

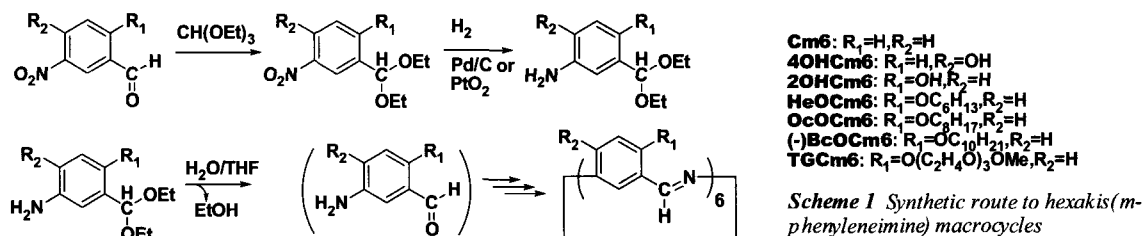
環状ヘキサキス (*m*-フェニレンイミノメチレン)の合成と特性解析

東工芸大ナノ研 菅谷冨織・石田貢三・松本利彦 八戸高専物工 菊池康昭

Abstract: Recently, we have succeeded in quantitative synthesis of *m*-phenyleneimine macrocycle(**Cm6**) on the basis of precipitation-driven cyclization and dynamic covalent chemistry of the imine linkage¹⁾. **Cm6** molecules aggregate in slipped-parallel by π -stacked interaction and form a columnar assembly. A novel cyclophane-type macrocycle, cyclic *hexakis* (*m*-phenyleneiminomethylene) **Cm6H** was prepared conveniently in high yield by hydride reduction of the imine linkage of **Cm6**. The macrocycle **Cm6H** was soluble in organic solvents such as THF and dil. HCl aqueous solution. The macrocycle solubilized fullerene C60 in DMSO with formation of the CT-complex. **Cm6H** formed the 1:1 inclusion complex with Indigo Carmine in dil HCl aq. soln. The molecule is expected to be a new candidate of host-molecule in inclusion chemistry.

1. 緒言

われわれは、沈澱誘導環化および動的共有結合化学に基づいて、*m*-フェニレンイミン型大環状分子およびその類縁体 **Cm6s** を定量的に合成することに成功している (*Scheme 1*)¹⁾。今回は、環状ヘキサキス (*m*-フェニレンイミン) **Cm6** のイミン結合を還元したイミノメチレン型新規大環状分子 **Cm6H** を簡便に合成する手法、およびその空洞を利用した包接挙動について報告する。



2. 実験

2.1. 環状ヘキサキス (*m*-フェニレンイミノメチレン) **Cm6H** の合成

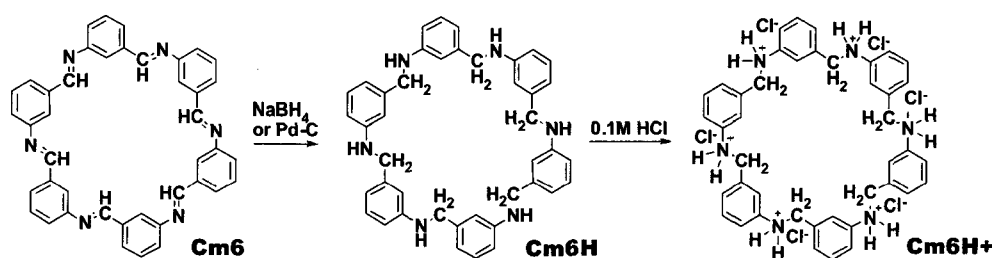
Cm6H の前駆体となる **Cm6** は、*Scheme 1* に示したように *m*-ニトロベンズアルデヒドから三段階で合成した。まず、アルデヒド基をアセタール化して保護し、次いでニトロ基をアミノ基に水素接触還元してモノマーである *m*-アミノベンズアルデヒドジエチルアセタールを合成し、水を開始剤に用いて脱保護重縮合することで定量的に **Cm6** を得た。**Cm6** の水素接触還元：150mL ガラス製オートクレーブに **Cm6**、THF 溶媒、Pd-C もしくは PtO₂ を仕込み、水素 10atm を充填して室温で 1 日攪拌した。セライトを通して反応液から触媒を除去し、溶媒留去して生成物を得た。**Cm6** のヒドリド還元：THF/MeOH 混合溶媒に **Cm6** および還元剤 (NaBH₄ または NaN(OAc)₃H) を加え、この懸濁液を室温で数時間攪拌した。得られた反応溶液に還元剤と THF を所定量添加し、さらに 1 日間攪拌した。この添加操作を 3 回繰り返し、計 2~3 日間反応させ、生成物を白色固体として回収した。

2.2. 測定

Cm6H とフラーレン C60 やインジゴカルミン(IC)の DMSO 溶液あるいは 0.1M 塩酸中における UV-vis スペクトル、およびトルエン溶液の蛍光 (発光) スペクトルを測定した。DMSO およびトルエン溶液は、窒素ガスを 30 分間バブリングし、3 時間超音波照射した後 1 日静置して調製した。

3. 結果および考察

環状ヘキサキス (*m*-フェニレンイミン) **Cm6** から水素接触還元とヒドリド還元のと通りの方法で還元体 **Cm6H** を合成し、0.1M 塩酸に溶解させて **Cm6H+** 水溶液を調製した (*Scheme 2*)。



Scheme 2. Synthesis of cyclic hexakis(*m*-phenyleneiminomethylene) **Cm6H** and its HCl salt **Cm6H+**.

Pd-C または PtO₂ を触媒とした水素接触還元の結果を *Table 1* にまとめた。圧力は初期圧 10atm から減少した値を表し、理論値は 1.15atm である。環状ヘキサキス (*m*-フェニレンイミン) **Cm6** は THF に僅かに溶解するが、水が存在するとイミン結合が加水分解して、アルデヒド基とアミノ基を末端とする鎖状オリゴマーに換わる。THF に溶解した少量の **Cm6** を効率よくヒドリド還元するには、水素源となるアルコール中で分解する還元剤を補給しながら反応させなければならない (*Table 2*)。 **Cm6** の THF/MeOH 懸濁液に還元剤 NaBH₄ を添加して室温で磁気攪拌し、その後 NaBH₄/THF を補給しながら反応させると、生成物が固体として沈澱し、ろ別することによって簡便に分離回収できた。ろ液に溶解しているものも回収して合計すると、約 90% の高収率で **Cm6H** が得られた。

Table 1. Synthesis of **Cm6H** by catalytic hydrogenation of **Cm6**.

Cm6(g)	THF (ml)	cat. (g)	atm	time* (h)	yields(%)
0.48	50	(Pd-C) 0.28	2.1	23.5	61
0.48	50	(Pd-C) 0.45	2.2	23	16
0.48	50	(PtO ₂) 0.05	2	24	-

* Stirring time

扁平板状構造の **Cm6** はπスタッキングによってカラム状に積層しているため殆どの有機溶媒に不溶もしくは難溶であり、かつ熱分解温度より低い範囲に融点を持たない。

半経験的な分子軌道計算ソフト (MOPAC2000) を使って構造最適化すると、**Cm6H** はベンゼン環が大環状面に対してある角度で立ち上がった構造をとっている。**Cm6** に比べて分子間相互作用が弱いため、**Cm6H** は DMSO などの有機溶媒や 0.1M 程度の希塩酸に可溶であり、243°C に融点を示した (DSC 測定、1st run)。

Table2. Synthesis of **Cm6H** by hydride reduction of **Cm6**.

Cm6(g)	THF/MeOH (ml/ml)	NaBH ₄ /THF (g/ml)	time* (h)	yields (g)	yields(%)
1.50	100/25	4.00/32	50	1.33	88
3.00	190/50	8.27/67	67	2.51	84
0.62	35/15	(NaB(OAc) ₃ H)2.39/7	72	0.02	3

* Stirring time

分子軌道計算 (MOPAC2000/AM1) から **Cm6H** の空洞は内径約 1nm と見積もられ、フラーレン C₆₀ がフィットするサイズである。フラーレンは単独では DMSO 溶液には溶解しないが、**Cm6H** が存在すると、350nm で吸光度 0.5 に達する吸収帯が現れ、吸収端が可視光領域に伸びている (**Figure 1**)。 **Cm6H** と部分構造が類似の *N*-ベンジルアニリンを用いて、同様の測定を行ったが、吸収帯は観測されなかったことから、フラーレンが **Cm6H** 空洞に包接され、電荷移動の起きる距離まで両分子が接近しているものと考えられる。

トルエン溶媒を用いた **Cm6H**、フラーレン C₆₀ の蛍光スペクトル (励起波長 300nm) を **Figure 2** に示した。C₆₀ 単独では蛍光が観測されず、**Cm6H**(100μM) のみでは、341nm と 671nm にピークを持つ。 **Cm6H** と C₆₀ が共存すると、蛍光スペクトルに顕著な変化が現われ、濃度に依存する。各々が 25μM では、330nm 付近に小さな肩を持つ 353nm のピーク、長波長側には二つのピーク (656nm、692nm) が観測される。50μM では、330nm の肩が顕在化し、353nm のピークが 360nm に

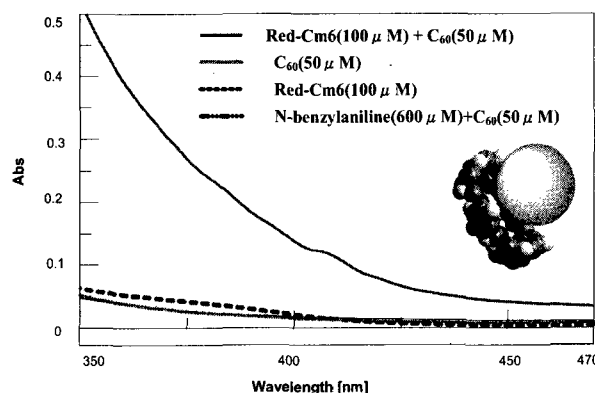


Figure 1. UV-vis Spectra w/wo C₆₀ in DMSO

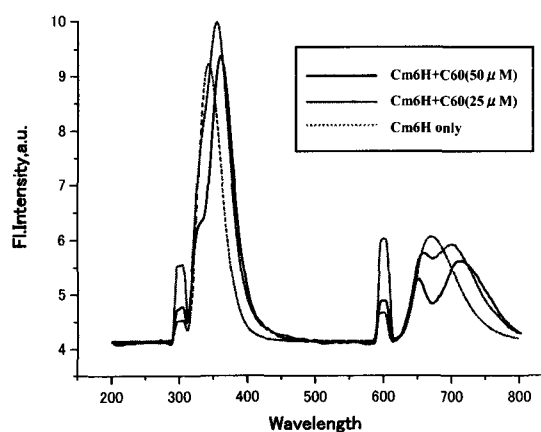


Figure 2. Fluorescence spectra in toluene(Ex.300nm).

シフトし、長波長側の二つのピークは、一方が 650nm に 6nm ブルーシフト、他方が 713nm に 13nm レッドシフトする。C60 が Cm6H に包接されたか、会合状態に影響を与えていると考えられる。

Cm6H は 0.1M 塩酸に溶解してカチオン型ホスト Cm6H⁺ になる (Scheme 2)。インジゴカルミン (IC) および Cm6H の 0.1M 塩酸溶液を混合すると青色沈殿を生じるが、Cm6H を N-ベンジルアニリンに替えても沈殿は観察されなかった。一方の濃度を一定にして他方の濃度を変え、それぞれ生じた沈殿を 2 日間静置して沈降させ、上澄み液の UV-vis 吸収スペクトルを測定した。各濃度における 612nm (IC の極大吸収波長) 吸光度値を Figure 3 に示した。Cm6H 濃度を 8 μ M に保って IC 濃度を変えた場合 (▲)、両濃度が等しい 8 μ M を超えると 612nm 吸光度が増加した。一方、一定濃度 8 μ M の IC に対して Cm6H 濃度を変化 (◆) させると、8 μ M まで 612nm 吸光度が減少して、それを超えると一定値になる。これらの結果は、Cm6H⁺ と IC とが Figure 4 に示すような 1:1 の包接錯体を形成することを示唆している。

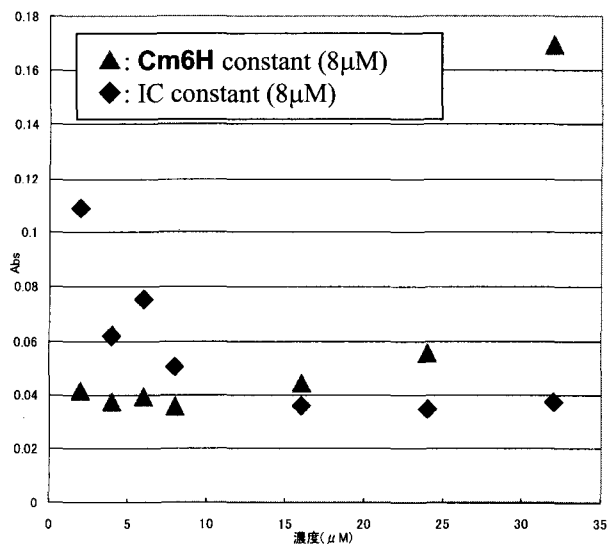


Figure 3. UV-vis Spectra of Cm6H w/w/o Indigo Carmine in 0.1M HCl.

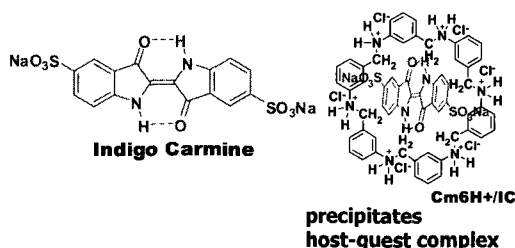


Figure 4. Structure of inclusion complex of Cm6H with IC.

3. 結論

環状ヘキサキス (*m*-フェニレンイミン) Cm6 の THF/MeOH 懸濁液に NaBH₄ を少量ずつ添加する手法により、90%以上の高収率でイミン結合が還元した構造の新規シクロファン型大環状分子である環状ヘキサキス (*m*-フェニレンイミノメチレン) Cm6H を合成することができた。Cm6H は様々な有機溶媒や希塩酸に可溶で、243°Cに融点を持つことがわかった。また、Cm6H はフラーレン C60 を DMSO 溶液に可溶化し、トルエン中では C60 によって会合状態が影響された。0.1M 塩酸酸性下でインジゴカルミンと 1:1 包接錯体をして沈殿することがわかった。

参考文献

- 1) T.Matsumoto *et al*, *MACRO 2004*, July 4-9, 2004 Paris, P1.1-110.