

多脂環構造テトラカルボン酸二無水物類の開環反応速度解析

東工芸大工 ○長藤 正紘・種田 和彦・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.

<緒言>

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。また、比較のため、対称構造である all-*exo* 体 **BHDAxx** の開環反応解析も行った。

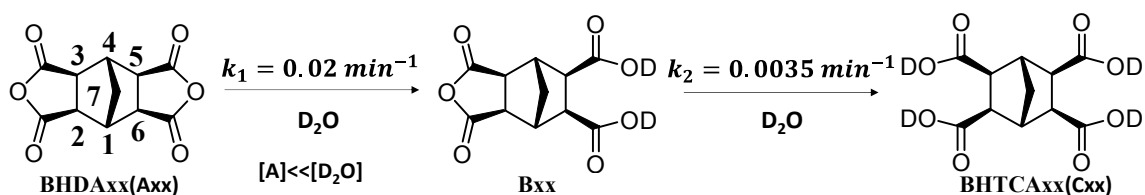
<実験>

脂環式テトラカルボン酸二無水物 **BHDA** の重水開環反応の追跡

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中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。

<結果と考察>

対称構造酸二無水物 **BHDAxx** の重水開環反応の解析



Scheme 1. Chemical structure of a symmetric alicyclic dianhydride **BHDAxx** and the ring-opening reaction pass with D₂O.

Scheme 1 に **BHDAxx** の化学構造と重水による開環反応過程、中間体の構造を示した。出発原料の **BHDAxx** (**Axx**)は重水により水和されて片側が開環した **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テトラカルボン酸 **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。

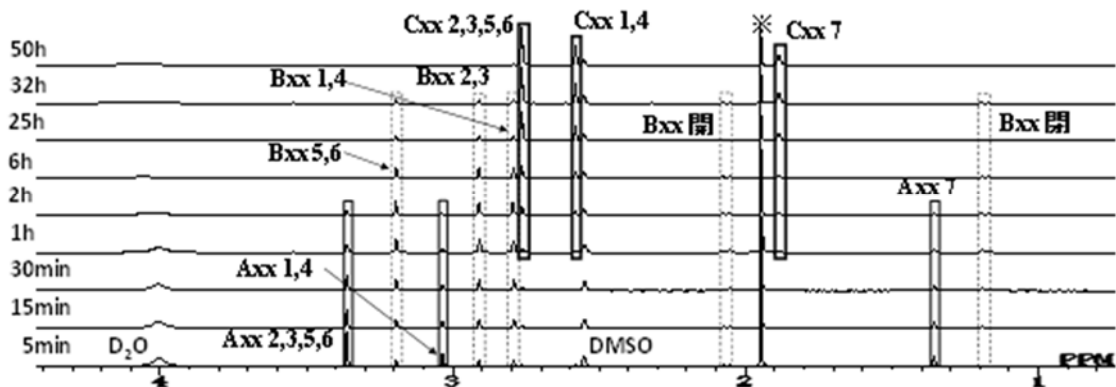


Fig. 1. The change in ¹H-NMR spectrum over time of the reaction products of BHD Axx with D₂O.

Axx に重水添加後の 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、また重水が大過剰（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。逐次反応（開環反応）における速度定数 k_1 、 k_2 を以下のように求めた。Axx の減少割合を示した Fig. 3 におけるプロットの傾きより $k_1 = 0.02 \text{ min}^{-1}$ と求められる。 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、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、実験値とよく一致している。当初、対称構造 BHD Axx の二段階の開環反応速度において大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。

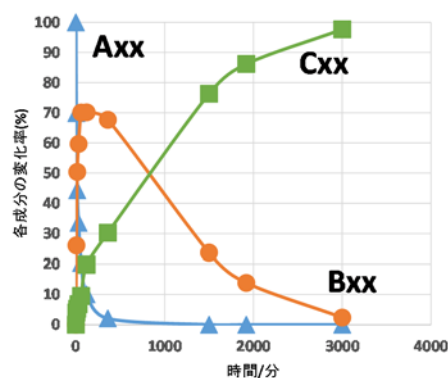


Fig. 2. The rate of change of each species in the hydration reaction of BHD Axx.

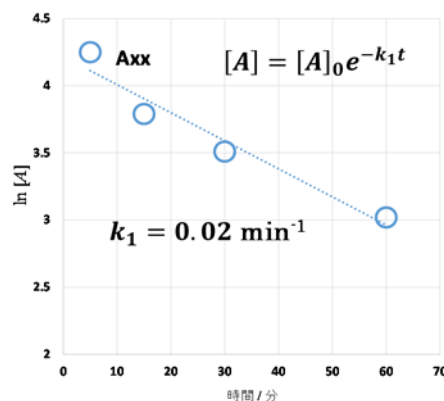
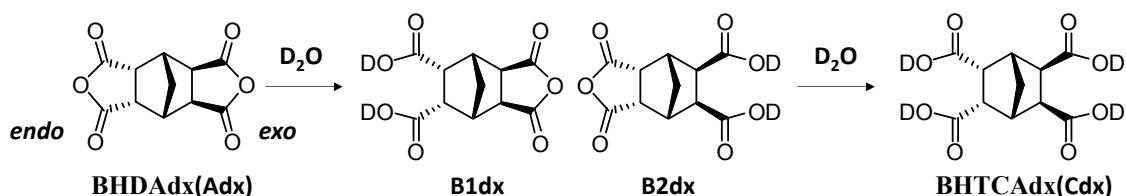


Fig. 3. The change of Axx concentration over time.

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

BHDAdx の開環反応解析

非対称構造の **BHDAdx** 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 2 示した。**BHDAdx** 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 **B1dx**、**B2dx** 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 2. Chemical structure of an asymmetric alicyclic dianhydride **BHDAdx** and the ring-opening reaction pass with D_2O .

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 に示した。**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、反応速度解析は複雑である。

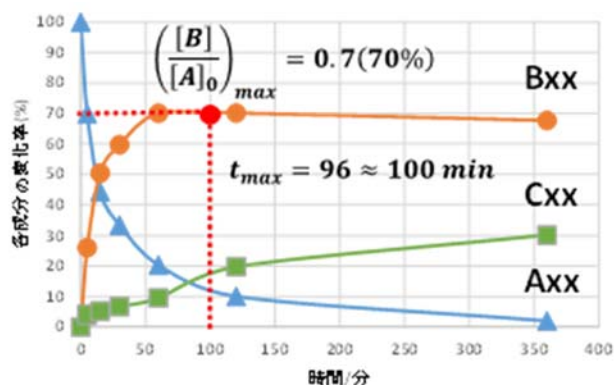


Fig. 4. The rate of change of each species in the hydration reaction of **BHDAdx** (0h~25h).

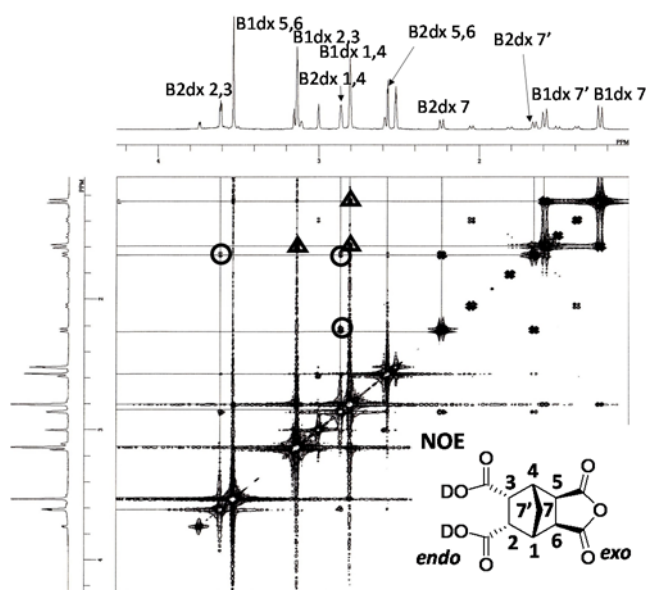


Fig. 5. ROESY spectrum of the reaction products of **BHDAdx** with D_2O .

(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、結果を Fig. 7 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。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。

〈結論〉

対称構造を有する脂環式テトラカルボン酸二無水物 **BHDAxx** の重水による開環反応は逐次反応で進行し、片側の無水物部分が反応する一段階目と残りの無水物部分が反応する二段階目では立体歪の影響で 6 倍もの反応差がある事が分かった。一段階目の開環の反応速度定数は $k_1=0.02 \text{ min}^{-1}$ で、二段階目では $k_2=0.0035 \text{ min}^{-1}$ と見積もられた。非対称構造の **BHDAdx** は *endo* 側が *exo* 側よりも反応性が高い事が分かった。しかし、二つの逐次反応が並行して起こっているため、反応速度解析は複雑であり、定量的検討が今後の課題である。

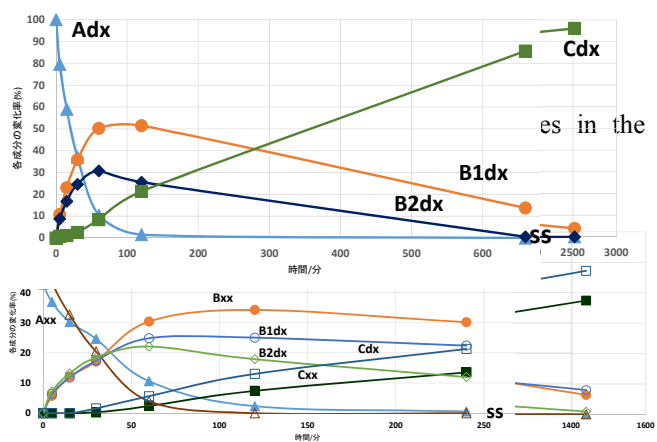


Fig. 7. The rate of change of each species in the hydration reaction of an equimolar mixture of **BHDAx** and **BHDAxx**.

〈参考文献〉

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