

芳香族環状ポリイミンの合成とレドックスによる キャビティー構造のスイッチング

金澤洋彦・樋口昌芳・山元公寿

Synthesis of Polyaromatic Imine Macrocycles, the Redox Properties, and Electrochemical Control of the Cavity Structure.

Hirohiko KANAZAWA, Masayoshi HIGUCHI, and Kimihisa YAMAMOTO

Department of Chemistry, Faculty of Science & Technology, Keio University,
Yokohama-shi, Kanagawa 223-8522, JAPAN

A para-substituted aromatic ring can be regarded as a rotator with the para-rotation axis. When it is incorporated in wider π -conjugated system, quinoid structure is generated accompanied with the redox on the substituted group at 1,4-position, and the axis is fixed. Based on this thought, we composed the new class of macrocycles in which the flap-like movement was controlled by redox using lock and release of the axis. Furthermore, when a molecule recognition site was introduced into this molecular flap system, molecule recognition was controlled and it was clarified that this system was used as a novel molecule recognition switch.

1. 緒言

イミンはC=N結合を有する化合物の総称であり、 Schiff塩基・アゾメチン・アニルなどと呼ばれている。芳香族系のポリフェニルアゾメチンは古くから知られている π 共役高分子であるが、その溶解性の乏しさから構造や特性についての知見は十分に得られていないと言える。しかし、イミンが持つ窒素原子は有機・無機ハイブリッド材料を指向した金属錯体化や多彩なレドックス特性の付与という点で極めて有望な分子骨格であると考えられる。本研究では、芳香族環状ポリイミンの合成とレドックス特性について報告する。

2. 環状フェニルアゾメチン及びその還元体

四塩化チタン存在下、*p*-フェニレンジアミンと1,4-ジベンゾイルベンゼンの A_2B_2 型重合反応を詳細に検討した結果、過剰量の四塩化チタンとアミンモノマーを逐次的に加えることで、環状化合物のみが得られた。反応物のMALDI-TOF MS測定では、環状物に帰属されるピークだけが観測され、選択的環化反応が進行している。分取HPLCにより各環員数(4~20量体)の環状オリゴマーをトータル収率91%で単離した(Scheme 1)。さらに、同様の条件において4-アミノ-4'-ブロモベンゾフェノンのAB型重合を行った。

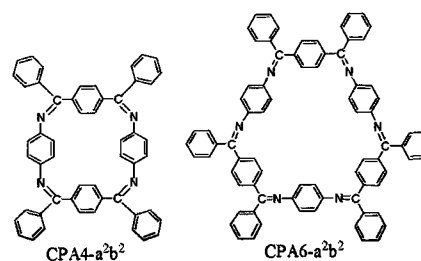
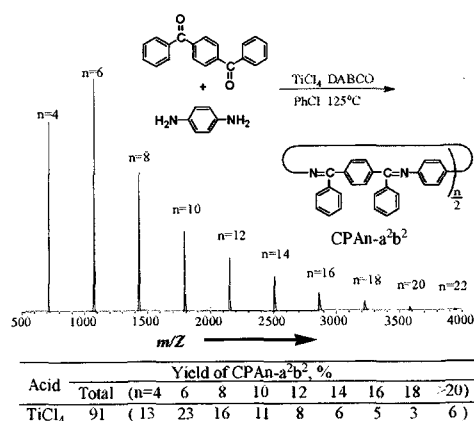
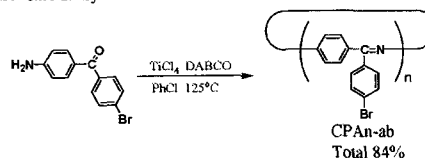


Figure 1. Cyclic Phenylazomethine Macrocycles

Scheme 1. Synthesis of CPAn-a²b²



Scheme 2. Synthesis of CPAn-ab



この場合にも、反応混合物のMALDI-TOF MS測定では、環状物に帰属されるピークだけが観測された。分取HPLCにより各環員数の環状オリゴマーをトータル収率84%で単離した(Scheme2)。得られた環状体はいずれもクロロホルムやTHFなどの有機溶媒に高い溶解性を示した。

環状物の分子構造

単離した環状物の分子構造を ^1H , ^{13}C NMRとX線結晶解析から明らかにした。アゾメチン結合にはE/Zの幾何異性が存在するが、CPA4- a^2b^2 の ^{13}C NMRではイミン炭素のピークは1本のみ観測され、さらに結晶解析から4つのアゾメチンはすべてZ構造であった。CPA6-abでは、イミン炭素のピークが3本見られることから、E構造が1つ挟まった長方形の分子であることが示唆された。CPA6- a^2b^2 においてアゾメチン炭素は複数の分裂したピークとして観測されたが、結晶状態ではEとZが交互に配列して観測されたが、結晶状態ではEとZが交互に配列し三角形を基調とした分子構造であることがX線結晶解析から明らかとなった(Fig.2, c-I)。結晶化前後でNMRスペクトルが変化しないことより、室温溶液状態ではE/Zの異性化が生じ、EZが交互に配列したオリゴマーが結晶化するものと考えられる。またCPA6- a^2b^2 では三角形分子が極めて規則的な分子集積構造をとっていることが判明した(Fig.3)。

環状物の酸化還元特性

合成した環状化合物のうち a^2b^2 型が酸をドーピングすることによりレドックス活性になることを見出した(Fig.4)。トリフルオロ酢酸(TFA)存在下、CPA4- a^2b^2 のサイクリックボルタンメトリーを測定、2段の可逆な酸化還元波が観測された。また、TFA存在下電解同時UV-visスペクトル測定により-0.65V付近でキノイド構造に帰属できる長波長側での新たな吸収が観測された。ネルンストプロットの傾きはそれぞれ-120、0mV/-log[TFA]となった。以上の結果から、CPA4- a^2b^2 のレドックス機構は4電子、4プロトンが2段階で関与するルートであると考えられる。

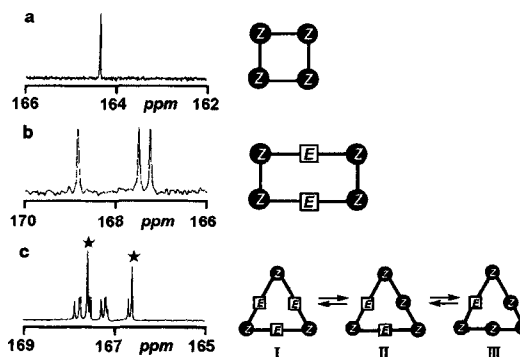


Figure 2. The ^{13}C NMR spectra (only peaks attributed to azomethine carbons), shapes, and (E)/(Z)-conformations of (a) CPA4- a^2b^2 , (b) CPA6-ab, and (c) CPA6- a^2b^2 . The marked peak (★) in c are attributed to azomethine carbons of the isomer I.

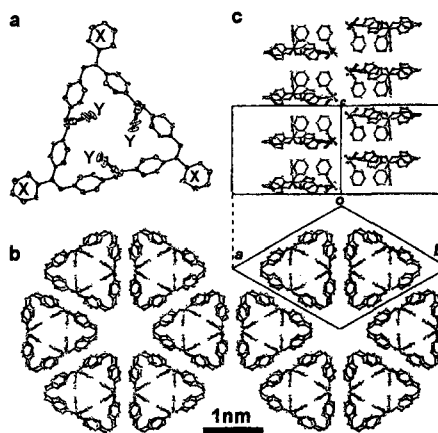


Figure 3. ORTEP drawing of (a) CPA6- a^2b^2 with 20% ellipsoid and the packing structure; (b) top and (c) side view (the phenyl rings shown as "X" in the Figure 3a are omitted for easy understanding of the packing of the packing structure).

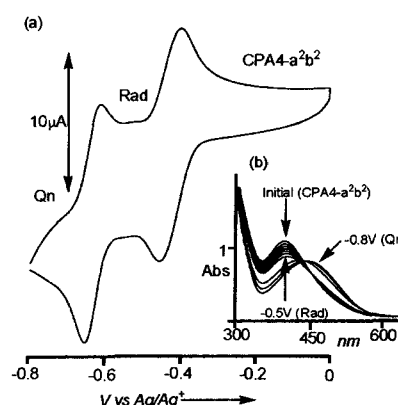


Figure 4. (a) Cyclic voltammogram of CPA4- a^2b^2 (1mM) in 0.2M TBABF₄/acetoneitrile in the presence of trifluoroacetic acid(4mM)(scan rate: 100mV/sec; electrode: Pt). (b) UV-vis spectra of the solution ([CPA4- a^2b^2]: 0.5mM; optical path length: 1mm) at the potential between -0.8 and -0.3V vs Ag/Ag⁺.

イミンの還元反応(アミンへの変換)

CPA4-a²b²をトリフルオロ酢酸存在下、クロロホルム・メタノール混合溶媒中でシアノ水素化ホウ素ナトリウムを用いて化学的な還元反応を行った。還元反応は室温下速やかに進行し、対応するアミンが得られた。イミンは光学活性なアミノ酸合成の重要な前駆体であるが、この環状イミンの炭素も還元後はRまたはSの立体化学が生じる。還元生成物の¹H NMRは極単純なものとなり、本還元反応が立体選択的に進行していることを示唆した。そこでX線結晶構造解析から炭素周りの立体を調べたところRSRS,meso体であることが判明した。環の立体的な効果により単一の構造を有する還元体を得ることができた。

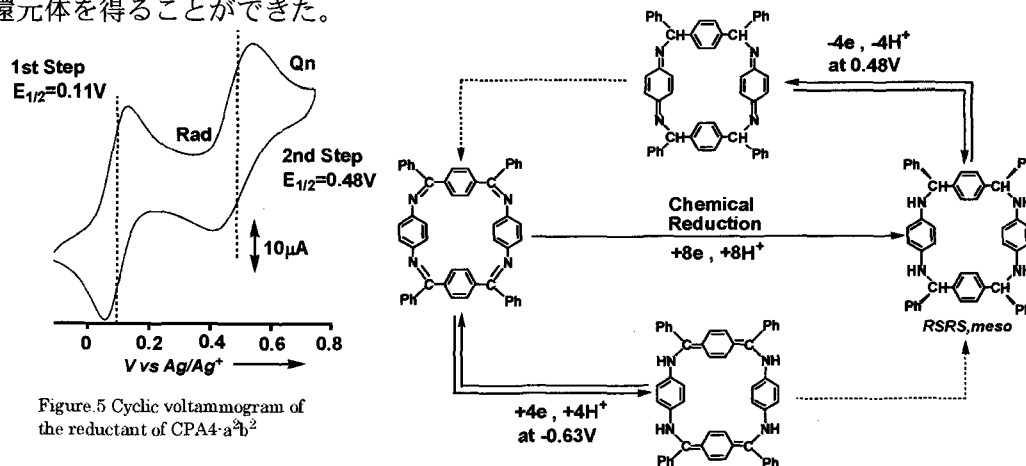


Figure.5 Cyclic voltammogram of the reductant of CPA4-a²b²

Figure.6 Two way redox system of CPA4-a²b²

還元体の酸化還元特性

サイクリックボルタンメトリー測定を行ったところ、正の電位域で2段の可逆な酸化還元特性を示した。電解同時UV-visスペクトル測定により+0.2V付近でセミキノンラジカル構造に帰属できる長波長側での新たな吸収が観測された。さらに+0.6V付近ではキノイド構造に帰属できる吸収が観測された。以上の結果から、CPA4-a²b²の還元体のレドックス機構は4電子が2段階で関与するルートであると考えられる。

キャビティー構造の変化

このように、CPA4-a²b²は酸ドープにより負の電位域でキノイド構造まで還元された。また、化学的に還元した環状体では正の電位域でキノイド構造まで酸化された。よって、このイミン環状体はレドックス過程において1骨格を元に4つのキャビティー構造に変換できる環状体であることが判明した。キャビティーの構造変化を利用した可逆かつ多重な分子認識制御に供する骨格としてこの、環状イミン構造が有用であると考えられる。

3, 環状キノンイミン

レドックスによる構造変化が大きい分子設計としてレドックス前後において分子内で結合の入替が生じるようなレドックス様式に着目し、パラフェニレンジアミン構造を選択した。モノクロロベンゼン中、アントラキノンと4,4'-メチレンジアニリンの四塩化チタンによるA₂B₂型脱水縮合反応からジアミン構造に対して酸化型である環状キノンイミンの合成を行った。得られた、各環員数の環状オリゴマーについてそれぞれを単離し、¹H、¹³C NMR、から構造を、トリフルオロ酢酸(TFA)存在下におけるサイクリックボルタンメトリー(CV)測定、電解同時UV-Vis測定から酸化還元機構を調べた。還元体は酸化体をアセトニトリル中においてSnにより還元し得た。酸化体及び還元体の結晶を溶媒拡散法で作成しX線解析により直接的に立体配座を求めた。

合成

反応終了後、系内は直鎖と環状オリゴマーの混合物になった。シリカゲルクロマトグラフィーで環状成分を分け、HPLCを用いて環状4及び6量体をそれぞれ4%、17%で単離した。単離した酸化体はTFA存在下、Sn粉末と攪拌することにより対応する還元体が定量的に得られた。同定は、NMR、TOF-MSにより行った。

^1H NMR

酸化体、還元体の ^1H NMRを測定したところ、酸化型ではアントラキノン部分に帰属できるプロトンは2組観測されかつ、1組は1ppm以上高磁場に位置している。これは明らかにシクロファン内孔における芳香環からの遮蔽効果によるものと考えられる。すなわち、アントラキノン側鎖芳香環上のプロトンのうち1組 (Fig.7a) が内孔に存在し、アントラキノン部分が横向きの配座をとっていることを示している。還元体では、アントラセン部分のプロトンは1組のみ観測されていることから、環に対して縦向き配座をとっていることが示唆される (Fig.7)。

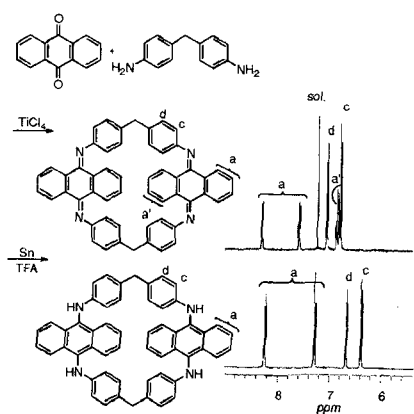


Figure 7 Synthesis of Quinone-imine Macrocyclic(tetramer) and ^1H NMR spectra of the oxidant and the reductant.

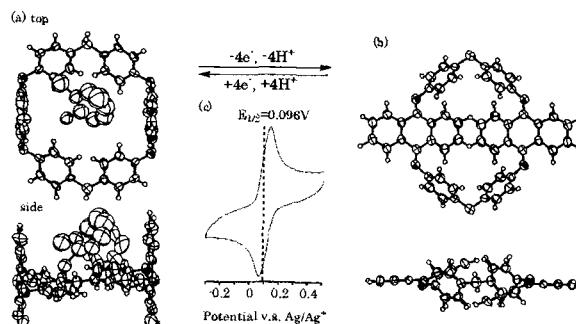


Figure 8. The structural change of cyclic tetramer in redox process. (a) ORTEP drawing of the benzenoid (reduced) form. (b) The quinoidal (oxidized) form. (c) Cyclic voltammogram of the tetramer (0.2mM) in 0.2M TBABF₄ / acetonitrile:chloroform=1:1 in the presence of 0.5M trifluoroacetic acid and a redox mechanism.

CV測定

環状4量体のCV測定を行ったところ、可逆安定な1段の鋭いCV波形を得た。酸化還元機構を調べたところ、4電子4プロトン過程のアミン-キノンイミン変換に対応するレドックスであることが判明した。すなわち、CV過程で生じる還元体と化学的還元により得られた還元体は同一であることが判明した。

X線結晶構造解析

合成した環状4量体の酸化体、還元体それぞれの結晶を作成し四軸型X線回折計で結晶解析を行った。すると、 ^1H NMRで示唆されたように、酸化体は環に対して横向きでありシクロファンの内孔は完全にアントラキノン部分で塞がれている。一方、還元体ではアントラセン部分が環に対して立ち上がりおりキャビティーが形成されている。さらに、このキャビティー内には、再結晶溶媒が存在しており分子認識を行うためのある程度の空間が存在していることが判明した (Fig.8)。

4. 参考文献

樋口昌芳、金澤洋彦、山元公寿： *Org. Lett.*, 5, 345, 2003.