

非対称構造脂環式テトラカルボン酸二無水物の開環反応解析

○長藤正紘、松本利彦

ABSTRACT: Asymmetric and symmetric alicyclic dianhydrides, bicycle[2.2.1]heptane-2*endo*,3*endo*,5*exo*,6*exo*-tetracarboxylic-2,3;5,6-dianhydride (**BHDAdx**) and its all-*exo* isomer (**BHDAxx**), were prepared and the difference in reactivity of each two anhydride moieties with D₂O was investigated. The ring-opening reaction of **BHDAxx** with D₂O proceeded obeying a typical step-reaction mechanism. The reaction rates were determined by ¹H-NMR measurement. The rate constant k_1 of the first step was estimated to be 0.02 min⁻¹, and k_2 for the second step was 0.0035 min⁻¹ which was a sixth of k_1 value. In the reaction of asymmetric dianhydride **BHDAdx**, the reactivity of *endo*-side anhydride was higher than that of *exo*-side one.

1. 緒言

二つの酸無水物ユニットが非対称構造のテトラカルボン酸二無水物から得られるポリイミドは特異な物性を示すことが知られている[1]。また、その反応性の差を利用してシーケンス制御されたポリイミドも合成されている[2]。本研究では、非対称脂環構造のビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-2*endo*,3*endo*,5*exo*,6*exo*-テトラカルボン酸-2:3;5:6-二無水物 (**BHDAdx**) について、異なる立体配置 (*endo*,*exo*) 酸無水物ユニットの水による開環反応性を解析した。又、比較の為、対称構造である **BHDAxx** の解析も同様に行った。

2. 実験

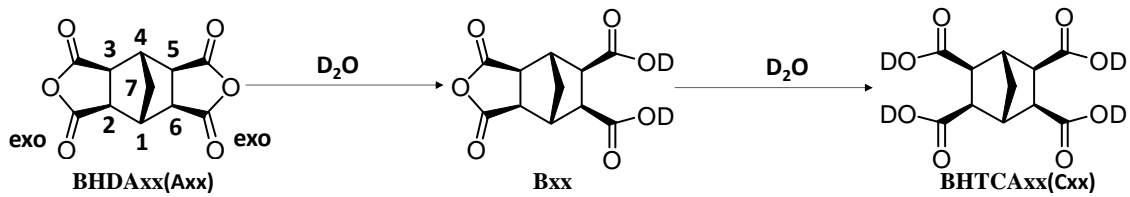
2.1. **BHDA** と重水による開環反応解析

5mmφ NMR 管に **BHDAdx** 21 mg(0.125 mmol)、DMSO-d₆ 0.7 mL、基準物質 TMS を入れて NMR スペクトルを測定した。重水 165 μl(8.25 mmol)添加して経時変化を追跡した。同様に **BHDAxx** 単独および、**BHDAdx** との当モル混合物についても重水添加後のスペクトル変化を調べた。更に、**BHDAdx** が片側開環する際の二種類の間体の構造決定を行う為、ROESY スペクトルを以下の条件で測定し、解析した。**BHDAdx** 21 mg(0.125 mmol)、D₂O 66 μl(3.3 mmol)、DMSO-d₆ 0.7 mL、基準物質(TMS)、測定時間 6.5 h 後測定、PI1 250.0 msec である。

3. 結果と考察

3.1. **BHDAxx** の開環反応解析

Scheme 1 に **BHDAxx** の化学構造と重水との反応過程、中間体の構造を示した。



Scheme 1. 対称構造 **BHD Axx** の化学構造および重水による開環反応過程

出発原料の **Axx** は重水により水和されて片側開環した **Bxx** になり、次いでもう一分子の重水が反応して両側開環した最終構造の **Cxx** に変化する。この開環プロセスを、¹H-NMR を用いて追跡した。

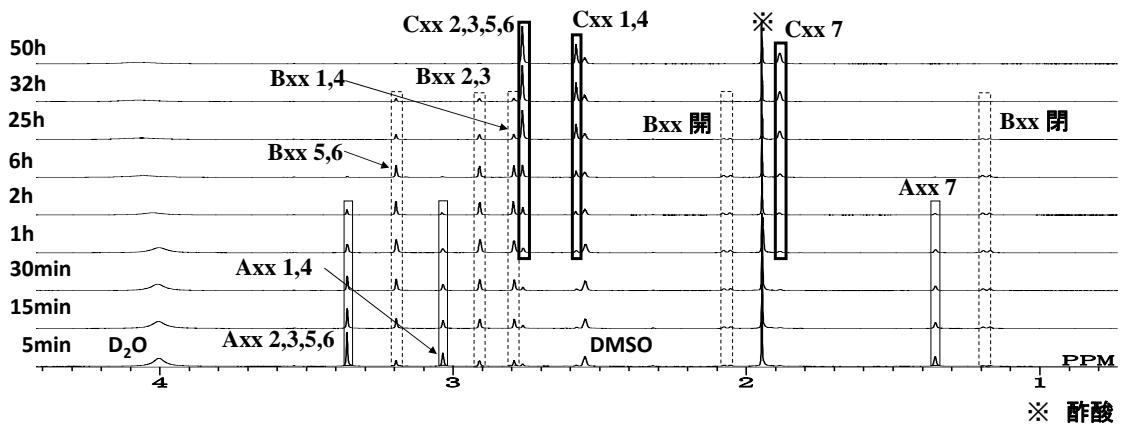


Fig. 1 重水による **BHD Axx** 開環反応—¹H-NMR スペクトルの経時変化

BHD Axx に重水を添加後の ¹H-NMR スペクトルの経時変化を Fig. 1 に示した。**Bxx** は片側が開環する事で非対称構造になるため、メチレン頭頂水素シグナルは二組の doublet に分裂する。両側開いた **Cxx** は再び対称構造になり、singlet にもどっている。**Bxx** のメチレン頭頂水素のシグナル面積を基準に、各化学種の相対量変化を示したのが Fig. 2 である。時間と共に出発物である **Axx** の割合が減少している。中間構造 **Bxx** は増加し、ある時間から減少に転じ、最終構造である **Cxx** の割合が増えている。これは典型的な逐次反応であり、重水が理論量の 3.3 倍存在するため一次反応とみなすことができる。開環反応における速度定数 k_1 、 k_2 を求めた。Fig. 3 にお

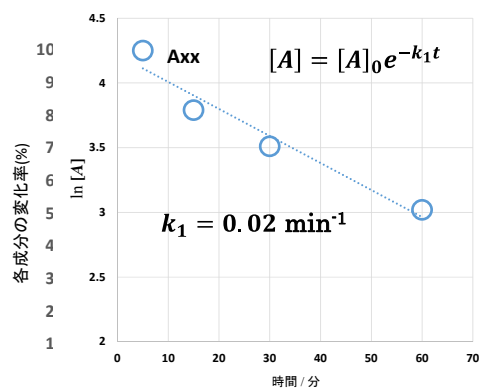
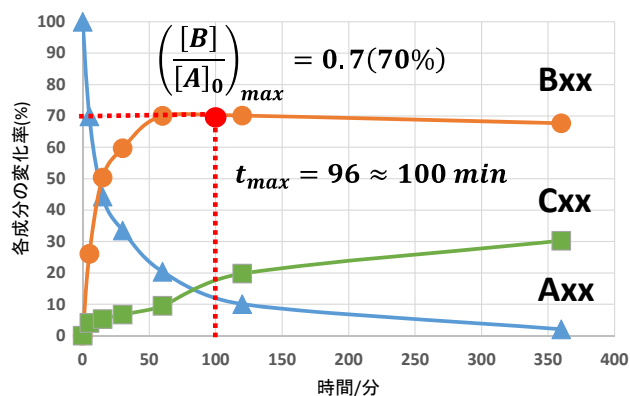


Fig. 3 **Axx** 変化率の経時変化

Fig. 2 **BHD Axx** 開環反応における各成分変化率

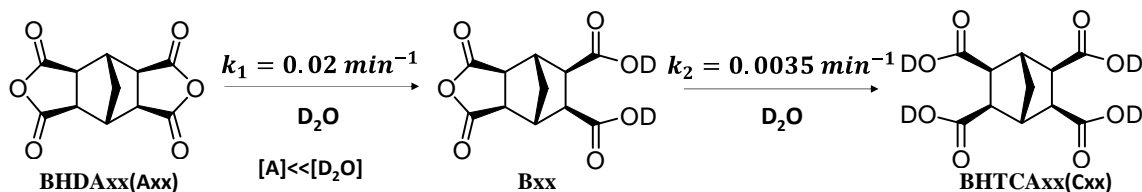
けるプロットの傾きより $k_1=0.02 \text{ min}^{-1}$ と求められ、 k_2 は中間体 **Bxx** の最大値を用いて、(1) 式に従い算出した。Fig. 4 における **Bxx** の最大値=70%から、 k_1/k_2 は 6 と見積もられ、したがって反応速度定数 $k_2 = 0.0035 \text{ min}^{-1}$ と算出される。また、**Bxx** が最大値に到達する時間は 100 min と計算され、この値は実験値と一致している。



$$\left(\frac{[B]}{[A]_0}\right)_{max} = \left(\frac{k_1}{k_2}\right) \exp \frac{k_2}{k_2 - k_1} \dots \dots (1)$$

Fig. 4 BHD_{Axx} 開環反応における各成分変化率 (0h~25h)

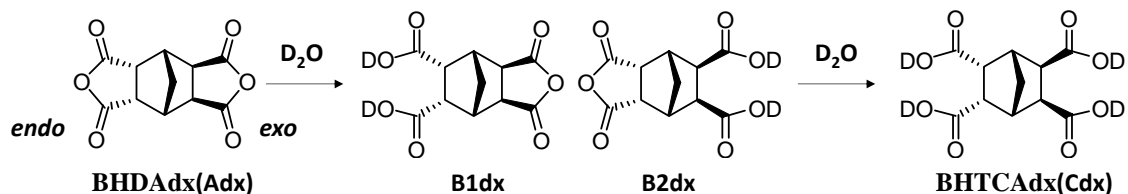
当初、対称構造 **BHD_{Axx}** の二段階の開環反応速度において大きな差はないと予想していたが、実際は二段階目が一段階目よりも 6 倍も遅いことがわかった。これは片側が開環することでもう一方の酸無水物の立体歪が軽減されるため、二段階目が遅くなったと考えられる。以上の結果を Scheme 2 としてまとめた。



Scheme 2 **BHD_{Axx}** の重水による開環反応における反応速度定数

3.2. **BHD_{Adx}** の開環反応解析

非対称構造の **BHD_{Adx}** についても同様に解析した。化学構造と重水との反応過程、中間体の構造を Scheme 3 示した。**BHD_{Adx}** が開環反応では二種類の間mediate、すなわち *endo* 側のみ、あるいは *exo* 側のみが開環した **B1_{dx}**、**B2_{dx}** が存在する。¹H-NMR でも両者が観測され、それらを同定するため二次元 NMR (COSY, CH-COSY, ROESY) を測定した。Fig. 5 には ROESY スペクトルを示した。



Scheme 3. 非対称構造 **BHDAdx** の化学構造および重水による開環反応過程

図中の△印は **B1dx** のメチレン頭頂水素 H-7' と、H-2,3 および H-1,4 のクロスピークを、○印は **B2dx** のものを示している。これにより二つの中間体の明確な同定が出来た。**BHDAdx** に重水添加した後の各成分変化率の経時変化を Fig. 6 に、その横（時間）軸を拡大したものを Fig. 7 に示す。**B1dx** と **B2dx** はいずれも一旦増加しある時間から減少に転じているが、**B1dx** の生成割合が **B2dx** よりも多い。また、二段階目の開環反応では、**B2dx** の方が **B1dx** よりも先に減少している。以上の結果から、*endo* 側の酸無水物の方が *exo* 側より重水との反応性が高く、開環しやすいことがわかった。非対称構造 **BHDAdx** の開環反応では、二つの逐次反応が並行して起こっているため、反応速度定数の算出は難しく、現在解析中である。

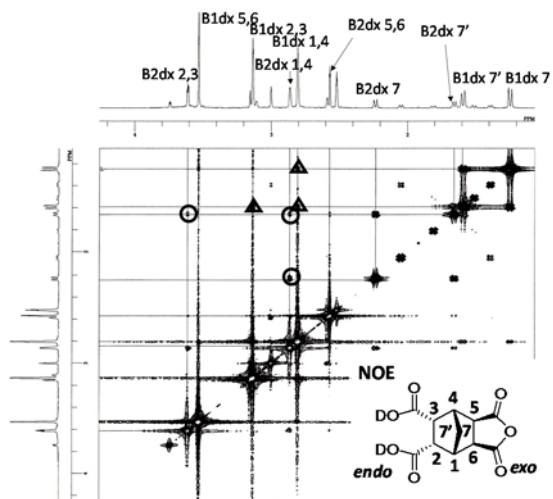


Fig. 5. **BHDAdx** と重水との反応生成物の ROESY スペクトル

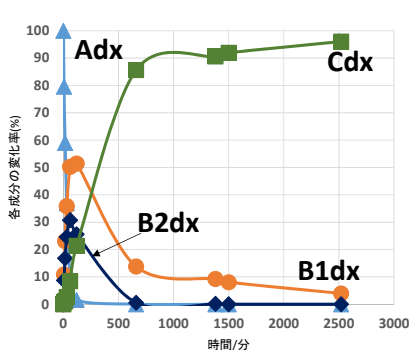


Fig. 6. **BHDAdx** 開環反応における各成分変化率

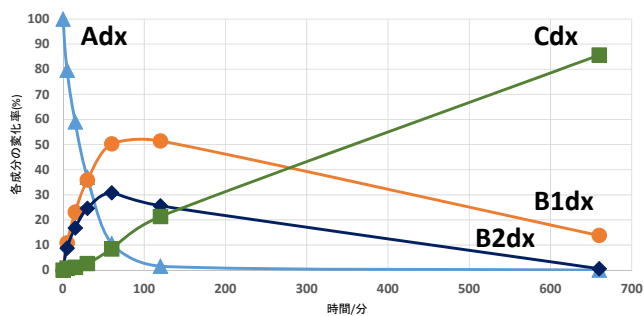


Fig. 7. Fig. 6. の横軸（時間）拡大図

3.3. (**BHDAdx+BHDAdx**)混合物の開環反応解析

反応速度を厳密に比較するため、**BHDAdx(Adx)** と **BHDAdx(Axx)** を混合した系についても ¹H-NMR 測定した。結果を Fig. 8 に、横軸（時間軸）拡大したものを Fig. 9 に示し

た。*endo,exo*-構造の **Adx** が *exo* のみの **Axx** よりも短時間で減少していることから、*endo* 側酸無水物が *exo* 側よりも反応性が高いことが確認され、前述した結果と一致する。Fig. 8 において 24 時間(1440 分) 後の各中間体の割合をみると、**Bxx** と *endo* 側が開環した **B1dx** とは 8 %付近にとどまっているが、*exo* 側が開環した **B2dx** は 1 %付近まで減少している。このことから *endo* 側の酸無水物が *exo* 側よりも重水に対して反応性が高く、開環しやすいことがわかる。

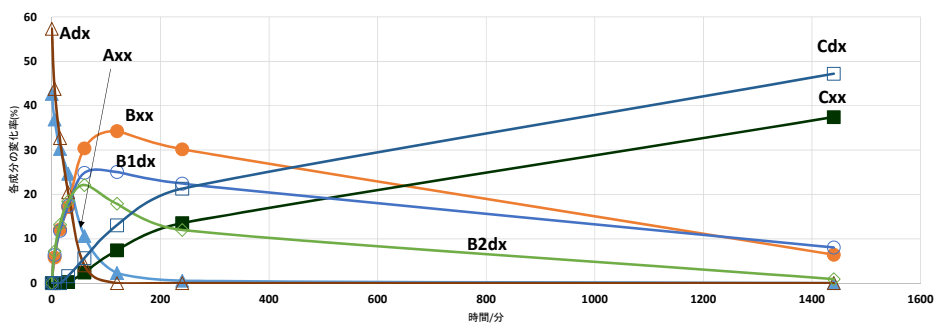


Fig. 8. (BHDAdx+BHDAxx)の開環反応における各成分変化率

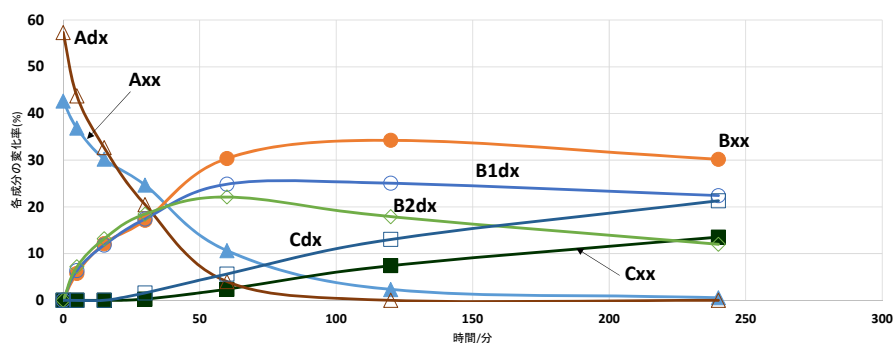


Fig. 9. Fig. 8 の横軸 (時間) 拡大図

参考文献

- [1] R. Yokota *et al.*, *International SAMPE Tech. Conf.*, **44**, Yokota1/1-Yokota1/13 (2012).
- [2] K. Kudo *et al.*, *Mocromol. Rapid Commun.*, **27**, 1430-1436 (2006).