

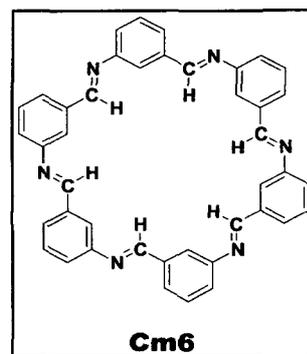
m-フェニレンイミン大環状分子の定量合成における 濃度依存性と溶媒効果

東京工芸大学ナノ研 長谷川翔・松本利彦

Abstract: The formation of medium- and large-sized ring systems is a permanent challenge for synthetic chemists as such systems are widespread, ranging from naturally occurring compounds to macrocyclic synthetic receptors or ligands, and require special skills in their systems¹⁾. Recently we have succeeded in facile and rapid synthesis of cyclic *hexakis(m-phenyleneimine)* (**Cm6**) and its analogues. The macrocycle **Cm6** is quantitatively obtained by polycondensation of an AB-type monomer, *m*-aminobenzaldehyde diethylacetal in THF using water as an initiator. The macrocycle is thought to form from the linear oligomers by intramolecular imine exchange, and precipitates as the pillar-shaped aggregates. In this report, dependency of monomer concentration and the solvent effect on the yields and the time until precipitates appear are summarized.

1. 緒言

環状化合物は、その分子内孔に金属イオンや有機分子などの取り込みが可能な機能分子だが、多くの場合、高希釈条件下で合成されるために効率が悪く、収率も低い。我々は、大環状分子(環状 *m*-フェニレンイミン六量体：**Cm6**)が選択的に得られる重合系を偶然発見した。官能基を保護した AB 型モノマー：*m*-アミノベンズアルデヒドジエチルアセタールから緩慢にアルデヒド基を再生させ、アミノ基と重縮合させる事で定量的に得られる **Cm6** は、重縮合によって生成した鎖状オリゴマーが分子内イミン交換反応を起こして柱状に積層する事で合成されると考えている。本稿では、**Cm6** の定量合成における濃度依存性・溶媒効果について述べ、その重合機構を考察する。



2. 実験

2.1 モノマー合成

m-nitrobenzaldehyde diethylacetal 500ml ナスフラスコに *m*-nitrobenzaldehyde (50.00g, 330.8mmol)、溶媒 EtOH (250ml)、Triethoxymethane (49.04g, 330.8mmol)、H₂SO₄ (200μℓ) を加え、100°Cで 26.5h 還流した。還流後、氷浴で常温まで放冷し、固体 NaHCO₃ を加えて中和、ろ液を濃縮して淡黄色の液体を得た。yield:71.06g, 95.4%

m-aminobenzaldehyde diethylacetal 得られた *m*-nitrobenzaldehyde diethylacetal (10.00g、

46.61mmol) を 150ml ガラス製オートクレーブ (ハイパーグlastar・TEM-V100 (TAIATSU TECHNO 社製)) に入れ、溶媒 THF (60ml)、5%Pd/C (0.55g) を加え、水素接触還元を 3.5h 行った。セライトろ過によって触媒を除去し、ろ液を MgSO₄ で乾燥した後エバポレートして赤褐色の液体を得た。 **yield:8.78g, 100.8%**

溶媒効果を調べるのに使用したモノマーは、クーゲルローア蒸留装置(SIBATA 製ガラスチューブオープン GTO-350RD)を用いて精製した。

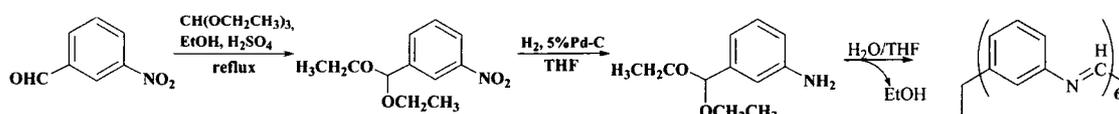
2.2 Cyclic hexakis(*m*-phenyleneimine) Cm6 の合成

Cm6 の濃度依存性と溶媒効果 サンプルビンにモノマー、THF (溶媒)、および H₂O (開始剤) を仕込み、室温で磁気攪拌しながら所定時間重合させた。また、沈澱が現れる時間を反応速度の目安とし、沈澱をろ過で回収して収率を算出した。

3. 結果と考察

3.1 濃度依存性²⁾

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。



Scheme 1. Synthetic route of Cm6

モノマー濃度を変えて重合した結果を *Table 1* にまとめた。AB 型モノマーの重合によって合成される大環状分子においては、通常、前駆体である鎖状ポリマーの末端同士の反応確率を上げるために、重合は高希釈条件下で行われる。しかし、**Cm6** の場合、

Table 1. Dependency of monomer concentration on yield and time until precipitates appear^{a)}

run	conc.(M)	solvent	initiator	Time(d) ^{b)}	Yield(%) ^{c)}
1	1.28	THF	H ₂ O	6	66
2	0.67	THF	H ₂ O	30	71
3	0.46	THF	H ₂ O	36	61
4	0.36	THF	H ₂ O	38	52
5	0.26	THF	H ₂ O	60	8
6	0.20	THF	H ₂ O	120	e)
7	0.15	THF	H ₂ O	d)	—
8	0.10	THF	H ₂ O	d)	—

a) solvent:3.5mL, initiator:0.5mL, r.t., in air, magnetic stirring b) time until precipitates appear
c) isolated yield only by filtration d) precipitates not appeared e) not collected

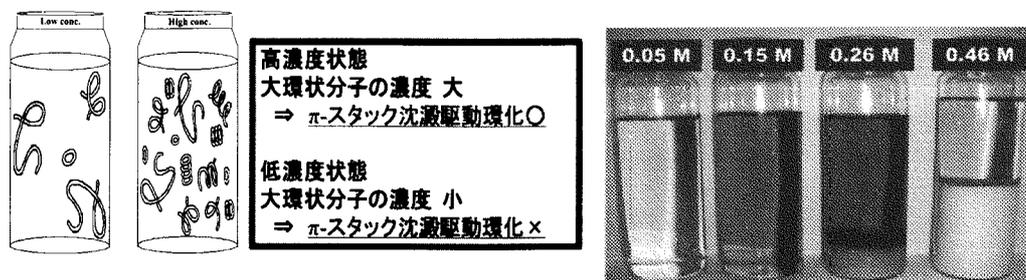


Fig 1. Dependency of monomer concentration

モノマー濃度が増加するほど沈澱に至るまでの時間が短縮され、ある濃度以上では定量的に生成した。これはイミン結合の動的共有結合性と **Cm6** 分子の形状異方性に起因する。すなわち、結合の形成と切断を繰り返しながら成長した鎖状オリゴマーが π -スタック沈澱駆動環化し、擬似板状の **Cm6** が柱状積層して沈澱に至るため、モノマー濃度が高い程、環化・積層沈澱には有利なのである(**Fig 1**)。

3.2 溶媒効果

THF/H₂O の混合比を変えて重合した結果を **Table 2** に示した。水の割合が増すほど **Cm6** が沈澱するまでの時間が短くなった。モル比が逆転する体積比 7/1 と 7/2 では沈澱に至る時間に顕著な差がある。THF と水の (比) 誘電率はそれぞれ、7.5 および 80 であり、混合系に於いて加成性が成立すると仮定すれば、**Table 2** に示したように、溶媒の誘電率は表の値のようになる。この値が増大すると沈澱に至るまでの時間が顕著に短縮した。大環状分子の溶解性が減少し、かつ大環状分子間に働く π -スタック相互作用が相対的に強化され、短時間で沈澱に至り、これに誘起されて環化が促進されたものと考えられる(**Fig 2**)。

Table 2. Effects of THF/H₂O ratio on yield and precipitation time ^{a)}

run	conc.(M)	THF/H ₂ O (v/v)	THF/H ₂ O(mol/mol)	ϵ^b	time(d) ^{c)}	Yield(%) ^{d)}
1	1.28	7/1	3/2	17.5	62	31
2	1.28	7/2	3/4	25.1	7	69
3	1.28	5/3	1/3	40.8	3	39
4	1.28	1/1	2/9	45.9	2 ^{e)}	85
5	1.28	1/3	1/14	63.4	1 ^{e)}	77

a) solvent:THF, initiator:H₂O, r.t., in air, magnetic stirring. b) calculated dielectric constant of mixed solvent. c) time until precipitates appear. d) isolated yield only by filtration. e) solidified.

大環状分子の生成において、水はいくつかの重要な役割を果たしている。1) アセタール基を脱保護して重合可能なアルデヒド基に変換する開始剤 (弱酸として作用)、2) イミン結合を可逆的に生成一切断する反応剤、3) 大環状分子間の π -スタックを強化・促進する媒体、4) 6分子クラスターとして大環状分子間にインターカレートしてカラムナー構造の安定化、などであり、それらの相乗的效果によって **Cm6** が定量的に生成すると考えられる。

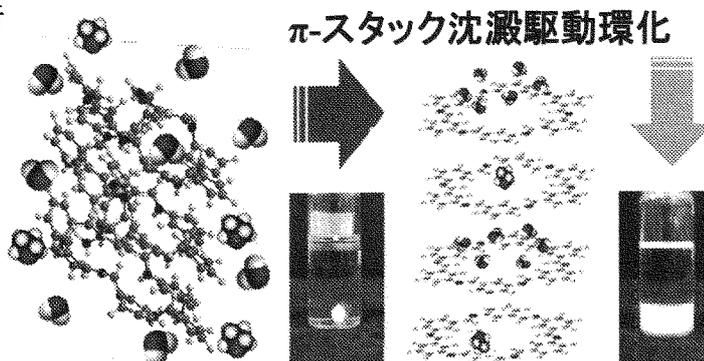


Fig 2. π -Stacked precipitation-driven cyclization.

3.3 熱による π -スタック沈澱駆動環化の加速

重合初期に加熱（還流）すると、沈澱までに至る時間が大幅に短縮されることがわかった(**Table 3**)。加熱によってアセタール基の脱保護してアルデヒド基の再生が促進されることで鎖状オリゴマーの生成が加速され、短時間で π -スタック沈澱駆動環化が起きやすい環境が整ったためである。run 1 では加熱還流 8h 後、室温放冷 3 日後に **Cm6** が沈澱したが、モノマー濃度が高くかつ H₂O の割合が多い run 2 では還流 1 時間で **Cm6** の沈澱が生じた。これはイミン結合の熱分解を上回る速度で π -スタック沈澱駆動環化が起きたためだと考えられる。また、run 2 では加熱還流を継続する事でイミン結合が崩壊し、環状分子から鎖状オリゴマーへ分解、その後の放冷によってイミン結合が再生して環化する、動的共有結合の切断-再生過程も確認した(**Fig 3**)。

Table 3. Effects of reflux on the precipitation time

run	conc.(M)	THF/H ₂ O (v/v)	time(h) ^{a)}	Time(d) ^{b)}	Yield(%) ^{c)}
1	0.51	7/1	8	3	70
2	1.28	1/3	4	0	96

a) reflux time. b) time until precipitates appear. c) isolated yield only by filtration.

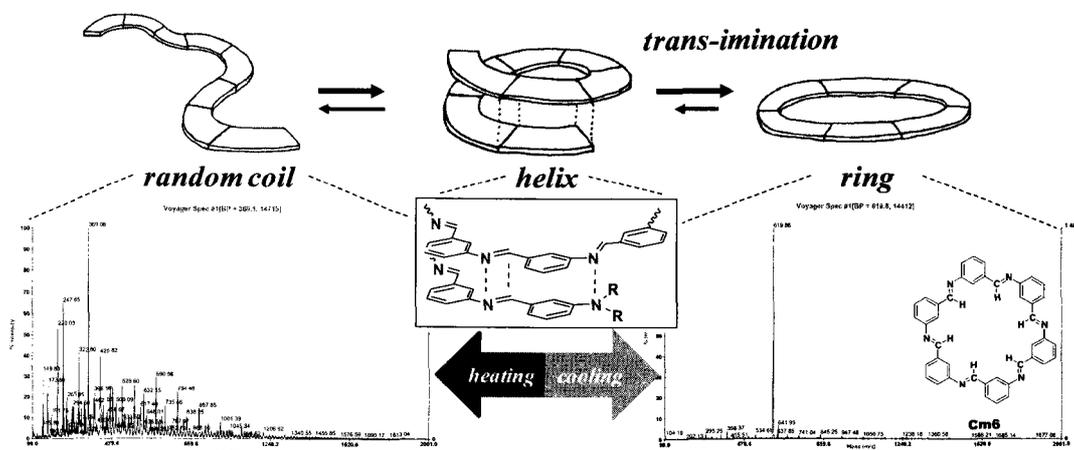


Fig 3. Macrocyclization mechanism based on dynamic covalent chemistry (DCC)

4. 結論

m-フェニレンイミン大環状分子 **Cm6** の定量合成において、モノマーが高濃度ほど短時間で生成物が得られた。また、THF/H₂O 比が π -スタック沈澱駆動環化に大きく関与する事がわかった。重合初期に加熱すると **Cm6** の生成が加速され、また熱刺激による **Cm6** の鎖状-環状構造の相互変換を確認することが出来た。

参考文献

- 1) J. Breitenbach, J. Boosfeld, and F. Vögtle, *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Eds. by F. Vögtle et al, Vol. 2, Chapter 2, pp.29-67, Pergamon, 1996.
- 2) T. Matsumoto, K. Ishida, S. Oishi, M. Fukuda, J. Lin, *Frontiers in Polymer Science*, June 7-9, 2009, Mainz, Germany. P2-75.