は末端がアセタール基で他方の末端がアミノ基である二量体に由来する。スペクトル変化から、二量体化は脱トリメチルシリル化と比べて遅いと推測できる。Fig. 5(b)から、2 週間後、三量体のシグナル 1'~6'と、それより高分子量の生成物のシグナルが弱い強度で現れるのがわかる。また、Fig. 6 はアゾメチンプロトン付近であるが、水を加えてから 1 時間後、最初に生成するアゾメチン(二量体)のシグナルだけが 7.92ppm に観察された。シグナル強度は時間の経過とともに大きくなり、数日後に最大強度となった。4 時間後のスペクトル Fig. 6(a)では、三量体に対応する二つのアゾメチンプロトンシグナル(x と y)は 7.98 と 8.18ppm にそれぞれ確認できる。2 週間後、高い分子量のアゾメチンオリゴマーのシグナルは二量体と三量体のシグナル以外に現れる(Fig. 6(b))。図は示していないが、数時間後、ヘキサメチルジシロキサン



Scheme 2. 予想した重合機構

物質は測定できなかったのが、実際の重合度は 11 以上であるかもしれない。Dn シリーズの構造については不明である。また、¹H-NMR を用いて NMR 管内でおこなったモデル反応の重合機構を推定した。Fig. 5 にベンゼン由来のプロトン付近の拡大、Fig. 6 にアゾメチンプロトン付近の拡大の ¹H-NMR を示し、それぞれの構造も併記した。Fig. 5 から、トリメチルシリル基が一つだけ外れたものは見られないので 2 つのトリメチルシリル基がほぼ同時に外れている事がわかる。およそ 30 分後に非常に小さい強度で現れるシグナル 1~4 は末端がアセタール基で他方の末端がアミノ基である二量体に由来する。スペクトル変化から、二量体化は脱トリメチルシリル化と比べて遅いと推測できる。Fig. 5(b)から、2 週間後、三量体のシグナル 1'~6'と、それより高分子量の生成物のシグナルが弱い強度で現れるのがわかる。また、Fig. 6 はアゾメチンプロトン付近であるが、水を加えてから 1 時間後、最初に生成するアゾメチン(二量体)のシグナルだけが 7.92ppm に観察された。シグナル強度は時間の経過とともに大きくなり、数日後に最大強度となった。4 時間後のスペクトル Fig. 6(a)では、三量体に対応する二つのアゾメチンプロトンシグナル(x と y)は 7.98 と 8.18ppm にそれぞれ確認できる。2 週間後、高い分子量のアゾメチンオリゴマーのシグナルは二量体と三量体のシグナル以外に現れる(Fig. 6(b))。図は示していないが、数時間後、ヘキサメチルジシロキサンのシグ

ナルは-0.39ppmにとても弱く現れた。トリメチルシラノールのメチルプロトン(-0.43ppm)のシグナル強度は減少するのに対し、ヘキサメチルジシロキサン(シグナルの強度は時間の経過とともに増大した。ジエチルアセタール基とアミノ基の反応によつ

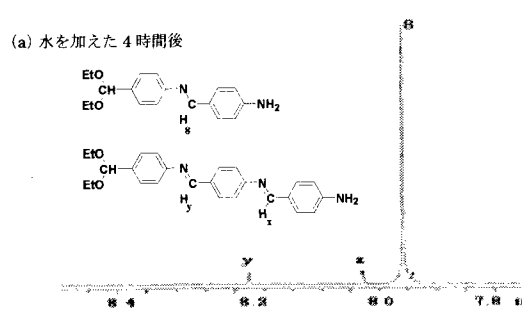
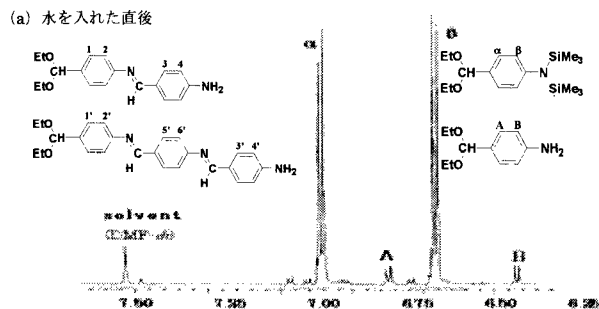
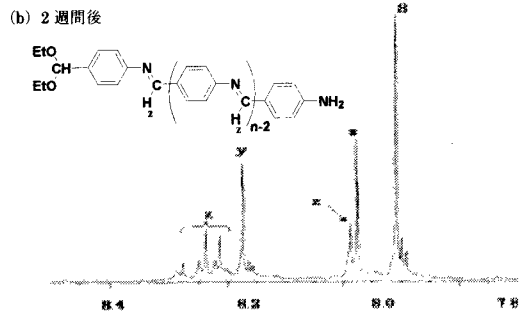
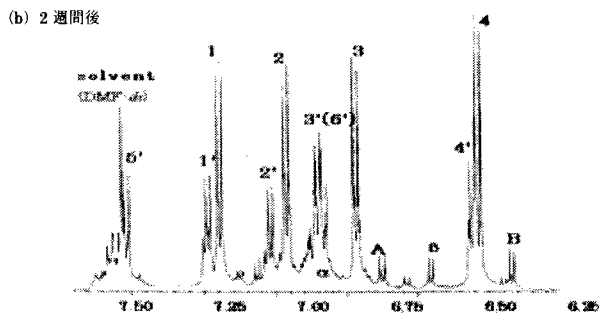
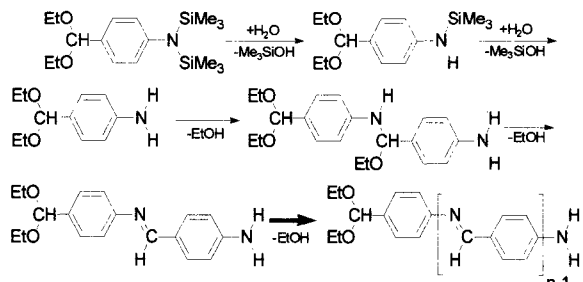


Fig. 5 ベンゼン環プロトン付近の拡大

Fig. 6 アゾメチンプロトン付近の拡大

てできたエタノールに対応しているシグナルがおよそ 30 分後に現れ、その強度は次第に増加した。これらの結果から、重合は予想(Scheme 2)とは異なり、Scheme 3 に示すような機構で進行するものと考えられる。残念ながら、今回、我々は可溶性の中間体ポリマーが存在するという証拠を見出すことができなかった。しかし、THF 溶媒中で重合した生成物の MALDI-TOF/MS スペクトルには、末端がジシリルかモノシリルであるオリゴマーのピークが見られる。このことから可溶性前駆体ポリマーの寿命が短い



Scheme 3 TOF/MS 測定から示唆される重合機構

ことが示唆される。もちろん、重合機構の違いは重合溶媒などの重合条件に依存する。重合溶液(HMPA)をガラスプレートの上で 300℃以上、0.5 時間加熱することによって、幾分ブリットルなフィルムが得られた。フィルムは通常の有機溶媒に不溶で、その色は赤茶色であった。フィルムの IR スペクトルを Fig. 4 に示した。1621cm⁻¹のピークはアゾメチンに特徴的な C=N 伸縮振動をあらわしている。

4. 結論

*p(m)*プロモアニリンから 3 段階で新しい自己縮合型モノマー、*N,N*-ジ(トリメチルシリル)アミノ-*p(m)*-ベンズアルデヒドジエチルアセタールを合成した。2 段階法でこれを重合し、MALDI-TOF/MS と ¹H-NMR 測定から重合度 4~11 のオリゴマーの存在を確認した。得られたポリアゾメチンは通常の有機溶媒に不溶で、赤味がかつた茶色のフィルムで幾分ブリットルであった。

参考文献

1. 松本利彦 他, 4th International Symposium "POLYCONDENSATION 2002" 予稿集, pp28-29.