

# 溶融重合によって調製した鎖状 *m*-フェニレンイミンオリゴマーの 含水有機溶媒中における定量的沈殿駆動環化

東工芸大工 ○小林 駿・長谷川翔・松本利彦

**Abstract:** Macrocycle **Cm6** (cyclic *m*-phenyleneimine hexamer) was quantitatively obtained by polycondensation of an AB-type monomer, *m*-aminobenzaldehyde diethylacetal in THF using water as an initiator. The linear oligomers prepared by a melt-polymerization of the monomer in the bulk state was also converted into the macrocycle in water-containing THF rapidly even at lower concentration. **Cm6** molecules are  $\pi$ -stacked and form a tubular channel. The nitrogen adsorption characteristics was examined but show no porous nature like activated carbon.

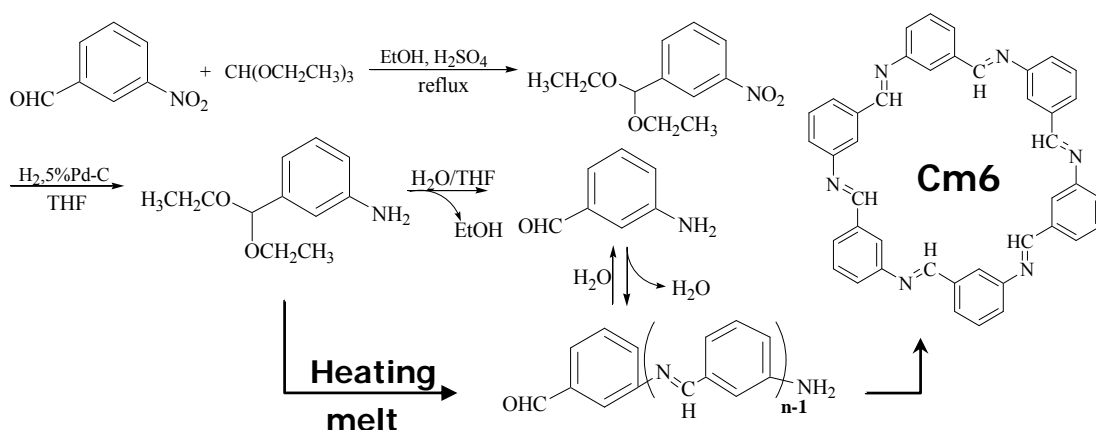
## [緒言]

我々は、AB型モノマーからヘキサキス (*m*-フェニレンイミン) 大環状分子 **Cm6** をほぼ定量的に生成することを見出し、それが形状異方性に基づく $\pi$ -スタッキングとイミン結合の動的共有結合性に起因することを明らかにした<sup>1)</sup>。近年、クーゲルロール減圧蒸留装置による *m*-アミノベンズアルデヒドジエチルアセタールの精製時に、装置内に残留した固体の解析によってモノマーが加熱条件下で自己重縮合する可能性が示唆された。開始剤なしにモノマーを溶融重合させることで、これまで環状分子の沈殿まで長時間を要した **Cm6** の合成をより短時間かつ簡便に行える新しい手法となることを見出した。今回、熱刺激における大環状分子 **Cm6** の環-鎖相互変換 (環崩壊-再生機構) とそれに伴うモノマーの重合反応の測定と、溶融重合による **Cm6** の合成、および窒素吸着測定による **Cm6** の細孔特性について報告する。

## [実験]

**モノマー合成:** *m*-ニトロベンズアルデヒドを出発物質とし、アセタール化、水素接触還元などの数ステップの実験操作を行い、*m*-アミノベンズアルデヒドジエチルアセタール (モノマー) を合成した。**Cm6 合成:** モノマー濃度を固定し、THF (溶媒) と水 (開始剤) の混合比を変えて、攪拌によって室温下で重合させた。これを X線構造解析、MALDI-TOF MS、GPC を用いて構造解析を行った。**環-鎖相互変換測定:** **Cm6** を懸濁させた含水 THF 溶液を加熱・放冷し、環-鎖相互変換過程を GPC、MALDI-TOF MS を用いて測定した。**加熱による重合反応測定:** モデル反応として三口フラスコに 4-*tert*-ブチルベンズアルデヒドジエチルアセタールと 4-*tert*-ブチルアニリンを入れ、窒素気流下で還流を

行った。その結果をもとに、TG/DTA 装置を用いて、温度条件；スタート 30 °C、リミット 600 °C、昇温 2.0 °C/min でモノマーを測定した。**溶融重合**：三口フラスコにモノマーを入れ、窒素気流下、無溶媒で還流を行った。その後、得られた固体を溶媒 (THF) に溶解させ、水 (開始剤) を加えて攪拌した。**窒素吸着**：**Cm6** を室温下、圧力 0.1 mPa で 10 時間真空排気したもの (**Cm6-rt**) と、同じく室温下、圧力 0.1 mPa で 7 時間かけて 493 K (220 °C) まで昇温し、その後 493 K で 10 時間真空排気したもの (**Cm6-493K**) を、それぞれ自動窒素吸着装置を用いて、77 K (大気圧下での液体窒素の沸点) での窒素吸着等温線を測定した。



Scheme 1. Synthetic route to **Cm6**, a solution and a melt-polymerization methods.

#### [結果・考察]

##### **Cm6** の合成および環-鎖相互変換測定：

モノマーを THF・水混合溶媒中、室温で所定時間磁気攪拌すると **Cm6** が白色沈殿として定量的に生成した。開始剤の水によってモノマーのアセタール基が脱保護されてアルデヒド基に変換され、自己重縮合によってイミン結合を介して鎖状オリゴマーが生成し、ヘリックス構造を経て最終的に環状分子が合成されたと考えられる。X 線構造解析より、**Cm6** が  $\pi$ -スタック積層し、1つの THF 分子と 6 水分子クラスターが **Cm6** 分子間にインターカレートした構造をとることが判明した。THF と水との混合比を変えて合成を行うと、水の割合が増すにつれて **Cm6** が短時間で沈殿した。溶媒の誘電率が増大し、 $\pi$ -スタック相互作用が強化され、沈殿駆動環化しやすい重合環境になったためだと考えられる。また **Cm6** は THF・水混合溶媒中、熱刺激によって環状構造と鎖状構造の間で相互変換することが TOF-MS スペクトル解析から観察された。Fig. 1 より重縮合が進んで白色沈殿が生じ、TOF-MS は **Cm6** の単一ピークになった。この懸濁液を加熱還流すると再び透明になり、**Cm6** は崩壊して末端がアルデヒド基と

アミノ基の鎖状オリゴマーに変化したと考えられる。さらに透明溶液を室温まで放冷して磁気攪拌すると **Cm6** の再生が確認された。この崩壊-再生機構は可逆的であり、熱刺激によって環-鎖構造の相互変換が何度も可能であることがわかった。同じように、GPC で測定した熱刺激相互変換を

Fig.2 に示した。同様の崩壊-再生機構の検証ができる。

**モノマーの溶融重合**：溶液中で重合させる方法は重合機構の解析には適しているが、**Cm6** 合成の場合、生成物を得るまで長時間を要する。これはアセタール基の脱保護が律速になっているからであると考えられる。モノマーとして *m*-アミノベンズアルデヒドを用いれば問題ないが、安定に

は存在しない。しかし当初、アセタール基とアミノ基は反応しないと考えていたが、モノ置換体どうしのモデル反応（無溶媒）を行った結果、イミン結合を生成することがわかり、TG/DTA 測定により 120~145 °C で重合が起きることが判明した。加熱のみで環形成には至らなかったが、得られたオリゴマー固体を THF 溶液に溶解させた後、水を添加して環化を促した結果、溶液法よりもモノマー換算で 10~100 倍希薄な溶液から短時間で **Cm6** が生成された。この結果から、従来の条件よりも低濃度（10~100 倍薄い）、水が少量でも生成可（分析しやすい）、外温の影響を受けない（夏場冬場での沈澱期間に誤差を生じにくい）、といった条件での **Cm6** の高速合成が可能であると判断した。他にもオリゴマーに溶媒と開始剤を添加後、攪拌しても溶液が 2 層に分離し、環化されない状態も確認されている。現在、どのような条件で環化される状態になるか、また、どのような条件なら溶融重合のみでオリゴマーが環化し **Cm6** が合成されるか、調査中である。

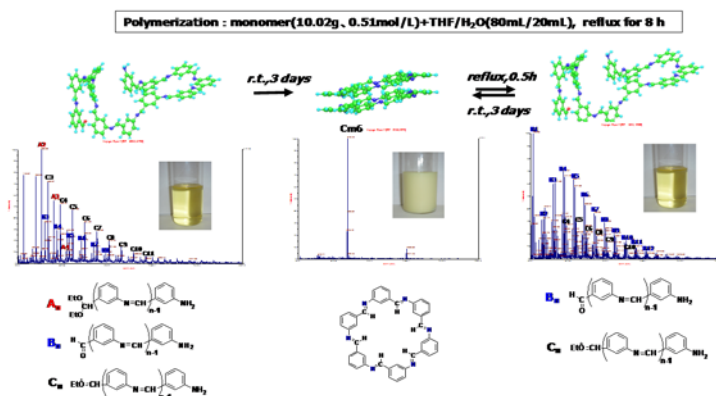


Fig.1. Thermally stimulated mutual conversion between ring and chain structures of oligomers.

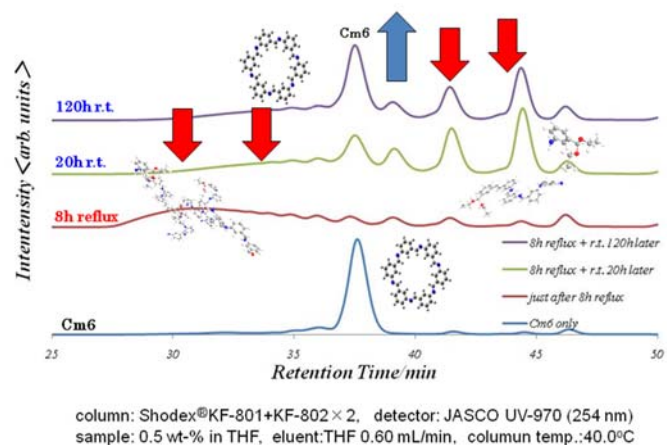


Fig. 2. GPC profiles of mutual conversion between ring and chain structures of oligomers.

**吸着等温線**：吸着等温線を Fig. 3 に示す。**Cm6-rt** (○), **Cm6-493K** (△)のいずれの等温線も IUPAC II 型 (BET 型) の等温線を示した。これらの等温線は、顕著な細孔性を有しないか細孔径が概ね 50 nm 以上のマクロ細孔性物質に特徴的な型である。また、窒素の吸着量も相対圧 (飽和蒸気圧に対する吸着圧力の比) が 1 付近でさえ X 線構造解析の結果から **Cm6** 結晶は相関に THF と水が含まれる空間があることが分かっているが、THF、水の脱離後この空間は細孔として顕著に機能しない、あるいは細孔容量が小さいために、多孔体としての利用は難しいことを示している。また、**Cm6** の積層間でインターカレートしている THF・水の除去を行うため 495 K まで昇温したが、2 つの等温線はほとんど同じ形を成した。Table 1 に BET 法を用いて求めたそれぞれの試料の比表面積を示す。何れの試料も比表面積は 140 m<sup>2</sup>/g であった。これは、通常多孔体 (活性炭、ゼオライト、シリカゲル) の比表面積 700~1500 m<sup>2</sup>/g と比較して 1/5~1/10 程度であった。

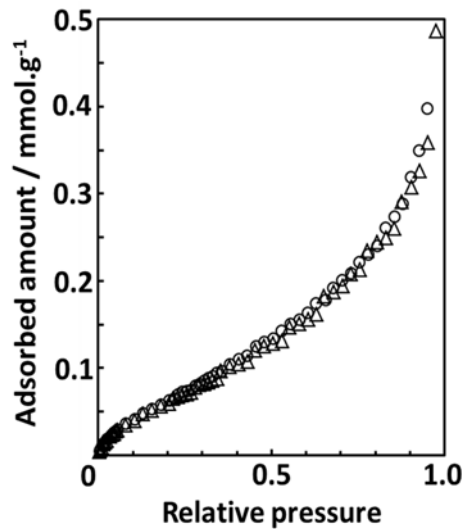


Fig. 3. Adsorption isotherm of **Cm6**.

Table 1. Nitrogen adsorption measurement.

試料名	質量減少率/%	比表面積/m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
<b>Cm6-rt</b>	6.17	140
<b>Cm6-493K</b>	7.46	140

[結論]

**Cm6** は AB 型モノマーが重縮合によって生成した鎖状オリゴマーが熱的に安定なヘリックス構造を経て環化・沈澱するものと考えられる。含水 THF 溶媒中で数時間加熱還流するとイミン結合が加水分解されて環の崩壊や鎖の途中が切断され、モノマーや様々な分子量の鎖状オリゴマーが生成した。これを数日間放冷すると再度 **Cm6** が白色沈澱として定量的に再生した。熱刺激によって何度もこの環-鎖相互変換可能である。また、開始剤が存在しない状態での加熱によりオリゴマーが生成されることが確認され、これを利用した熔融重合は溶液重合よりも速い合成が可能であることが示された。窒素吸着特性を調べた結果、**Cm6** は期待した多孔性を示さなかった。

[参考文献]

- 1) T. Matsumoto, K. Ishida, S. Oishi, M. Fukuda, and J. Lin, *Frontiers in Polymer Science*, June 7-9, 2009, Mainz, Germany. P2-75.