

# 環状 *m*-フェニレンイミン定量生成の機構解析と機能開拓

松本利彦<sup>1</sup>、武井穂高<sup>1</sup>、老沼直紀<sup>1</sup>、玉林康太<sup>1</sup>、原怜史<sup>1</sup>、菊地康昭<sup>2</sup>

1. 東京工芸大学工学部生命環境化学科
2. 八戸工業高等専門学校総合科学教育科

**要旨**：AB モノマーを塊状重合させた鎖状オリゴマーに含水あるいは脱水 THF を添加すると環状 *m*-フェニレンイミン六量体 **Cm6** が短時間で定量生成した。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。**Cm6** のイミン還元体である *m*-フェニレンイミノメチレン六量体 **Cm6H** に Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup> の等モル混合物を添加すると Cs<sup>+</sup> が優先的に捕捉され、捕捉能はイオンサイズに依存することがわかった。AgNO<sub>3</sub> を添加すると 1 個ないし 3 個の Ag<sup>+</sup> が取り込まれ、AgSbF<sub>6</sub> 添加ではイミノメチレンが脱水素酸化されて **Cm6** が再生した。Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 添加の場合、THF 中では 1 個の Zn<sup>+</sup> のみが捕捉され、DMSO 溶媒中では Zn<sup>+</sup> が DMSO 酸化の触媒として作用して **Cm6** が生成した。

## 1. 緒言

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手法を見出した。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が分かっている。今回、大環状分子 **Cm6** の簡便合成法の開拓、定量的生成の機構解明、および大環状分子の機能開拓の一環として、**Cm6** 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検討した。

## 2. 実験

モノマー合成：*m*-ニトロベンズアルデヒドをアセタール化、次いで Pd/C を触媒として水素接触還元を行なって *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。環状分子 **Cm6** および **Cm6H** の合成：THF と H<sub>2</sub>O の混合比を変え、ポリエチレングリコールの有無の条件下、室温でマグネチック攪拌しながら重合させた。また、モノマーを塊状重合させた固体に脱水 THF を添加する手法も試みた。**Cm6** を NaBH<sub>4</sub> もしくは LiAlH<sub>4</sub> を用いてヒドリド還元して **Cm6H** を合成した。**Cm6** の生成機構解明：THF/H<sub>2</sub>O=7/1 (v/v) あるいは 1/1 (w/w) 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。これに(R)-(-)-オクタノールを添加して光路長 10 mm もしくは 0.1 mm の円二色性(CD)測定石英セルに入れ、所定時間毎に CD を測定した。同時に TOF-MS 測定した。**Cm6H** の金属イオンの捕捉：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 溶液に種々の金属イオン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

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、次いでこれをヒドリド還元する **Cm6H** の一連の合成経路を *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 THF と水の 7:1(v/v)あるいは 1:1(w/w)混合溶媒に加え、室温でマグネチック攪拌すると約 1 週間で **Cm6** が白色沈澱としてほぼ定量的に生成する。1:1(w/w)系の重合開始時に数平均分子量 1,000 のポリエチレングリコール (PEG 1000) を添加すると、**Cm6** が 1 日間で沈澱にいたる。PEG が界面活性剤として作用していると思われる。モノマーを 140~150°C で 15 分間塊状重合させた固体に脱水 THF を加えて 1 日間攪拌すると **Cm6** が生成した。

**Cm6** は含水 THF 中で熱刺激により可逆的に崩壊-再生することが知られている。イ

ミン結合の動的共有結合性と $\pi$ -スタッキングに起因する。大環状分子の推定生成機構は Fig. 1 に示したように、鎖状オリゴマーがランダムコイルからヘリックス構造になり、分子間イミン交換反応により大環状分子が生成する。ヘリックス構造の存在を検証するため、**Cm6** を含水 THF 中

で鎖状オリゴマーに分解した後にキラル分子 R-(-)-オクタノールを添加し、室温で放置して **Cm6** が再生する過程を円二色性装置で追跡したが、明瞭な誘起 Cotton 効果を検出するには至らなかった。

量子化学計算から **Cm6** が扁平板状構造であるのに対して **Cm6H** はベンゼン環が立ち上がって 8~10 Å 程度の空洞を持つ“かご型構造”を採ることが予想されている (Fig. 2)。クラウンエーテルやカリックスアレーンのように、この空洞を利用した金属イオンの捕捉について検討した。

**Cm6** を  $\text{LiAlH}_4$  でヒドリド還元すると  $\text{Li}^+$  が捕捉された **Cm6H** が生成する。これに等量の  $\text{NaOH}$ 、 $\text{KOH}$ 、 $\text{CsOH}$  を同時に加えると  $\text{Cs}^+$  が優先的に捕捉され、さらに 3 倍当量の  $\text{NaOH}$  を追加添加しても  $\text{Cs}^+$  捕捉は解除されなかった。**Cm6H** のアルカリ金属捕捉能はイオンサイズに依存し、 $\text{Cs}^+(3.62) > \text{K}^+(3.04) > \text{Na}^+(2.26) > \text{Li}^+(1.46)$  (イオン直径, 単位 Å) とサイズが大きいほど捕捉能が増大する。**Cm6H** による亜鉛イオンやいくつかの遷移金属イオンの捕捉能についても TOF-MS および  $^1\text{H-NMR}$  を用いて調べた。 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  の捕捉は確認できなかった。THF 溶媒中では **Cm6H** は  $\text{Zn}^{2+}$  を捕捉し、 $\text{THF-d}_8$  を使用した  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルからは **Cm6H** の環中央に包接されていることが示唆された。DMSO 溶媒中では捕捉が確認できなかったが、1 日後には **Cm6H** が酸化 (脱水素) されてイミノメチレン結合のいくつかがイミン結合に変わり、3 日後には **Cm6** が検出された。DMSO 溶媒だけではこのような変化は観測されないので、 $\text{Zn}^{2+}$  が **Cm6H** から **Cm6** への DMSO 酸化の触媒となっていることが考えられる。**Cm6H** の THF 溶液に硝酸銀を添加すると  $\text{Ag}^+$  が 1 個あるいは 3 個捕捉されたピークが TOF-MS で観測され、1 日後には銀鏡反応が起こる。硝酸銀をヘキサフルオロアンチモン酸銀に変えると、THF 溶液でも酸化 (脱水素) が起こって **Cm6** が生成する。**Cm6** は、含水 THF 中で加熱還流するとモノマーである *m*-アミノベンズアルデヒドまで加水分解することができる。したがって、Fig. 3 に示したような物質循環サイクルが可能になる。

