

塊状重合法による *m*-フェニレンイミンオリゴマー合成と動的共有結合特性を利用した沈澱駆動環化および環-鎖相互変換

東京工芸大学工学部 松本利彦・小林駿・野川陽平 八戸高専 菊地康昭

e-mail: matumoto@chem.t-kougei.ac.jp

要旨: *m*-位にアセタール基とアミノ基を持つ AB モノマーを窒素気流中あるいは真空下、140 °Cで 15 分間塊状重合させた。生成した鎖状オリゴマー固体に THF など非水溶媒を添加すると環状(*m*-フェニレンイミン)ヘキサマー Cm6 が短時間で白色沈澱として定量生成した。塊状重合法と溶液中の沈澱駆動環化を組み合わせることによって高速合成が可能になった。また、イミンメタセシスが非水条件下で起こることも明らかになった。熱媒体として流動パラフィン中、AB モノマーを 190°Cで加熱するとオリゴマー固体と溶媒に分離した。加熱初期にはオリゴマー粘体中に、1 日後には溶媒中に Cm6 が検出された。Cm6 の (THF+水) 懸濁溶液を加熱することによって環が崩壊して鎖状オリゴマーに変化し、室温にすると Cm6 が再生した。

1. 緒言

我々は、アルデヒド基をアセタール保護した AB 型モノマーの *m*-アミノベンズアルデヒドジエチルアセタールから水を開始剤に用いて緩慢脱保護重縮合させてヘキサキス (*m*-フェニレンイミン) 大環状分子 Cm6 がほぼ定量的に生成することを見出し、それがイミン結合の動的共有結合性と形状異方性に基づく π -スタッキングに起因することを明らかにしてきた。今回、塊状重合あるいは液状熱媒体を使用して *m*-フェニレンイミン鎖状オリゴマーを調製し、適切な含水あるいは非水有機溶媒中でイミンメタセシスを伴う沈澱駆動環化による Cm6 の高速合成について記述する。また、含水溶媒系における *m*-フェニレンイミンオリゴマーの熱可逆的環-鎖相互変換に関する報告する。

2. 実験

2. 1 モノマー調製、重合と大環状分子合成

硫酸触媒存在下エタノール中、オルトギ酸エチル (トリエトキシメタン) にて *m*-アミノベンズアルデヒドをアセタール化した (152°C/1 kPa, Yield: 90%)。これを Pd/C 触媒を用いて水素接触還元し、AB 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 (Yield: 95%)。モノマーを三口フラスコもしくはシュレンク管に仕込み、真空下もしくは窒素雰囲気中、所定温度で加熱した。得られた固体状または粘体状物質に含水あるいは非水有機溶媒を添加してマグネチックスターラーで攪拌した。また、流動パラフィンを液状熱媒体とした重合、および 1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン (DMI) 中での溶液重合を行った。

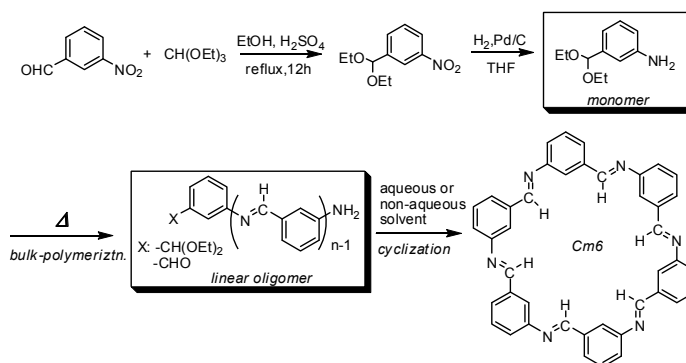
2. 2 測定

塊状重合固体、および含水あるいは非水有機溶媒を添加して攪拌した溶液の質量スペクトルを AB SCIEX TOF/TOF 5800 (測定メソッド: Reflector Positive、マトリックスを使用せず) を用いて測定し、経時変化を追跡した。液状熱媒体中で加熱した生成物についても同様に測定した。含水溶媒系における *m*-フェニレンイミンオリゴマーの熱可逆的環-鎖相互変換解析については NMR 分光装置 (JEOL 製 JNM-LA500) および GPC 装置 (日本分光製、カラム Shodex®KF-801+KF-802×2) を用いた。TG/DTA 測定にはセイコー電子工業株式会社製 TG/DTA 220 SSC/5200 を使用した。

3. 結果と考察

モノマー調製、重合および環化による大環状分子 Cm6 の合成経路を Scheme 1 に示した。モノマー (*m*-アミノベンズアルデヒドジエチルアセタール) をクーゲルロール蒸留装置で精製する操作で釜残中に鎖状オリゴマーが生成していることが判明し、モノマー

TG/DTA (窒素気流下、昇温速度 2 K/min) を用いて重合開始温度を調べた (Figure 1)。図から発熱ピークが 145°C に現れ、発熱開始および終了温度はそれぞれおよそ 135°C、155°C である。重量残存率が理論値 52.8% より低いのは、窒素気流下・オープンセル条件下で測定したため、モノマーあるいは低分子量オリゴマーが蒸散したためである。また、モデル反応としてモノ官能基体の 4-(*t*-ブチル)アニリンと別途合成した 4-(*t*-ブチル)ベンズアルデヒドジエチルアセタールを 140°C で反応させた時、4-(*t*-ブチル)ベンジリデン 4-(*t*-ブチル)アニリンが生成することを確認した。これら予備的知見に基づき、真空下にてモノマーを 140°C、15 分間塊重合させ、装置を氷浴で冷却した後、脱水 THF を加えて室温で 1 日間攪拌した。TOF-MS スペクトル変化を Figure 2 に示した。塊重合直後 (a) では鎖状オリゴマーのみ観察され、Cm6 に相当するピークは検出されなかった。一方、THF 添加 1 日後のスペクトルには $m/z=619.4$ に Cm6 のピークが強く現れ、反応容器内にも特徴的な白色沈澱が視認された。Figure 3 は、今回の塊状重



Scheme 1. Synthetic route to *m*-phenyleneimine macrocycle Cm6.

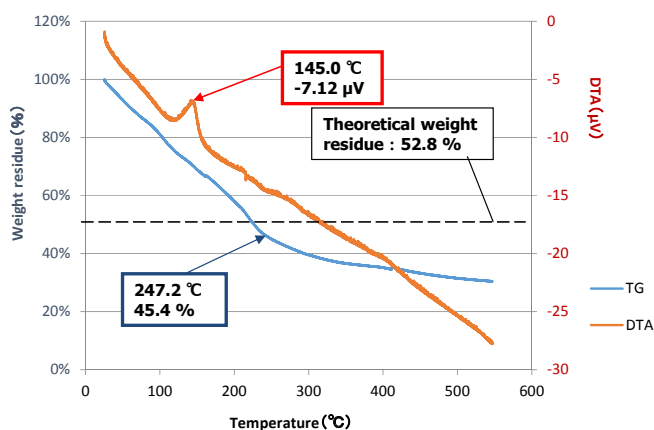


Fig. 1. TGA/DTA profile of *m*-aminobenzaldehyde diethylacetal.

Fig. 1. TGA/DTA profile of *m*-aminobenzaldehyde diethylacetal. The graph plots Weight residue (%) and DTA (μV) against Temperature ($^{\circ}\text{C}$). The TG curve (blue) shows a weight loss step starting around 100°C and leveling off at 247.2°C with 45.4% residue. The DTA curve (orange) shows an exothermic peak at 145.0°C with a heat flow of -7.12 μV . A dashed horizontal line indicates the theoretical weight residue of 52.8%.

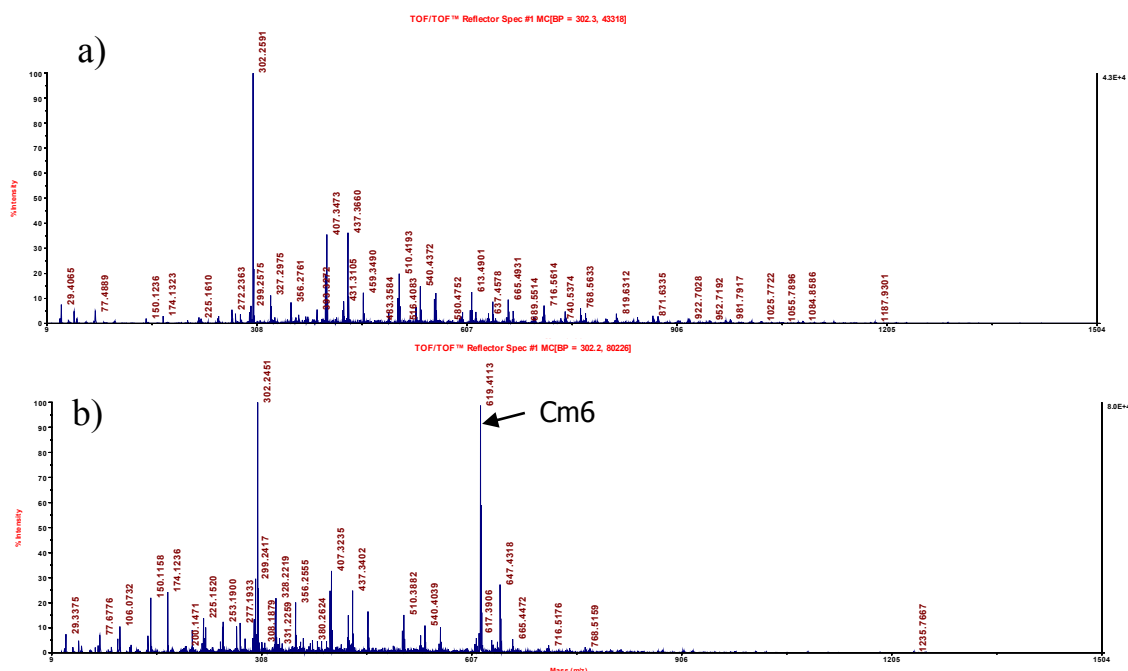


Fig. 2. TOF-MS spectrum of the product obtained using bulk method: a) just after bulk polymerization at 140°C for 15 min, b) stirring for 1 day after adding dehydrated THF.

合法による *m*-フェニレンイミン鎖状オリゴマー生成および THF 中での π - π 相互作用とイミンの動的共有結合特性を利用した沈澱駆動環化に基づく大環状分子に Cm6 の高速定量合成をイメージしたものである。従来の溶液法では、重合開始から Cm6 が沈澱するまで 1~2 週間要したが、今回の手法では数時間、最適条件では 2 時間で定量合成が可能になった。当初、動的共有結合特性を発現させるには水が不可欠だと考えていた。しかし、全プロセスを厳密な非水条件下で行っても Cm6 が生成することがわかった。アセタール基とアミノ基が直接反応する塊状重合過程には、もちろん水は不要であるが、イミンメタセシス過程においても水が関与しない興味深い。塊状重合で生成した鎖状オリゴマーに THF 以外の様々な有機溶媒を添加して、生成物の TOF-MS 解析を行った。 γ -ブチロラクトン (GBL)、クロロホルム、1,3-ジメチル-2-イミダリジノン (DMI) にはオリゴマーが即座に溶解したが、アセトンにはほとんど溶解しなかった。THF、chloroform はオリゴマーを溶解させた直後に白濁し 1 日後に Cm6 が沈澱した。GBL 添加では直後には白濁しなかったが、同じく 1 日後に Cm6 の白色沈澱が生じた。DMI、アセトンでは白濁せず白色沈澱も生じなかったが、4 日後になって反応容器内壁面に白色粉末が付着した。使用した全ての溶媒における生成物のスペクトルで 619.4 m/z にピークが現れたため、ある程度の長さを持つ鎖状オリゴマーが溶解して π - π 相互作用が働けば溶媒の種類を問わず Cm6 へと環化することがわかった。しかし、DMI とアセトンは他と異なり、Cm6 が定量生成せず、収率が低い。これは DMI やアセトンに対するオリゴマーの溶解度が関係していると考えられる。DMI では π - π 相互作用が弱められてオリゴマーがヘリックス構造を採らずランダムコイル状態のまま溶解し、またアセトンにはオリゴマーそのものがほとんど溶解しないためだと考えられる。したがって本方法に適する溶媒に求められる性質は、1)鎖状オリゴマーに適度な溶解性を持つこと、2) π - π 相互作用が働きヘリックス構造を形成、3)イミンメタセシスによって生成した Cm6 を π -スタック沈澱させること、である。

次にモノマーと生成オリゴマーが難溶である流動パラフィン、逆にそれらが易溶な DMI を熱媒体に使用して 190°C、1 日間加熱した。流動パラフィンの場合、反応容器内底部には堅固な黒色固体 (ポリマー) が融着し、液層部分は白濁した。Fig.4 に示した液層部分の TOF-MS スペクトルには Cm6 のピークが現れている。モノマーの大部分は黒色固体へと変化したが、熱媒体として使用した流動パラフィン中に Cm6 が観測されたことで、ここでも非水系で合成可能なことが示された。注目すべきは、加熱開始 1 時間

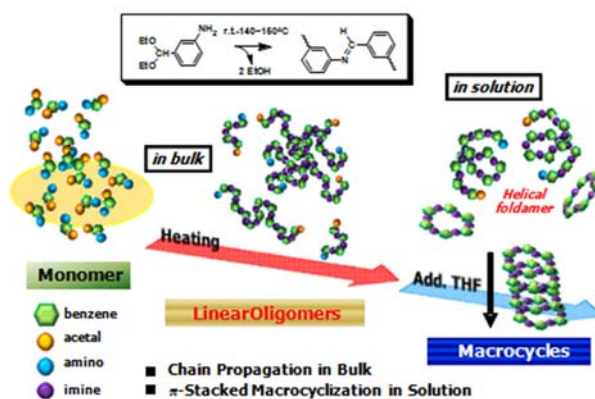


Fig. 3. Schematic diagram for chain propagation in bulk and macrocyclization in THF solution.

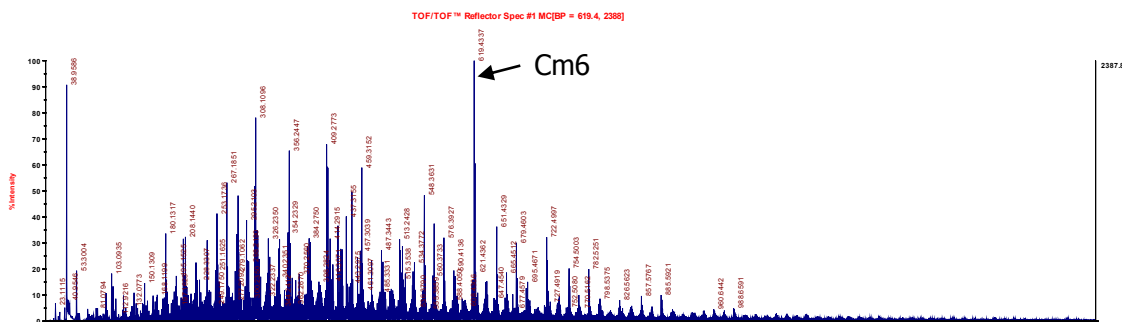


Fig. 4. TOF-MS spectrum of the product contained in liquid layer obtained by heating the AB-monomer at 190 °C for 1 day in liquid paraffin.

後に分離した透明液層には Cm6 は存在しないが、下部の粘体中に微量であるが存在するという事実である (Fig. 5)。これはモノマー自身あるいは2~3量体程度の低分子量オリゴマーが溶媒となり、そこで比較的長い鎖状オリゴマーが環化したと考えられる。一方、DMI では加熱1h 後には反応溶液全体が黒色に変化し、粘体や固体は確認されなかった。加熱後1 day 放冷しても黒色溶液のままであり、TOF-MS スペクトルには鎖状オリゴマーやポリマーは検出されたが Cm6 の存在は確認できなかった。DMI に溶解したオリゴマーやポリマーはランダムコイル状で、 π - π 相互作用が弱められてヘリックス構造にはならずイミンメタセシスが起こらなかったためだと思われる。

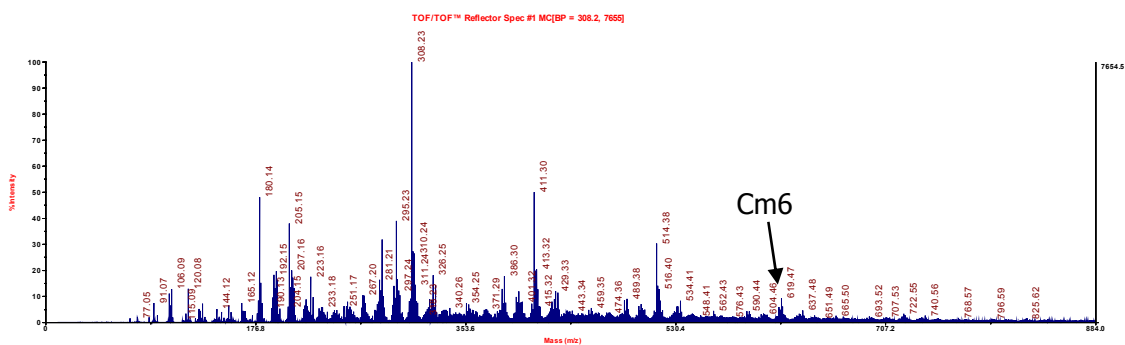


Fig. 5. TOF-MS spectrum of the product contained in viscous precipitate obtained by heating the AB-monomer at 190 °C for 1 h in liquid paraffin.

生成した大環状分子 Cm6 を (THF/H₂O) 混合溶媒に懸濁させ、8 時間加熱還流するとイミン結合が加水分解して環が崩壊して様々な長さの鎖状オリゴマーに変換し、透明溶液になる。これを室温で約3日間放置すると再び溶液は白濁して Cm6 が定量再生する (Figure 6)。この過程は熱刺激による可逆的な環-鎖相互変換であり、何度も繰り返しが可能であるが、非水系では起こらないと考えられる。

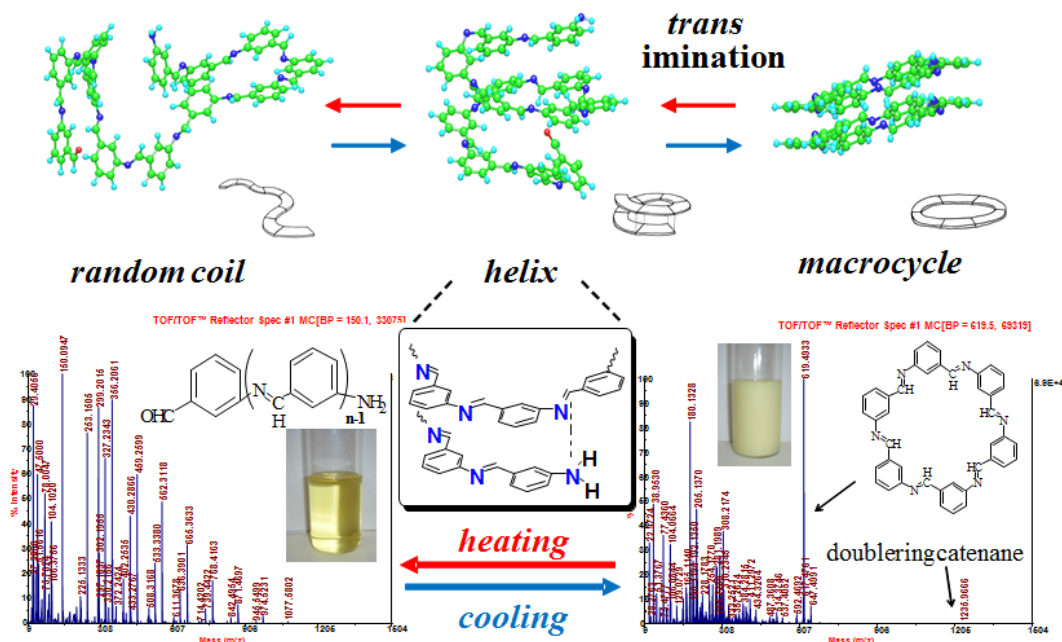


Fig. 6. Water-mediated thermoreversible conversion between cyclic(*m*-phenyleneimine)hexamer Cm6 and the linear oligomers.