

# ***m*-フェニレンイミン環状化合物 Cm6 の定量生成機構解析 および機能開拓**

(東京工芸大) ○松本利彦・田中淡海人・海老名勇・上滝雄太 (八戸高専) 菊地康昭

**要旨：** AB タイプモノマーの *m*-アミノベンズアルデヒドジエチルアセタールは含水 THF 中で脱保護しながら重合して鎖状イミンオリゴマーが生成し、これがイミンメタセシスによって環化して **Cm6** が得られ、 $\pi$ -スタック積層沈殿したと推定している。今回は、モノマーを加熱して塊重合させた後に含水 THF を添加して環化させることによって短時間で **Cm6** を定量的に得ることができた。環化する直前に鎖状イミンオリゴマーが螺旋構造をとっていると推定されたためキラル分子を添加して CD 測定したところ、その存在を示唆する結果が得られた。**Cm6** のイミン結合をヒドリド還元した **Cm6H** は空洞径 8~10Å のかご (バケツ) 状構造であり、様々な金属イオンを捕捉することがわかった。捕捉能はイオンサイズに依存した。

## 1. 緒言

われわれは AB-タイプモノマーから環状 *m*-フェニレンイミン六量体 **Cm6** を簡便かつ定量的に合成する方法を見出した。扁平板状構造の **Cm6** は $\pi$ 積層してナノカラムを形成することも分かっている。今回、大環状分子 **Cm6** の生成機構解析およびその還元誘導体である *m*-フェニレンイミノメチレン六量体 **Cm6H** の金属イオン捕捉特性について報告する。

## 2. 実験

### 2. 1 モノマーおよび大環状分子 **Cm6**、**Cm6H** の合成

*m*-ニトロベンズアルデヒドを少量の硫酸存在下、エタノール中オルト蟻酸エチル(トリエトキシメタン)を用いてアセタール化し、次いで Pd/C を触媒として水素接触還元を行なって *m*-フェニレンイミン環状化合物 **Cm6** のモノマーである *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た。THF と H<sub>2</sub>O の混合比を変え、室温でマグネチック攪拌しながら重合させた。また、120°C で塊状重合して得られた固体に含水あるいは脱水 THF を添加する手法も試みた。**Cm6** を NaBH<sub>4</sub> または LiAlH<sub>4</sub> を用いてヒドリド還元して **Cm6H** を合成した。

### 2. 2 **Cm6** の生成機構解析

THF/H<sub>2</sub>O=3/1 (v/v) 溶媒中に **Cm6** を懸濁させ、透明溶液になるまで加熱還流した。これを二分割してそれぞれに(R)-(-)-オクタノールと(S)-(+)-体を添加して、所定時間毎に

円二色性(CD)を測定した。

### 2. 3 Cm6H の金属イオン捕捉

異なるヒドリド還元剤 (NaBH<sub>4</sub>、LiAlH<sub>4</sub>) で合成した **Cm6H** の THF もしくは DMSO 溶液に種々の金属の硝酸塩水溶液を添加してカチオン捕捉特性を TOF-MS および <sup>1</sup>H-NMR を用いて解析した。

## 3. 結果と考察

### 3. 1 モノマーおよび大環状分子 Cm6、Cm6H の合成と構造解析

AB タイプモノマーである *m*-アミノベンズアルデヒドジエチルアセタールの収率は 90 % であり、IR および NMR を用いて構造解析して目的生成物であることを確認した。THF と H<sub>2</sub>O の混合比を変えた溶媒中で、室温でマグネチック攪拌しながら重合させると、**Cm6** の生成速度は THF/H<sub>2</sub>O の比が小さいほど高く、モノマーの溶解度を合わせて考えると 3/1 が最適である。鎖状イミンオリゴマーの  $\pi$ -スタック駆動環化に適した誘電率の溶媒組成であると判断される。

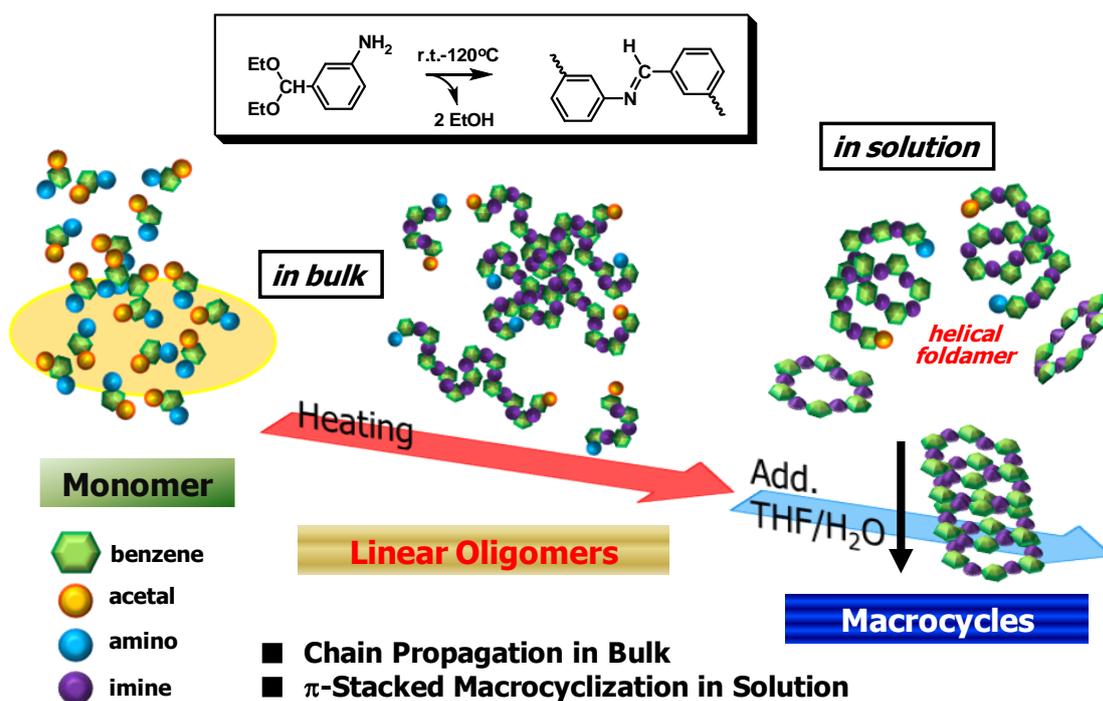


Fig. 1. Chain propagation in bulk & macrocyclization in solution

単官能化合物を用いたモデル反応では 100~140°C でアミノ基とアセタール基が反応してイミン結合が生成する。これらを併せ持つ AB タイプモノマーを 120°C、30 分間加熱すると液状モノマーが固化した。この固体を含水 THF に溶解すると 1 昼夜で **Cm6** が白色沈殿として生成する。興味深いことに、時間はかかる (4 日間) が脱水 THF 中でも

**Cm6** が得られた。塊状重合させることによって **Cm6** 合成の大幅な時間短縮が可能になった。

### 3. 2 **Cm6** の生成機構解析—らせん構造の証明

AB モノマーから大環状分子 **Cm6** が定量的に生成する機構は、ランダムコイル状オリゴマーから螺旋オリゴマーを経てイミンメタセシスによって環化し、これらがπ-スタックによって沈殿するものと考えている。螺旋構造オリゴマーの存在を検証するために、**Cm6** を加水分解後に等分してそれぞれにキラル分子、(R)-(-)-オクタノールと(S)-(+)-体を添加して再生過程を CD でモニターした。スペクトルの現れ方不規則・不安定で再現性が乏しかったが、Fig. 2 に示したような正負のコットン効果と解釈できるピークが 240 nm が観測され、らせん構造オリゴマーの存在が強く示唆された。

。

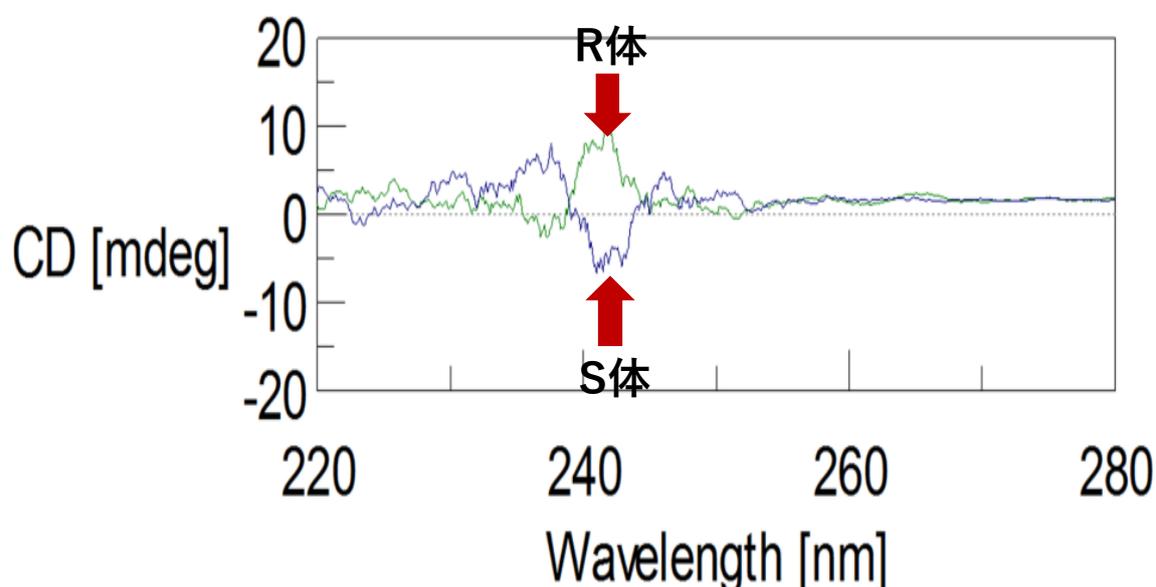


Fig. 2. CD Spectra of regeneration process of **Cm6** from the hydrolyzed solutions in the presence of (R)-(-) and (S)-(+)-octanols.

### 3. 3 **Cm6H** の金属イオン捕捉

**Cm6** を  $\text{NaBH}_4$  または  $\text{LiAlH}_4$  を用いてヒドリド還元して合成した **Cm6H** には、それぞれ  $\text{Na}^+$  あるいは  $\text{Li}^+$  イオンが捕捉されていることが TOF-MS スペクトルから明らかになった。単結晶 X 線構造解析から **Cm6** は扁平板状構造であり、イミン結合を還元したイミノメチレン結合で連結した **Cm6H** は半経験的分子軌道計算 (MOPAC2000) よりベンゼン環が立ち上がった籠 (バケツ) 状構造をとっていて、その空洞の直径は 8~10 Å と見積もられている。捕捉能はイオンサイズに大きく影響され、空洞サイズにフィットするイオンが強く捕捉される。具体的には Fig. 3 に示したように、調べた中ではイオン直径が最大の  $\text{Cs}^+$  イオンが最も強く **Cm6H** に捕捉されることがわかった。 $\text{Ag}^+$  イオンについては 3 個捕捉された化学種も検出され、散光下で溶液を放置すると酸化還元反応が

起こって **Cm6** が生成し、同時に  $\text{Ag}^+$  イオンが 0 価の金属銀に変わって高濃度の場合は銀鏡反応が観察された。

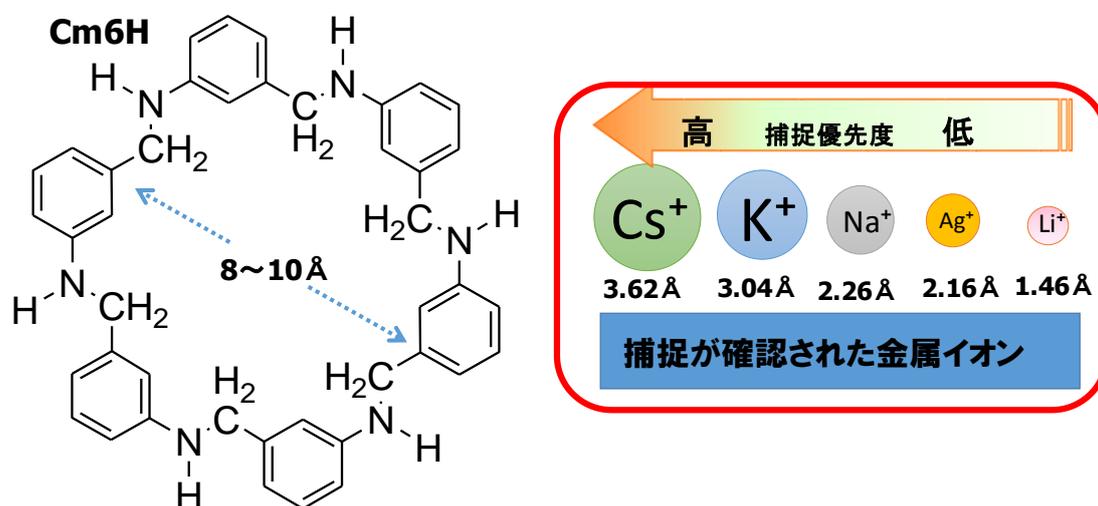


Fig. 3. Metal ion capture by cyclic *hxakis(m*-phenyleneiminomethylene) **Cm6H**

#### 4. 結論

AB タイプモノマーである *m*-アミノベンズアルデヒドジエチルアセタールは THF/H<sub>2</sub>O 混合溶媒中でアセタール基が脱保護しながら重合して鎖状イミンオリゴマーが生成し、イミンメタセシスによって環化して **Cm6** を定量的に得られたと推定している。アセタール基の脱保護に時間を要するため、今回はモノマーを加熱して塊重合させた後に含水 THF を添加して環化させることによって短時間で **Cm6** を得ることができた。**Cm6** が生成する過程で鎖状イミンオリゴマーが螺旋構造をとっていると推定されたためキラル分子を添加して CD 測定し、その存在を示唆する結果が得られた。**Cm6** のイミン結合をヒドリド還元した **Cm6H** は空洞径 8~10 Å の籠 (バケツ) 状構造であり、様々な金属イオンを捕捉することがわかった。