

熱刺激による *m*-フェニレンイミンオリゴマーの可逆的環-鎖変換 および還元環状体のホスト機能

(八戸高専¹・東京工芸大²) ○安保 勇紀¹・菊地 康昭¹・菅谷 冨織²・松本 利彦^{1,2}

【要旨】 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から大環状分子 **Cm6** が定量的に生成するのは、らせん構造鎖状オリゴマーの形成により分子内の上下接近したイミン結合同士のメタセシスに起因することが、CD 測定より強く示唆された。**Cm6** の還元誘導体 *m*-フェニレンイミノメチレン六量体 **Cm6H** はその空洞サイズに適した金属イオンを優先的に捕捉し、フラーレン C₆₀ を包接することがわかった。また、バルク重合を介することによって **Cm6** の簡便高速合成が可能になった。

【緒言】

我々は 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 π 積層してナノカラムを形成することも分かっている。現在、大環状イミンオリゴマー **Cm6** の生成機構解析及び誘導体の機能開拓に関する研究を行っている。**Cm6** は、*m*-aminobenzaldehyde のホルミル基をアセタール保護したアミノアセタール体(Fig. 1, (3))を AB 型モノマーとし、脱保護重縮合によって環状 6 量体化した化合物 (Fig. 1, (5))である。その生成機構は、1) モノマーの重縮合による鎖状イミンオリゴマー (Fig. 1, (4))の生成、2)ある程度の鎖長を持ったオリゴマーがらせん構造を形成、3)らせん構造の接近した分子内のイミン結合同士がメタセシス様反応により **Cm6** を生成するように閉環、4)**Cm6** 同士が π -スタッキングにより沈殿して平衡が移動、と推定している。今回、CD スペクトルの測定を行って鍵となる過程 2)におけるらせん構造の存在を明らかにすべく、重合溶液にキラルな分子を添加することで、ラセミ混合らせんの平衡を一方のらせんに傾けることができると考え、これにより生じる誘起 CD の観測を目指している。また、**Cm6** のイミン結合還元体である環状 *m*-フェニレンイミノメチレン六量体 **Cm6H** (Fig. 1, (6))のホストとしての機能の開拓を目的として、アルカリ金属イオンの捕捉およびフラーレンの包接を試みた。さらに、モノマーのバルク重合 (加熱) によって短時間に鎖状イミンオリゴマー(Fig. 1, (4))を生成させ、THF 中で環化させる **Cm6** の簡便高速合成を目指した。

【実験】

1. **Cm6** および **Cm6H** の合成

Cm6 及び **Cm6** のイミン結合還元体 **Cm6H** の合成スキームを Fig. 1 に示した。アミノアセタール体(Fig. 1, (3))を、アリーン冷却器を装着したナス型フラスコに入れ、150 °Cで所定時間加熱した。得られた黄色固体に THF を加えて溶解させ、室温で磁気攪拌した。生じた白色固体をろ別した。**Cm6H** は、THF/MeOH 中ヒドリド還元剤 NaBH₄ もしくは LiAlH₄ を用いて **Cm6** のイミン結合を還元して合成した。

2. CD スペクトル測定

Cm6 をナスフラスコにとり、THF/H₂O 溶液(V/V=3/1)を加えて磁気攪拌しながら加熱還流し、イミン結合の加水分解を行った。完全に透明になった溶液を 2 分して *R*-(-)および *S*-(+)-2-octanol をそれぞれ加え室温で磁気攪拌し、両サンプルの CD スペクトル経時変化を追跡した。

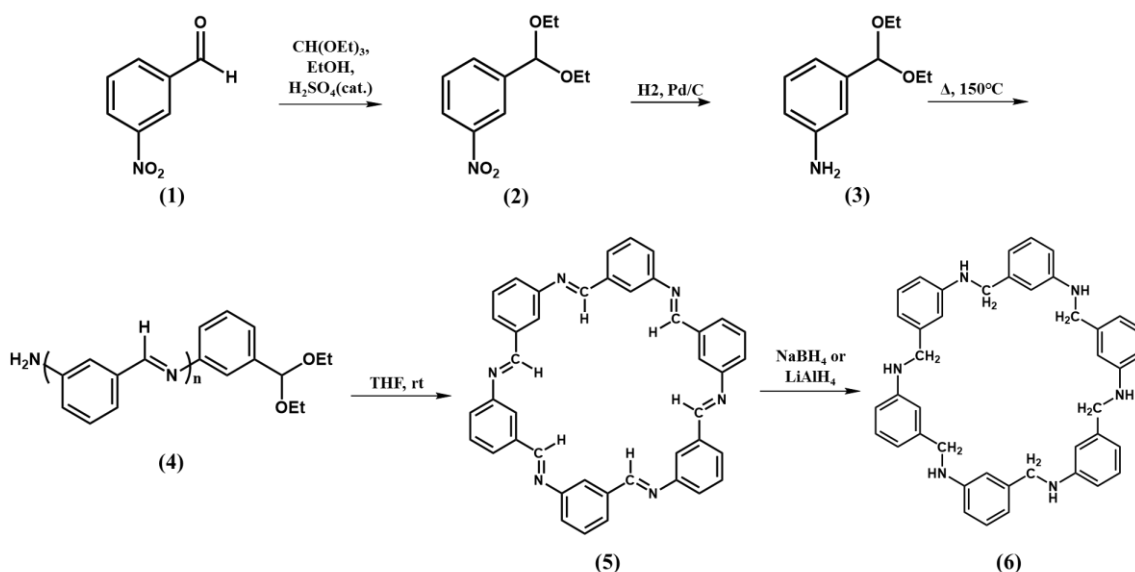


Fig. 1. Synthetic route to **Cm6** (5) and **Cm6H** (6).

3. Cm6H によるアルカリ金属イオン補足

Cm6H の THF 溶液中と各種アルカリ金属水酸化物(CsOH, KOH, NaOH)水溶液とを混合し、所定時間後に TOF-MS スペクトル測定を行った。

4. Cm6H によるフラーレン包接

Cm6H を DMSO に溶解し、 1.0×10^{-4} mol/L の **Cm6H** 溶液を調製した。この溶液に **C60** を加え室温で攪拌した。添加量は **C60**:**Cm6H** = 1:1, 1:2, 1:4 (mol:mol)とした。**C60** が溶解し始め、溶液の着色が起きた時点で蛍光スペクトル測定を開始した。**Cm6H** および **C60** それぞれ単独溶液の蛍光・UV スペクトルも測定した。さらに、**Cm6H** の代わりにその構造単位に相当するモデル化合物 *N*-benzylaniline を **Cm6H** の 6 倍モル量溶解させた溶液の UV スペクトル測定を行った。

【結果と考察】

1. Cm6 および Cm6H の合成

Cm6 および **Cm6H** の合成では、全てのステップにおいて 80%以上もしくは定量的に目的物が得られた。単官能化合物を用いたモデル反応から 140°C以上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とがわかっている。ここでは両官能基を併せ持つアミノアセタールモノマー(Fig. 1,(3))を 150°Cで 15~45 分間バルク重合させて、鎖状イミンオリゴマー(Fig. 1, (4))を合成した。生成した淡黄色固形物に THF を加えると一旦均一溶液になるが、2~3 分後に **Cm6** が白色固体として沈殿した(単離収率は 85%以上)。これらの結果を Table 1 にまとめた。**Cm6** の定量的生成はイミン結合の生成-分解が可逆的であることに基づいている。熱力学的に安定な構造を持つ生成物が沈殿と

して生じ、平衡が移動した結果、**Cm6**のみが生成したと考えられる。従来の**Cm6**合成法は、*m*-アミノアベンズアルデヒドジエチルアセタール(Fig. 1,(3))を THF/H₂O 溶液 (V/V=3/1)を加えて室温で1~2週間磁気攪拌する、いわゆる「沈殿駆動緩慢脱保護重縮合」である。今回、バルク重合により短時間で鎖状オリゴマーを合成し、これを THF 中で環化させる **Cm6** の簡便高速合成に成功した。

Table 1 **Cm6** precipitation time vs the monomer heating time

heating time(min)	monomer(g)	THF(g)	precipitation time(min)
15	1.003	4.56	2.8
30	0.999	4.55	3
45	0.997	4.55	2.5

[monomer]=1.0 mol/L, heating temp.=150 °C, cyclization at r.t.

2. CD スペクトル測定

Cm6 の THF/H₂O(V/V=3/1)懸濁溶液を還流温度で数時間加熱すると 1-3 量体程度の鎖状オリゴマーにまで加水分解されることがわかっている。加水分解された **Cm6** 構成ユニットが **Cm6** 環を再生する過程においてらせん構造を経由している場合、キラル試薬存在下、誘起 CD スペクトルが観測されることが考えられる。Fig.2 に CD スペクトル測定結果を示した。このスペクトルは、加水分解してから 22 日間室温で攪拌し続けた溶液を測定したものである。図から、*R,S* の 2-オクタノールを加えると正負の誘起 CD スペクトルが観測されていることから、キラル試薬により一方巻きのらせんが誘起された可能性が示唆される。

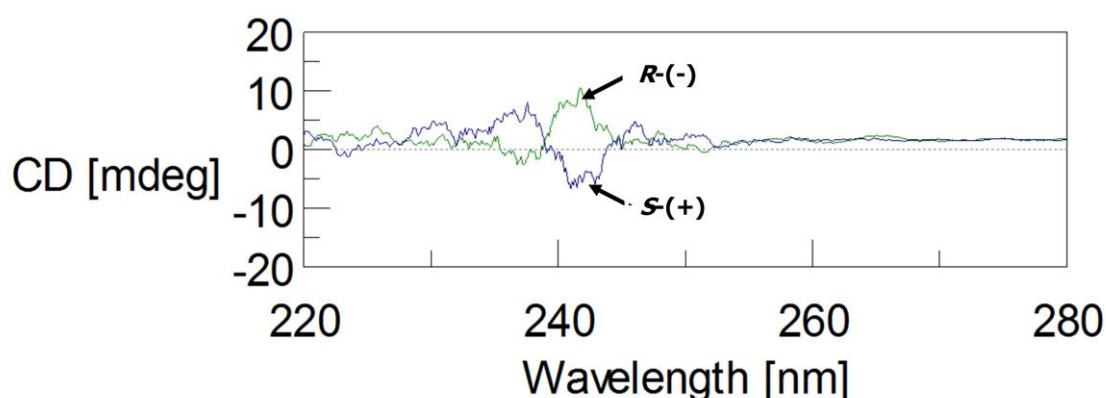


Fig.2 CD spectra of THF/H₂O solutions containing hydrolyzed imine oligomers of **Cm6** in the presence of chiral compounds *R*(-)- and *S*(+)-2-octanols, 22 days later.

3. Cm6H によるアルカリ金属イオン補足

Cm6 を LiAlH₄ および NaBH₄ によって還元した生成物 **Cm6H** は、それぞれ Li⁺ と Na⁺ を捕捉することが、TOF-MS 測定によって明らかになっている。今回、**Cm6** の LiAlH₄ による還元直後の溶液に、CsOH, KOH, NaOH を等量加え、TOF-MS 測定を行ったとこ

ろ、(Cm6H+Li⁺)由来のピーク強度が低下し、Cm6H+Cs⁺(or K⁺, Na⁺)に対応する位置に新たなピークが生じた。これらのピーク強度を比較すると、Cs⁺ > K⁺ > Na⁺ > Li⁺となっており、これはイオン半径の大きさに対応する(Cs⁺: 3.62 Å, K⁺: 3.04 Å, Na⁺: 2.26 Å, Li⁺: 1.46 Å)。また、Cm6HのNaBH₄還元溶液にCsOH水溶液を加えると、(Cm6H+Na⁺)ピークが減少して(Cm6H+Cs⁺)ピークが出現するが、これに過剰のNaOHを添加しても(Cm6H+Cs⁺)ピーク強度は殆ど変化しなかった。この結果より、Cm6H(量子化学計算より見積もった環空洞サイズ:は 8-10 Å)によるアルカリ金属イオン補足において、平衡定数にイオン半径依存性があることが示された。

4. Cm6HによるC₆₀フラーレン包接

フラーレンC₆₀は殆どの有機溶媒に不溶・難溶であり、DMSOもその一つである。これまでの研究により、DMSO中にCm6Hを溶解した後にC₆₀を加えると、C₆₀が溶解して着色することがわかっている。Fig. 3は溶液を調製してから2日後に測定した蛍光スペクトルデータである。図より、相対的なフラーレン濃度上昇に伴いCm6Hの蛍光消光が増大していることがわかる。このことからCm6HによってC₆₀が包接された結果、エネルギー移動に基づく消光が観測されたと考えられる。蛍光消光が、包接錯体におけるCm6H(ドナー)からC₆₀(アクセプター)への電荷移動に起因することを示唆する結果がFig. 4である。この図は、Cm6HおよびC₆₀それぞれ単独溶液、混合溶液、さらにCm6Hの代わりにその構造単位に相当する*N*-benzylanilineをCm6Hの6倍モル量溶解させた溶液、のUVスペクトルである。図より、溶媒にCm6Hのみ、C₆₀のみ、および、*N*-benzylanilineとC₆₀を加えた時では、350-470 nm中に吸収が認められなかったのに対し、溶媒にCm6HとC₆₀を加えた場合は、電荷移動に由来する吸収が認められた。このことより、C₆₀の包接において環状構造が重要な役割を果たしていると考えられる。

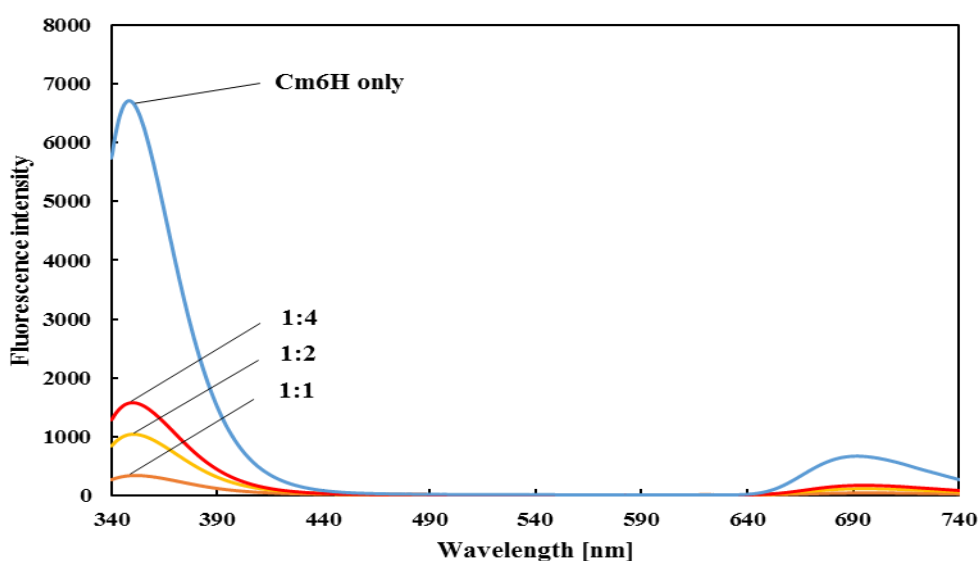


Fig. 3. Concentration dependency of Cm6H on fluorescence intensity
C₆₀:Cm6H = 1:1, 1:2, 1:4, 0:1 (mol:mol)

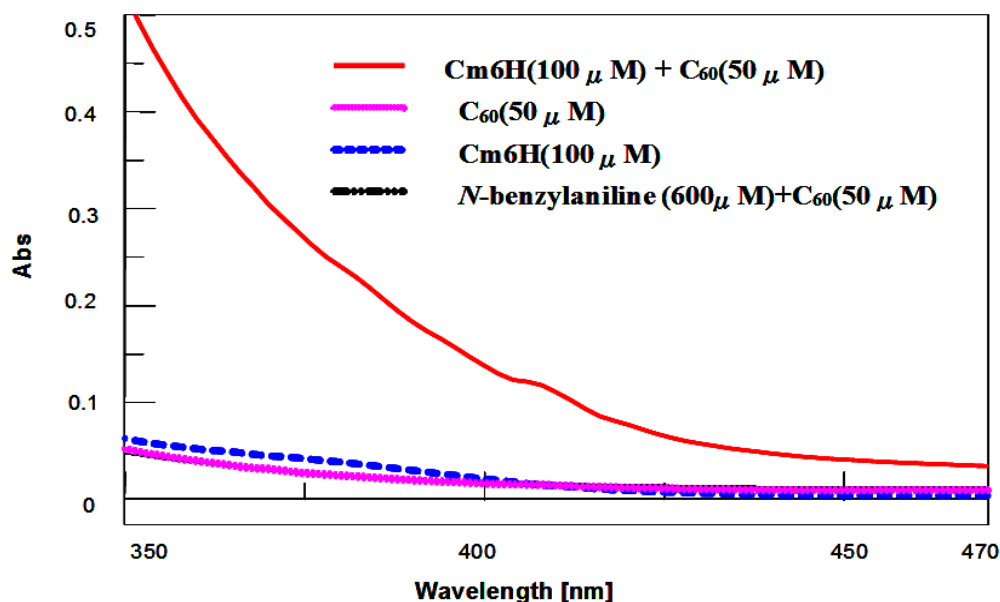


Fig. 4 UV-vis spectra of DMSO solutions of C_{60} , **Cm6H** and the mixture.

【結論】

m-アミノベンズアルデヒドジエチルアセタールのバルク重合により短時間で鎖状イミンオリゴマーを調製し、これを THF 中で環化させることによって大環状分子 **Cm6** の簡便高速合成に成功した。**Cm6** の定量的生成および可逆的環-鎖相互変換は、イミン結合の動的共有結合性と π -スタッキングに起因する。その過程においてらせん構造フォルダマーを経由している可能性が CD スペクトル解析から示唆された。還元誘導体 **Cm6H** はその空洞サイズに適するアルカリ金属イオンをより優先的に捕捉する。特にセシウムイオンの高い捕捉能は放射性物質回収（除染）の観点からも興味深い。さらに **Cm6H** は C_{60} フラーレンを DMSO など有機溶媒に包接可溶化させることがわかった。