

大環状フェニレンイミン **Cm6** の高速合成と崩壊-再生機構解析

(八戸高専¹・東京工芸大²) ○安保 勇紀¹・佐藤久美子¹・菊地 康昭¹・松本 利彦^{1,2}

【要旨】 環状 *m*-フェニレンイミン六量体 **Cm6** の合成において、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を加熱して塊状重合させた後に THF を加えて溶液状態にて環化させる手法で高速化・高収率化を達成することができた。サイズ排除クロマトグラフィー(SEC)によって、前駆体の *m*-フェニレンイミン鎖状オリゴマーから **Cm6** への変換速度はオリゴマー鎖長に依存すること、および THF/H₂O 混合溶媒中での **Cm6** の熱刺激による可逆的な崩壊-再生機構が明らかになった。

【緒言】

我々はこれまでに 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**(Fig. 2, (5))を簡便かつ定量的に合成する方法を見出している。**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(Fig.1, (3))は *m*-ニトロベンズアルデヒド(同, (1))を出発原料として以下の手法で得られる。(1)のホルミル基をオルトギ酸トリエチル(CH(OEt)₃)を用いてアセタール保護し、続いてニトロ基を水素接触還元する2ステップ法である。本研究では、**Cm6** 合成法として Fig. 2 に示す **Route A** と **Route B** を検討した。**Route A** は、モノマー(3)を THF/H₂O 混合溶媒に溶解して室温で攪拌する方法であり、**Route B** はモノマー(3)をバルク(無溶媒)で 85°C 以上に加熱して鎖状イミンオリゴマー(4)を得、次いで(4)を THF 中にて室温攪拌する方法である。**Route A** では **Cm6** 生成に 1 日~数日を要するのに対して、**Route B** では(3) から(4)への変換が 30 分程度、(4)から **Cm6** (5)への変換は数分で完結する。この反応速度の相違は、鎖状イミンオリゴマー(4)の分子量(鎖長)の相違に起因すると考え、サイズ排除クロマトグラフィー(SEC)によって生成物分布を測定した。

Cm6 は加熱条件下、THF/H₂O 混合溶媒中で穏やかに鎖状イミンオリゴマー(Fig. 2(4), X:CHO)へと加水分解され、そのイミンオリゴマーを室温下で放置すると **Cm6** を再生することが分かっている。このような可逆的変換は動的共有結合システムとして知られており、その変換過程を明らかにすることは学術的に興味深い。本研究では、**Cm6** の崩壊-再生機構解析を目的として SEC による生成物分布を測定した。

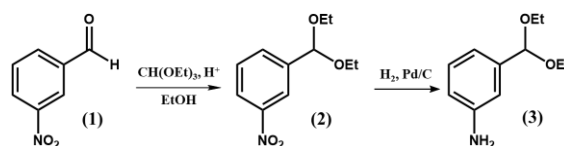


Fig. 1. Synthesis of the monomer (3).

【実験】

1. **Cm6** 合成 (**Route A**)

Cm6 は THF/H₂O 混合溶媒を用いて合成した。混合比は 7/2, 5/2, 2/1, 1/1 (v/v) とし、モノマー(3)の濃度は 1.0M, 0.50M, 0.25M とした。室温で 7 日間攪拌し、生じた **Cm6** の沈殿をろ過により回収、収率を求めた。

2. **Cm6** 合成 (**Route B**)

モノマー(3)(1.00g, 5.12mmol)をナスプラスチックにとり、開放系にて加熱(95°C, 1h)し、鎖状イミンオリゴマー(4)を合成した。反応度 $p=1.00$ の場合 EtOH 理論脱離量は 0.472g であり、加熱前後での重量変化を測定することで、反応度 p を見積もった。次に、(4)0.100g を試料ビンにとり、THF を 1.00g 加え攪拌すると **Cm6** の沈殿が生じたため、これをろ過により回収、反応度を考慮して収率を求めた。

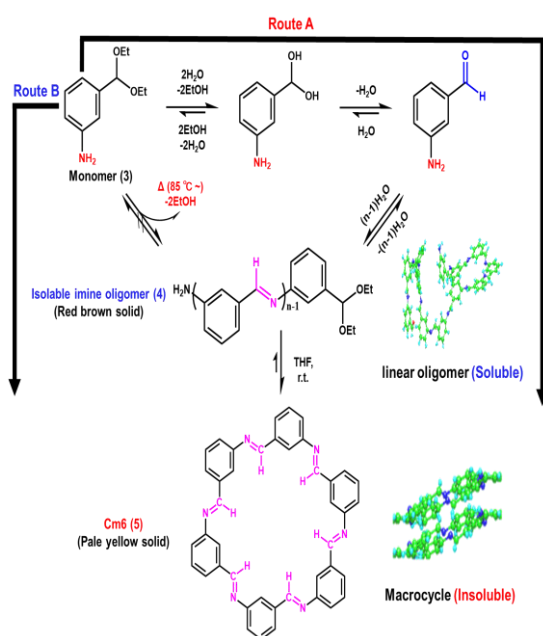


Fig. 2. Two routes to **Cm6** (5) from monomer (3).

3. SECによる Route A, Route B の重合過程・Cm6 生成機構解析

Route A においては、モノマー(3)を THF/H₂O 溶媒に溶解させた直後から **Cm6** の沈殿が生じるまでを、SEC によって生成物分布を追跡した。Route B では、鎖状イミンオリゴマー(4)を THF に溶解させ、SEC による分布測定を行った。測定条件: カラム Shodex KF-802×1, カラム温度 40°C, 移動相 THF, 流速 1.0mL/min, 検出器 JASCO UV-970 (波長 274nm)。

4. SEC による Cm6 崩壊-再生機構解析

Cm6(1.036g, 1.674mmol)を THF/H₂O 溶媒(v/v=3/1, 40mL)に懸濁させ、65-70°C で

加熱還流した。還流を続け、溶液が透明になったところで還流を止め、室温に戻した。室温で攪拌を続けると、**Cm6** が徐々に再生するため、その再生過程を SEC により追跡した。SEC 測定条件は上記の 2.3. に示したものと同様である。

【結果と考察】

1. Cm6 合成結果 (Route A)

Route A における **Cm6** 合成結果を Table 1 に示した。収率は 20-62%に留まった。表から、モノマー濃度が高いほど高収率になることが分かった。これより、モノマー高濃度条件で分子鎖成長に加えて沈殿駆動環化が促進することが示唆された。

Table 1. **Cm6** synthesis by Route A.

run	concentration (mol/L)	THF/H ₂ O (v/v)	Cm6 (g)	yield (%)
1	1	7/2	0.159	61.6
2		5/2	0.109 ^{*1}	42.2
3		2/1	0.16	62.0
4		1/1	0.116 ^{*1}	45.0
5	0.5	7/2	0.069	53.5
6		5/2	0.061	47.3
7		2/1	0.071	55.0
8		1/1	0.039 ^{*1}	30.2
9	0.25	7/2	0.013 ^{*2}	20.3
10		5/2	0.021	32.8
11		2/1	0.018	28.1
12		1/1	0.035	54.7

*1 SEC 分析中に一部 **Cm6** をロス。

*2 run 9 のみ 8 日間反応を行った。

2. Cm6 合成結果(Route B)

Route B による **Cm6** 合成結果をそれぞれの反応ステップに分けて Table 2 に示した。モノマー(3)から鎖状イミンオリゴマー(4)への変換率は 97.4%、最終的な **Cm6** の収率は 88%に達した。Table 3 における収率は、Table 2 に示した反応性末端の反応度を考慮して算出したものである。

Table 2. Monomer(3)→Imine oligomer(4).

monomer (g)	temp. (°C)	heating time (h)	elimination EtOH (g)	conversion (%)
1.000	95	2	0.460	97.4

Table 3. Imine oligomer(4)→**Cm6**(5).

imine oligomer (g)	time (h)	THF (mL)	Cm6 (g)	yield (%)
0.1	1	1.12	0.086	88

3. SECによる Route A, Route B の解析

3.1. モノマーと Cm6 の保持時間

Route A と Route B の解析を行う前に、モノマーと Cm6 の保持時間を調べた。Fig. 4 より、モノマーは 8.3 min、Cm6 は 7.5 min に流出することが確認された。

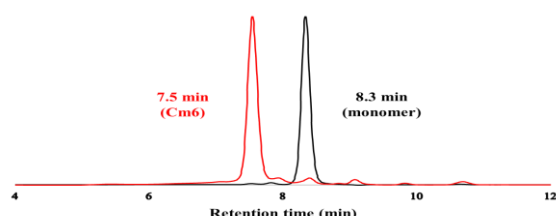


Fig. 4. Retention time of monomer (3) and Cm6 (5).

3.2. Route A の解析.

Fig. 5 に Route A の SEC 解析結果を示した。反応開始後モノマーは速やかに低分子量のオリゴマーを形成し、時間の経過とともに分子量が増大した後 Cm6 をほぼ選択的に生成していることが判明した。このことから、イミンオリゴマーは可逆的に結合の生成-切断を繰り返す、熱力学的に安定な構造を持つ Cm6 へと誘導されたと考えられる。Fig. 5 の結果を見ると、Cm6 が定量的に生成しているように見えるが、実際の収率は 20-62%となっている。これは、Cm6 が沈殿として系外へ追い出されるために、溶液中のオリゴマー濃度は次第に低下していき、イミンオリゴマー鎖の成長に十分なモノマー・オリゴマー濃度を獲得できなくなるためだと考えられる。水の存在下、イミン結合は加水分解されうるため、低分子量オリゴマーで平衡に達した時点で Cm6 生成が停止すると推測される。Fig. 5 より、Route A の反応はイミンオリゴマーが Cm6 へと誘導される系であることが判明したため、原理的には定量的に Cm6 を生成するものと考えられる。

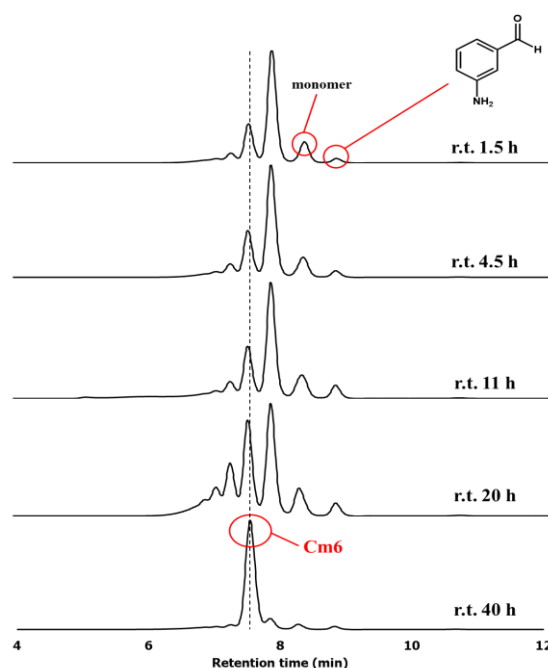


Fig. 5. Product distribution analysis by SEC (Route A).

3.3. Route B の解析.

Fig. 6 に Route B の解析結果を示した。(a) は 0.5mg/5mL(oligomer/THF)、室温攪拌 5 分後に測定した。一方、(b)では 100mg/1.12mL(oligomer/THF)、室温攪拌 1 時間後に測定したが、測定前に Cm6 の沈殿をろ過し、ろ液に THF を加え(a)と同程度の濃度まで希釈した。Fig. 6 (a)から、Route A よりも高分子量のイミンオリゴマーが生成していることが確認され、イミンオリゴマーから Cm6 への変換効率は中間体の鎖状イミンオリゴマーの鎖長に強く依存することが示された。また、イミンオリゴマーが高濃度の Fig. 6 (b)において、高分子量のイミンオリゴマーは速やかに Cm6 へと変換され、それに伴って低分子量体のイミンオリゴマーが生成することがわかる。(b)の 6.0-7.5min のブロードなピークは高分子量のイミンオリゴマー(ポリイミン)に加えて、酸化条件に弱いモノマーのアミノ基が望まない副反応を起こした結果の不純物、あるいはクラスター状に集積した Cm6 によるものと考えられる。

Route Bにおいて、イミンオリゴマー固体に THF 溶媒を加えると短時間で **Cm6** へ変換される。(b)の条件で **Cm6** を合成した場合、溶媒を加えてから数秒の間は濃赤色の透明な溶液となるが、その数秒後には **Cm6** の淡黄色沈殿が生じる。このような事実から、中間体の鎖状イミンオリゴマーは溶媒中で径が **Cm6** のサイズに近い螺旋コンフォーメーション採っていて、オリゴマー分子内のイミン結合が **Cm6** を形成するように交換反応 (イミンメタセシス) を起こすことで、**Cm6** を生成していると推測される (Fig. 7)。今後、この仮説を検証するための実験、例えば円二色性 (CD) 測定を行う予定である。

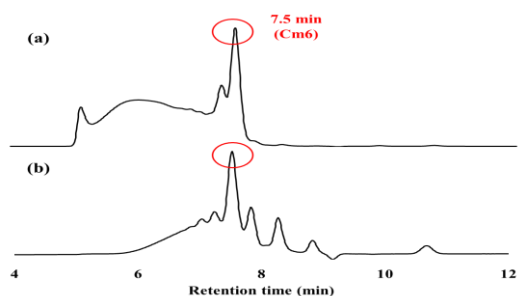


Fig. 6. Product distribution analysis by SEC (Route B)

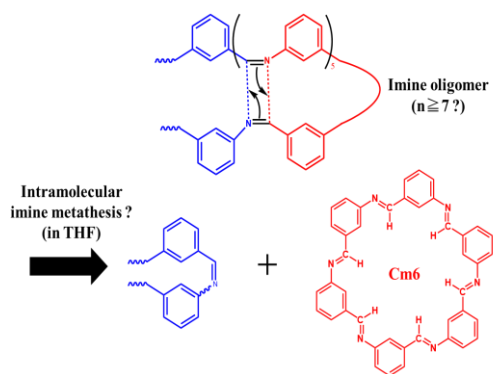


Fig. 7. A possible reaction mechanism from imine oligomer to **Cm6**

3.4. SEC による **Cm6** 崩壊-再生機構解析

Fig. 8 は **Cm6** を加水分解後、再生するまでの生成物分布を追跡した結果である。**Cm6** は THF/H₂O 溶媒中、60 時間程度の加熱でほぼ完全に加水分解され、室温で放置すると、イミンオリゴマーの成長に伴って **Cm6** の再生が確認された。**Cm6**

は π -スタッキングにより沈殿を形成し、ひとたび生成されると、固体として反応系外へ出ていくため、平衡が移動し、ある程度鎖の成長が進んだ時点から加速度的に **Cm6** を生成することが考えられる。

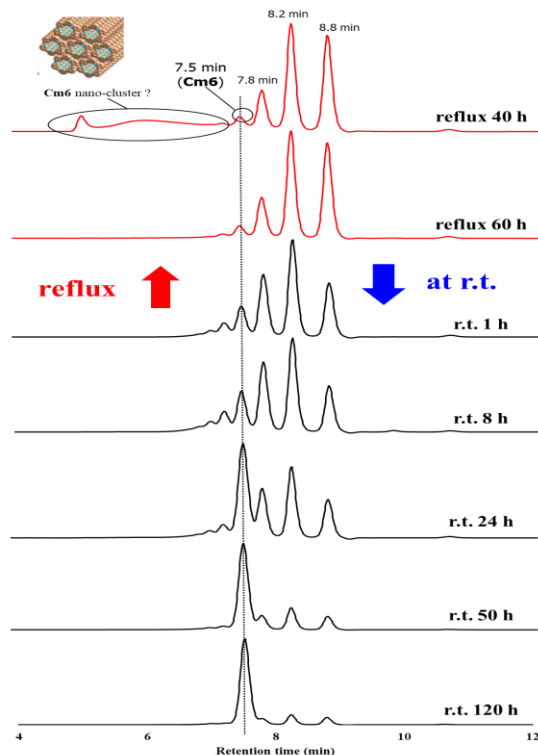


Fig. 8. SEC Profiles of collapse-regeneration process of **Cm6**.

【結論】 **Cm6** 合成において、モノマーを塊状重合させた後に THF を加えて環化させること (Route B) で、高速化・高収率化を達成することができた。SEC による分析の結果、*m*-フェニレンイミンオリゴマーから **Cm6** への変換速度は、鎖状イミンオリゴマーの鎖長に依存すること、および **Cm6** の可逆的な崩壊-再生機構が明らかになった。

【参考文献】 1) 長谷川翔,平成 24 年度 東京工芸大学 修士論文 2) 高分子学会 (編) 基礎高分子化学 東京化学同人