

UDC 547.821.4-126
542.953.2

ポリピリジンジイル化合物に関する研究 第 I 報

Studies on Polypyridinediyl Compounds I

—2,6-ポリエチニルピリジンオリゴマーの合成—

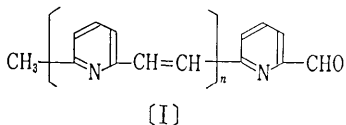
Syntheses of 2,6-Polyethinylpyridine Oligomers

後藤 信行・中島 利誠・黄 清孝・池原 豊治

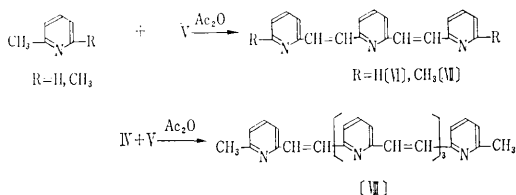
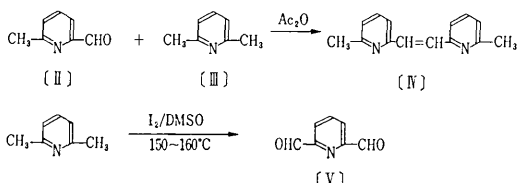
Nobuyuki GOTOH, Toshinari NAKAJINA, Fuang Chin Kou and Toyoji IKEHARA

緒 言

ピリジン核の α , γ -位のメチル基が活性に富み, アルデヒドで処理すると容易に脱水縮合を起こし, エチレン結合が高収率で生成することは古くから知られており, A. N. Chigir ら¹⁾は 2-メチル-6-ピリジンアルデヒドを無水酢酸存在下, 200°C で封管重合し, ポリエチニルピリジン [I] を合成し, このポリマーが $10^{-11} \sim 10^{-12}$



$\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ($\Delta E = 0.6 \sim 0.7 \text{ eV}$) の暗電導性と $10^{-9} \sim 10^{-11} \text{ ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ の光電導性を持つと報告した。このことからピリジン環の 2,6-位で連結されたエチレン結合のピリジン環を通した共役が考えられるが, 一方, m-ポリフェニレンのベンゼン環は共役を伸ばさないことが古くから知られており²⁾, ベンゼン環がピリジン環に変わることにより, このようなことが起きるとしたら, これは非常に興味深い。Chigir らのポリマーは $267.5 \text{ m}\mu$ にピリジン環に基づく強い吸収ピークがあり, $315 \text{ m}\mu$, $360 \text{ m}\mu$ にわずかに存在が認められる程度の弱い吸収の肩が出ている。Chigir らは, この 2 つの吸収を高分子ポリエチンに基づく吸収とみなし, 共役二重結合の長さを 4~6 と報告している。彼らは蛍光スペクトルの結果も参照しているが, これだけの結果から上記の結論を出すには問題がある。この点に関して, 検討を加えるため, 先づ数種のポリエチニルピリジンオリゴマーを合成した。合成経路を次に示した。



まず, 2-メチル-6-ピリジンアルデヒド [II] と 2,6-ルチジン [III] を 1 対 4 モル比で反応させ, 60% 収率で 2 量体 [IV] を得た。[II] と [III] のモル比を変えて反応させると各種のオリゴマーが得られたが, このようにして得た反応混合物中には [I] のオリゴマーも含まれ, カラムクロマトグラフィーを用いても目的物の分離精製が困難であった。ついで, ルチジンよりピリジンアルデヒド [V] を合成し, これと [III] を 1 対 8 モル比で反応させて, 50% 収率で 3 量体 [VII] を得た。また, [IV] と [V] を 6 対 1 モル比で反応させて, 29% 収率で 5 量体 [VIII] を得た。3 量体の IR スペクトルに 980 cm^{-1} のトランスオレフィン水素の面外変角振動に基づ

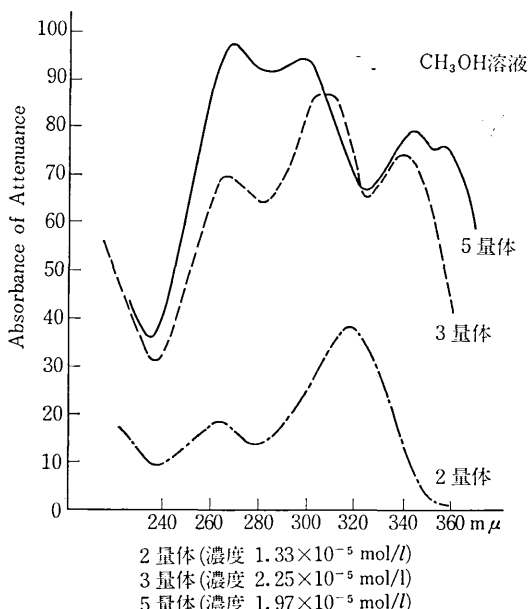


図 1 ポリエチニルピリジンオリゴマーのUVスペクトル

* 東京大学生産技術研究所 第4部

研 究 速 報

く強い吸収があり、シス形に特徴の吸収が見られないこと、また NMR 吸収の τ 2.8 付近のオレフィンプロトンと思われる吸収線のスピニング結合定数が 17 cps であることから、この 3 量体はトランス・トランス構造を持つと思われる。得られた化合物の UV スペクトルを図に示した。図よりわかるように、ピリジルエチレンが増すにつれて長波長側の吸収は長波長へシフトしており、確かにポリエン間の共役性が認められるが、このスペクトルのくわしい検討については次報にゆずりたい。

実験と考察

2-メチル-6-ピリジンアルデヒドは市販品試薬（東京化成）をそのまま用いた。

2,6-ルチジン、無水酢酸、ジメチルスルホキシドはいずれも試薬 1 級（和光純薬）を蒸留精製して用いた。沸点はそれぞれ 146~167°C, 141~142°C, 89.5°C/25 mm Hg であった。

2 量体 (IV) の合成

文献³⁾に従って合成した。収率 60%, b. P. 148~149°C/1.5 mmHg, m. P. 109.0~112.5°C, VPO による分子量 203 (理論値 210), 紫色の螢光がある。NMR によるメチルプロトン (τ 7.5) 対その他のプロトン (2.4~3.2 τ) の比が 3 対 4 で理論値と一致した。また、2-メチル-6-ピリジンアルデヒドに対してルチジンを 10 モル倍程度の大過剰を用い、反応後減圧で溶媒ならびに未反応分を留去し、残分をベンゼン展開剤で活性アルミナ ($R_f=0.61$ ベンゼン/ベンゾアントロン) を用いてカラムクロマトグラフィーで分離、初めの螢光部をベンゼンで再結晶すると 2 量体が簡単に収率良く得られた。

ピリジン-2,6-ジアルデヒドの合成

文献⁴⁾を参照して合成した。300 ml 三角フラスコに 2,6-ルチジン 22.0 g (0.19 モル) とヨウ素 52.0 g (0.20 モル) を入れて、冷却しながらかきまぜると固化して錯体を形成した。これを少量の DMSO に溶かした。この時、少し温めるとすぐ溶解した。1 l の 4 ツロフラスコ中にあらかじめ DMSO を 130°C に加熱しておき、かきまぜながら、徐々に添加した。使用した DMSO の全量は 400 ml で 10 ml/0.01 モル I₂ であった。添加終了後、徐々に温度を上昇させ 150~160°C で 45 分間反応させた。この間、激しい反応が起こり DMS が発生した。反応後、冷却して、飽和炭酸ナトリウム水溶液で中和し、エチルエーテルで 4~5 回抽出し、無水芒硝で脱水、冷暗所に 1 晩放置後ろ過して、エーテルを留去し、黄褐色結晶が得られた。これをアスピレータ減圧下で 80~110°C で昇華させ、得られた黄色結晶をベンゼンから再結晶して淡黄色結晶が得られた。

収率 40% (5.5 g), m. p. 123.5~125.0°C, NMR によるアルデヒドプロトン (τ -0.20) とピリジンプロトン (1.85 τ) の比が 2 対 3 で理論と一致した。この反応において、2,6-ルチジンとヨウ素を 1 対 2 モル比で反応させたところ、2,6-ルチジン、2-メチル-6-ピリジンアルデヒドおよびピリジン-2,6-ジアルデヒドが 1 対 1 対 0.6 モル比で生成したが、2,6-ルチジンとヨウ素を 1 対 1 モル比で反応させると、2,6-ルチジンとジアルデヒドが 6 対 5 モル比で生成し、メチルピリジンアルデヒドは生成しなかった。

3 量体 (VII) の合成

50 ml なす形フラスコ中に 2,6-ルチジン 12.8 g, ピリジン-2,6-ジアルデヒド 2.0 g および無水酢酸 4.0 ml を入れて、170~175°C, 3 時間還流させると、黒色粘性液体を得た。減圧下で無水酢酸と未反応ジアルデヒドを留去して得た黒色粘性固体を、ベンゼン 200 ml に入れ、15 分間加熱還流した後、ろ過してそのろ液を約 20 ml まで濃縮して析出した褐色沈殿をろ過して、ろ液をクロマトグラフィー (担体: 活性アルミナ $R_f=0.60$ ベンゼン/ベンゾアントロン, 溶媒: ベンゼン) にかけて初期溶出分中の螢光帯を集めた。得られた無色板状結晶は青緑色の螢光があった。収率 50% (2.5 g), m. p. 135.5~137.5°C, NMR のメチルプロトン (7.4 τ) 対その他のプロトン (2.2~3.0 τ) の比が、6 対 13 で、理論値と一致した。また、ベンゼン濃縮時の沈殿析出物について m. p., NMR, IR などより 5 量体であることが確認されたが、少量のため精製できなかった。

ルチジンとピリジンジアルデヒドを 10 対 1 モル比で反応させると、分離がさらに容易になり、82% 収率で 3 量体が得られた。一方、2 量体とメチルピリジンアルデヒドの反応でも 3 量体が得られるが、副反応物が多く収率が低かった。

5 量体 (VIII) の合成

100 ml なす形フラスコに 2 量体 (IV) 13.1 g とジアルデヒド (V) 1.65 g ならびに無水酢酸 40 ml を入れて、145°C に 10 時間反応させた。反応後、無水酢酸と未反応ジアルデヒドを減圧留去し、得られた黒色粘性固体をカラムクロマトグラフィー (担体: 活性アルミナ, $R_f=0.60$ ベンゼン/ベンゾアントロン, 溶媒: ベンゼン) にかけて、未反応の 2 量体のみを溶出させた。完全に 2 量体を除去した後、クロロホルムで展開し、溶出液から赤褐色固体を得、これを再びカラムクロマトグラフィー (担体: 活性アルミナ $R_f=0.50$ ベンゼン/ベンゾアントロン, 溶媒: クロロホルム) にかけて、初期溶出分の螢光帯から黄白色無定形結晶 2.5 g を得た (m. p. 205~215°C)。これをエタノールから再結晶し、無色無定形

結晶 1.8 g (m. p. 210~214°C) を得た。収率 29%, V PO による分子量 515 (理論値 519), MS の親ピーク 519, NMR のメチルプロトン (τ 7.4) 对其他のプロトン (2.1~3.1 τ) の比は 7 対 27 で理論値と一致した。この結晶は 3 量体に比して顕著な螢光を示さなかった。

NMR 測定でご助力頂いた特別研究員小川昭二郎博士に感謝します。
(1972 年 1 月 31 日受理)

文 献

- 1) A. N. Chigir, V. F. Novikova, I. D. Kalikhman, Yu. I. Chumakov, M. I. Cherkashin, A. A. Berlin Vysokomol. Soedin., Ser. A 1969 11 (8) 1805
- 2) E. S. Stern, C. J. Timmons, Electronic absorption Spectroscopy in Organic Chemistry (Edward Arnold Publishers LTD London) 1970
- 3) W. Baker, K. M. Buggle, J. F. M. Mcomie, D. A. M. Watkins J. Chem. Soc., 3594 (1958)
- 4) A. Markovae et al. J. Org. Chem., 35, 841 (1970)

次 号 予 告 (6 月 号)

研究解説

(退官記念)

研究生活を顧みて.....	沢 井 善三郎
熱間タンデム圧延の圧延温度の予測法について.....	阿 高 松 男

研究速報

1, 1, 1-トリクロロエタンと α, ρ , 不飽和化合物との反応	佐 藤 藤 藤 藤 妹 尾 尾 尾 尾 浅 原 原 原 原	瑞 学 三 照
加速パターンが仕上板の板厚, 形状に及ぼす影響についての考察.....	阿 高 松	男
広幅断面のロール形成に関する実験的研究 第 3 報.....	鈴 木 木 木 新 谷 谷 谷	弘 学 賢 弘 学 賢
広幅断面のロール形成に関する実験的研究 第 4 報.....	鈴 木 木 木 新 谷 谷 谷	弘 学 賢 弘 学 賢
有限要素法による拡散問題の解析 第 1 報.....	藤 藤 藤 藤 木 本 本 本 本 川 井 井 井 井	義 哲 健 忠 信 昭 一 彦

研究室紹介

根岸研究室.....	根 岸 勝 雄
------------	---------