

イミン環状オリゴマーの合成と分子機能

金澤洋彦

審査員

(主査)	慶應義塾大学	教授	山元	公寿
(副査)	慶應義塾大学	教授	鈴木	孝治
	慶應義塾大学	助教授	吉岡	直樹
	慶應義塾大学	助教授	栄長	泰明

目次

審査員	ii
序論	vii
第 1 章 研究背景	1
1.1 芳香族ポリイミンと環状オリゴマーの合成	2
1.1.1 高分子反応の種類	2
1.1.2 芳香族ポリイミンの合成	3
1.1.3 フェニルアゾメチン直鎖及び環状三量体	3
1.2 シクロファンと分子認識	6
1.2.1 シクロファンによる分子認識	6
1.2.2 テトラアザシクロファンによる基礎研究	6
1.2.3 Face - Lateral コンフォメーション	8
1.2.4 酸化還元・光による分子認識スイッチング	9
1.3 エンジニアリングプラスチックの解重合	12
1.3.1 官能基の耐熱性	12
1.3.2 解重合できる結合	13
1.3.3 重合反応の検討	14
1.3.4 アゾメチン化合物の特性	15
1.3.5 加水分解特性	15
1.3.6 導電性、その他	15
1.3.7 分岐状高分子	15
第 2 章 AB ₂ 型重合による多官能性環状フェニルアゾメチン	17
2.1 多官能性環状フェニルアゾメチンの合成	18
2.1.1 三官能性環状フェニルアゾメチンの合成	18
2.1.2 二官能性及び一官能性環状フェニルアゾメチン三量体の合成	20
2.1.3 高い置換基による定量的環状三量化反応	21
2.2 多官能性環状モノマーの構造解析	24
2.2.1 ¹ HNMR スペクトル	24
2.2.2 紫外可視吸収スペクトル	24
2.2.3 X 線結晶構造解析	25
2.3 環状三量化反応の速度論的解析	27
第 3 章 AB 型及び A ₂ B ₂ 型重合による、環状フェニルアゾメチンの高選択的合成	29
3.1 A ₂ B ₂ 型重合	30
3.1.1 重合試薬の検討	30
3.1.2 環状物の高選択的合成法	31
3.2 AB 型重合	33
3.2.1 末端 Br 置換モノマーによる AB 型重合	33
3.2.2 無置換モノマーによる AB 型重合	34
3.3 NMR を用いた環状フェニルアゾメチンの構造解析	37
3.3.1 CPA3-ab	37
3.3.2 CPA4-ab and a ₂ b ₂	37

3.3.3	CPA6-ab and a_2b_2	37
3.4	X線結晶構造解析による環状フェニルアゾメチンの構造解析	39
3.4.1	CPA3-ab の X線結晶構造解析	39
3.4.2	CPA4- a_2b_2 の X線結晶構造解析	39
3.4.3	CPA4-ab の X線結晶構造解析	40
3.4.4	CPA5-ab の X線結晶構造解析	40
3.4.5	CPA6- a_2b_2 の X線結晶構造解析	41
3.4.6	CPA6-ab- t Bu の X線結晶構造解析	41
3.4.7	CPA7-ab の X線結晶構造解析	43
3.4.8	CPA8- a_2b_2 の X線結晶構造解析	43
3.4.9	CPA8-ab の X線結晶構造解析	44
3.4.10	CPA 構造解析のまとめ	45
3.5	分子集積状態の解析	47
3.5.1	CPA3-ab の充填構造	47
3.5.2	CPA6- a_2b_2 の充填構造	47
3.5.3	銀イオンによる高分子金属錯体化	48
3.6	環状フェニルアゾメチンの電気化学特性	50
3.6.1	サイクリックボルタンメトリー	50
3.6.2	Nernst 式	51
3.6.3	CPA4- a_2b_2 の電気化学特性	52
3.6.4	環状フェニルアゾメチン CPA4- a_2b_2 の酸化還元機構	54
3.7	イミンの還元による $[2]^n$ アザシクロファンへの誘導	56
3.7.1	還元反応	56
3.7.2	NMR による構造解析	56
3.7.3	X線結晶解析	57
3.7.4	環状ポリフェニルアミンの分光・電気化学的特性	57
3.7.5	環状フェニルアミン ACP4- a_2b_2 の酸化還元機構	58
3.7.6	電気応答性環状フェニルアゾメチンの多重キャビティー変換	59
3.8	スパーサー導入を導入した環状フェニルアゾメチン	61
3.8.1	メチレンスパーサーを導入した環状体の合成	61
3.8.2	NMR による M-CPA4- a^2b^2 の構造解析	61
3.8.3	X線結晶構造解析	62
第 4 章	シクロファンによるレドックス駆動型分子モジュールの構築	63
4.1	A_2B_2 型重合による環状キノイミンの合成	64
4.1.1	分子機械の基本的要件	64
4.1.2	デュロキノン骨格を有する環状体の合成	64
4.1.3	アントラキノン骨格を有する環状体の合成	65
4.2	環状キノイミンの電子機能	69
4.3	^1H NMR による環状キノイミンの構造解析	71
4.3.1	AM ₄ Series	71
4.3.2	DM ₄ Series	71
4.4	X線結晶構造解析	73
4.4.1	環状キノイミン 4 量体の X線結晶構造解析	73
4.4.2	AM ₆ の結晶構造解析	73
4.4.3	Redox 中間体の結晶構造解析	74
4.5	レドックスによる構造変化を利用した分子認識スイッチング	75

第5章 イミン結合を主鎖に有する芳香族ポリアミドの合成	79
5.1 芳香族ポリアゾメチンアミドの合成	80
5.1.1 多官能性直鎖モノマーの合成	81
5.1.2 ハイパーブランチポリマーの合成	82
5.1.3 直鎖ポリマーの合成	83
5.1.4 GPC 測定	87
5.1.5 ポリマーの構造解析	88
5.2 ポリアミドアゾメチンの熱特性と化学分解	89
5.2.1 ポリフェニルアゾメチンの耐熱性評価	89
5.2.2 加水分解反応速度定数の測定	90
将来展望	93
参考文献	96
研究業績	99
謝辞	103

序論

この博士学位請求論文は、筆者が慶應義塾大学化学科山元研究室において2000年2月から2005年末の約6年間に行った研究のうち後期博士課程での研究を中心にまとめたものである。筆者は卒業研究から環状化合物をメインに研究を行ってきた。タイトルの「イミン環状オリゴマーの合成と分子機能」からもわかるように研究のおおまかな流れとしては、分子デザインから実際の合成法を検討し予想した機能を発現させることができるかどうかを検討した。この序論では、導入として本研究の目的や実験結果がどのような意味を持つのかについての理解を深めるために本研究のコンセプトを詳しく解説した後に、本体の構成について説明する。

【分子トポロジーと分子集積構造】 ナノスケールでの分子集積状態を精密に制御することはバルク材料における機能発現にとって決定的であると考えられる。集積状態を制御するには直鎖状の分子形状よりも環状や球といった閉じたトポロジーが有利であることは容易に想像できる(図.1)。

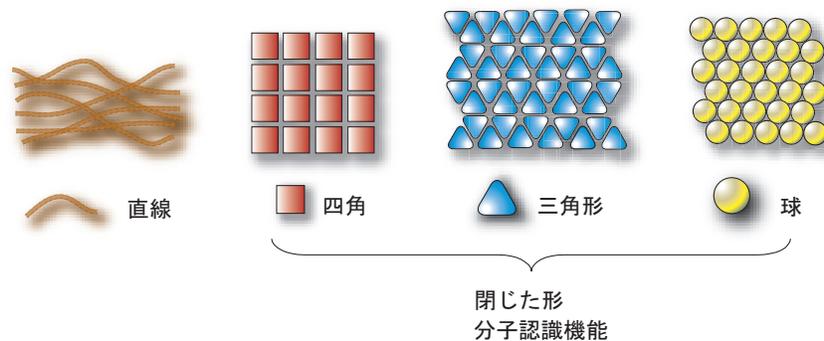


図 1: 分子トポロジーと集積構造

【キャビティーコントロール】 そのような閉じた系の大きな特徴は、キャビティーすなわち空孔が存在することである。また、このキャビティーはその形や大きさをうまく設計すると、ある特定の分子、ゲスト分子を取り込むという性質を有している。従来、このようなキャビティーを扱う際には、キャビティーサイズの異なる分子をそれぞれ合成し、取り込み最適化をはかっていた。このようなシステムはこれまで、生体内の高効率・高選択的な分子認識機能の構築に応用されてきたが、近年ではより高度な生体模倣を目指し外部環境刺激による自在な機能制御が望まれている。外部環境応答により可逆にキャビティーの形を変えたり、さらに開閉させることは最も直接的な分子認識制御につながるものと考えられる(図.2)。

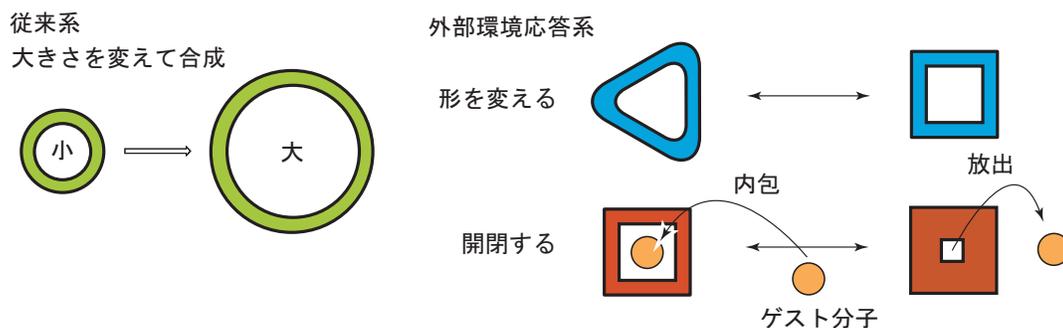


図 2: キャビティーコントロール

【代表的な環状化合物とシクロファン】 環状化合物には様々な種類があるが、クラウンエーテルはその最も代表的な物質である。このクラウンエーテルでは環サイズを変えて合成することで、基質との親和性向上を図ってきた。このクラウンエーテルを皮切りに、これまで大環状ポリアミンやクリプタンドさらにシクロデキストリンが研究された。その中でも、シクロファンは芳香環が環状に連結された環状化合物の総称である。シクロファンの代表選手としてはカリックスアレーンやスフェランドが知られている。シクロファンの特徴は、芳香環からなるキャビティーを有しており、脂肪族の環状体と比べると分子骨格がより固いという点である。形が固定される固い分子骨格は、分子集積への応用を考えたとき有効である。そのようなシクロファンの中で本研究ではパラシクロファンに着目した(図.3)。

クラウンエーテル

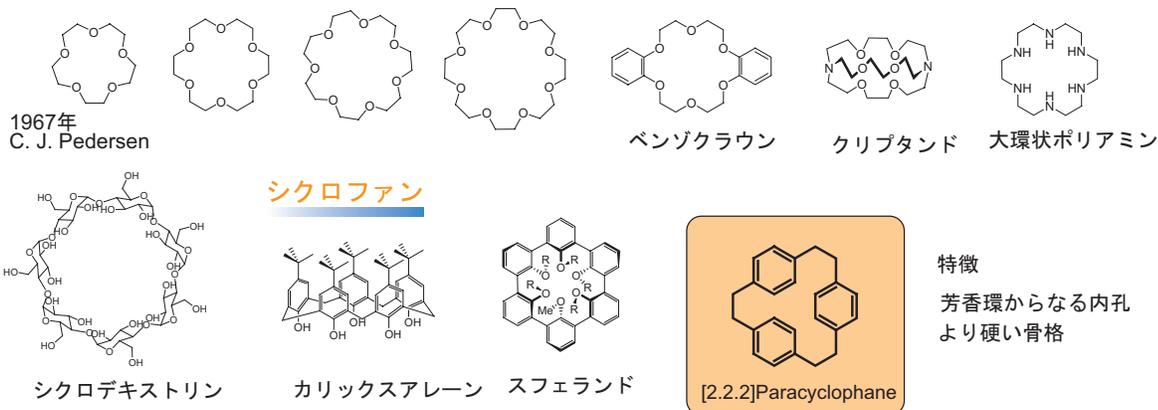


図 3: 代表的な環状化合物

【研究のコンセプト】 全共役骨格のパラシクロファンは、分子がさらに硬く分子集積には有利であると考えられる。またこのようなシクロファンは電気応答性が発現する可能性がある。しかし、全共役骨格のシクロファンは未だにほとんど研究されていない。炭素と水素のみからなるホモ系の共役骨格パラシクロファンがその少ない例である。そこで、本研究では優れたレドックス機能を期待して芳香族性の窒素原子に着目し、窒素原子を環状主鎖に含むヘテロ系でのパラシクロファンを構築した。注目した骨格は、 α -フェニルアゾメチン構造と代表的なレドックス高分子のポリアニリンの基本骨格であるキノジミン骨格である(図.4)。本研究の基本的な構成としては、まずシクロファンのなかでもより硬い骨格を有する全共役骨格のヘテロ系でパラシクロファンが合成できるのかを検討する。さらに、そのような固い環状分子がどのような形をしているのか、どのような分子集積状態であるのかを実際にそれらの単結晶を作成しX線結晶構造解析から直接明らかにする。そして、キャビティーの形を可逆に変化させるために外部刺激としてレドックスを選択し、レドックス特性を解明させさらにレドックスに伴うキャビティー構造の変化や、キャビティー構造の変化に基づくゲスト取込能の変化を明らかにする。

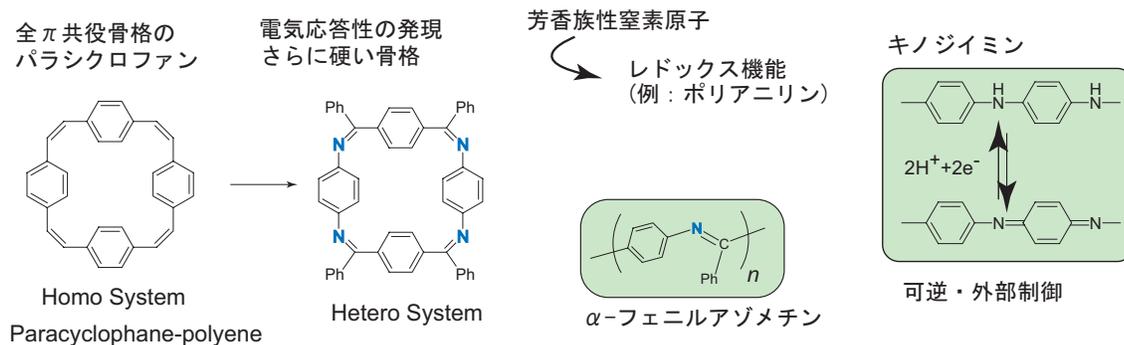


図 4: ホモ系からヘテロ系への全共役シクロファンの展開

【シクロファン】 シクロファンの歴史は 1949 年に Brown と Farthing によって初めて合成された [2.2] パラシクロファンに端を発しすでに半世紀を経ている。その後 1951 年からは Cram らによって一連のシクロファン化合物に関して系統的な研究が始まった。電子系同士の層間に働く引力と 3 次元構造の関係が大きな興味の対称であったが実際のところは初期の研究において形の歪んだ芳香環の構造やそのことがもたらす化学的性質が最大の関心事であった。その後、1970 年代になると田伏らの研究によって水溶液中シクロファンが芳香族化合物を包接する事実が突き止められてから -レセプターとしての応用研究が進んだ。ところが、シクロファンの研究は 80 年代の前半にはほぼ収束してしまいシクロデキストリンやカリックスアレーンなどにレセプター研究の軸が移行してしまった。シクロファンとしての括りで今の先端化学研究を眺めてみるとそれ程大きな地位を得ているとは思えない。

本研究ではそのような現状に鑑み、新たに窒素を含むヘテロ系でシクロファンの再構築を図った。つまり、芳香族フェニルアゾメチン骨格に加えて、環状構造を導入した化合物の研究を中心に展開していく。芳香環に直接連結した窒素原子は芳香環の電子と共役するために脂肪族の窒素と比べて電気応答性が格段に増す。また、窒素原子は配位性であり超分子化学における「足場」と捉えることができる。

芳香環に由来する内孔を有する環状化合物シクロファンは、生体内の高効率・高選択な分子認識機能の構築に活用されてきた。近年では高度の生体分子認識の構築を目指し、外部環境刺激による自在な機能制御が望まれている。申請者は従来のキャビティー空間の制御によるシクロファンではなく、外部より分子認識を制御するためレドックス応答性の新規芳香族イミン環状化合物に着目した。シクロファンの合成法を駆使し様々なキャビティー構造を持つイミンと芳香環による剛直な共役環状体を合成、分子集積構造やレドックス応答性の解明を目指した。また、今までにない新奇な機能を期待して近年、集積状態が精密に制御された高分子有機材料の創製が望まれているが、従来の直鎖状高分子には長さの分布があり、単一分子を精密に扱うことは困難である。幾何学的に見れば、三角形や円などの 2 次元環状構造、三次元の球といった閉じたトポロジーが有効であることは容易に推測される。また、環状構造など閉じた系には分子認識能を期待することもできる。本研究では、その骨格となる共役高分子としてポリフェニルアゾメチンを選択した。ポリフェニルアゾメチンは古くから知られている高分子であるが、極めて溶解性が低く、ポリアニリンなど他の共役高分子に比べて構造や特性の解明、および材料への応用はほとんど進んでいない。しかし分子形状が維持される剛直な骨格は、ナノ材料に展開する上で重要であり、また高い配位能を有するイミン窒素を多く有する点は、金属イオンとのハイブリッド化において有効である。本研究では、新しいトポロジカル構造を有する高分子として、環状フェニルアゾメチン CPA の合成を目指し、その構造と電気化学特性の解明を目的とした。その結果、新規な環状物の高選択的合成法の開発に成功し、また、その環状物の分子構造と分子充填状態、さらに金属錯体の構造を解明した。また、レドックス特性についても評価、検討した。さらに、フェニルアゾメチンの還元反応を行いその還元体の構造と電気化学的特性について解明した。

【本章の構成】

第 1 章では、本論文の研究の理解を深めるために研究の背景となる基本的な事項の説明や過去の研究に触れながら、現段階での研究の方向性や課題を述べた。

第 2 章ではフェニルアゾメチン骨格を環状主鎖に有するシクロファンの合成と構造的特徴、それに基づく基礎物性について述べた。環状化合物合成では高希釈条件が要求され収率も低いなど合成上の制約が多いが、置換基の立体効果や合成法を工夫することにより通常の高分子合成条件に基づく簡便な手法で環状物の高収率かつ高選択的な合成に成功した。

第 3 章では 2 種類の高分子反応から環状体のみを選択的に得る合成法を見出し、3~20 量体を単離、構造決定した。さらに X 線結晶構造解析から重合形式、イミンの幾何異性と環状体形状の相関について詳細に議論した。また、電気化学応答を電気化学・分光化学法により計測、イミン環状体にルイス酸やプロトンを添加することで可逆安定な電子応答が発現することを見出し、レドックスに伴うシクロファン環構造の変化を解明した。また、金属イオンとのハイブリッド化による環状集積錯体やイミン基還元環状体など、幅広い環状化合物の誘導体を明らかにした。

第 4 章では、イミン環状体をレドックス駆動型の分子モジュールとして応用した例について紹介した。パラフェニレンの単結合自由回転を固定開放する分子モジュールとしてパラフェニレンジアミン構造に着目し環状キノニンミンを合成した。本環状体を用いることで、環状構造由来の異方性とレドックスによる構造変化に同調し、シクロファン内孔が開閉するメカニズムを分光電気化学測定および X 線結晶構造解析により明らかにした。また、内孔開閉に同調しゲスト分子の取込能が All-or-Nothing に制御された。これは、シクロファンを用いた外部よりコント

ロールできる分子ゲート構築の最初の成功例である。

第5章では、フェニルアゾメチン結合を高い耐熱性と加水分解特性を有する環境調和型エンジニアリングプラスチックの開発へ応用した例を述べた。アゾメチン結合は二重結合に基づく高い耐熱性を有するが酸による加水分解を起こす。エンジニアリングプラスチックであるポリアミドの主鎖にフェニルアゾメチン骨格を導入したポリアミドアゾメチンを合成し耐熱性と加水分解特性を熱分析及び分光化学測定から調べたところ、エンジニアリングプラスチック並みの耐熱性を有する一方、酸性水溶液中で容易に加水分解した。高分子材料の耐熱性とケミカルリサイクルを指向した分解性を両立させる新しい手法を提案することができた。最初に、アゾメチン結合の耐熱性と加水分解特性を利用して、ケミカルリサイクルが可能なエンジニアリングプラスチックについて検討した。近年、プラスチック材料のリサイクルが声高に叫ばれているが、そのプラスチックリサイクルの現状と意義について検討した後に、その高い化学的安定性のために、ケミカルリサイクルの困難なエンジニアリングプラスチックについて、そのリサイクルの手法をフェニルアゾメチン構造を鍵として、1つのアプローチを計画し具現化した。

以上得られた多くの知見により、本研究では芳香族イミン骨格を環状主鎖にもつシクロファンの分子構造と電子応答過程などの基礎物性を明らかにし、さらにレドックス駆動型分子モジュールとしての有用性を実証した。レドックス活性な環状体の合成に成功し、新しいナノ材料の1つとして環状イミンオリゴマーを提案する。

研究背景

この章では、本論文の研究の理解を深めるために研究の背景となる基本的な事項の説明や過去の研究に触れながら、現段階での研究の方向性や課題を述べる。

Section 1.1

芳香族ポリイミンと環状オリゴマーの合成

広義の意味においてはベンゼン環やピロール環なども環状化合物に分類できるが、これらはせいぜい10員環以下の化合物であり、あえて分類すれば小員環化合物と呼ぶことができる。本研究で言う環状物とはベンゼン環を持つ芳香族モノマーが分子間で環状化反応を起こした高分子環状オリゴマーである。分子量としては数千程度であり重合度は数十であることからポリマーと呼ぶよりもオリゴマーの範疇に入るものである。本研究では、環状物を得るために高分子反応を利用した。すなわち、多官能性モノマー同士の分子間での環状化反応により環状オリゴマーを得た。高分子反応には官能基の数によって反応の型を分類している。ここでは、環状化合物をえるための高分子反応について反応の型から整理する。

1.1.1 高分子反応の種類

モノマー同士が3つ以上連結するためには、モノマーに存在する官能基の数の合計が2個以上でなければならない。高分子反応において、用いるモノマーの官能基を大文字のアルファベットで表記し、その数を下付きの添え字で表記する。図. 1.1 に高分子反応の型のついていくつかの例を示した。

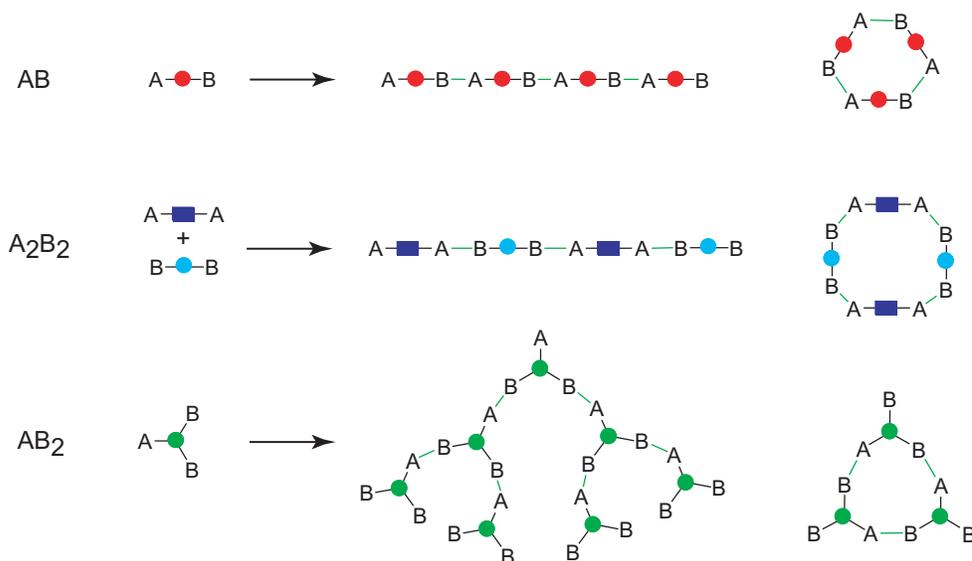
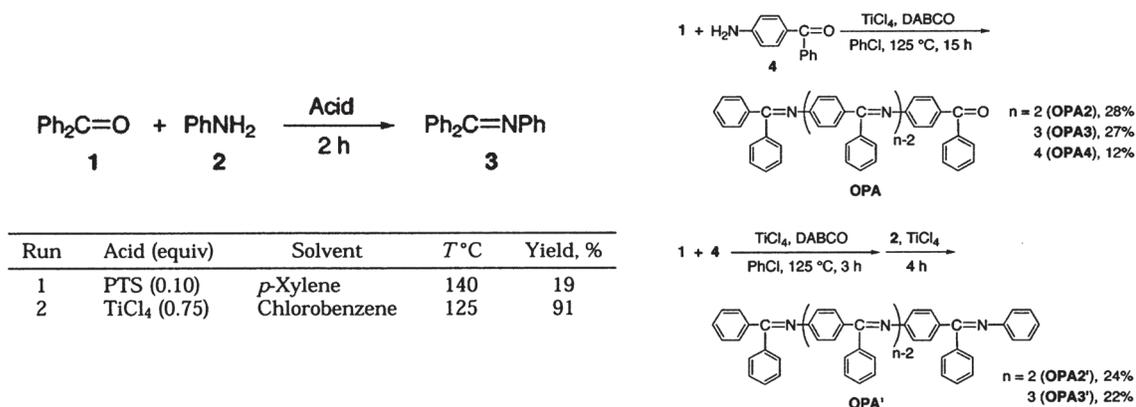


図 1.1: 環状化合物を与える高分子反応の分類

【AB 型反応】 AB 型重合では、通常の高分子反応により直鎖状高分子が生成する。さらにその末端同士が反応することで閉環し環状物を与えるが通常は環状物は主生成物にはならず少量の副生成物として存在する。図には環状3量体を示した。この反応では、一種類のモノマー同士が反応しあうので生成するポリマーの構造はモノマーの基本構造の繰り返しとなるホモポリマーを与える。

【A₂B₂ 型反応】 A₂B₂ 型重合では、二種類のモノマーが反応するため得られる直鎖状高分子は、2つのモノマー構造が一つおきに連結しあうコポリマーを与える。図には環状4量体を示した。

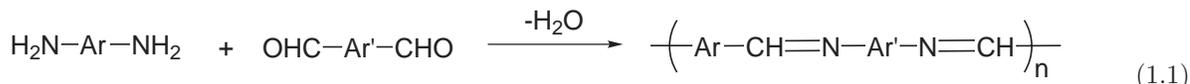
【AB₂ 型反応】 AB₂ 型重合のように官能基の数が釣り合わない高分子反応では、多い方の官能基が反応せず余るので最終的には官能基を多数有するポリマーが得られる。さらに、この型の重合では高度に分岐したポリマーを与える。図に示した環状3量体に注目すると、環状構造の末端に官能基を有していることがわかる。末端官能基を有することは AB₂ 型重合から得られる環状物の特徴であると言え、超分構造の足場として利用や他の機能材料に展

Scheme 1.1: 直鎖フェニルアゾメチン化合物の合成^[3]

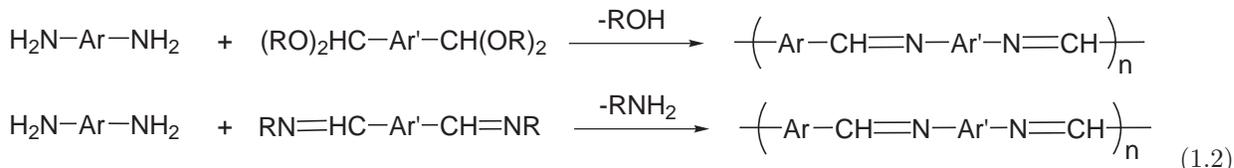
開する際の反応点になりうる。

1.1.2 芳香族ポリイミンの合成

ポリアゾメチンの合成は、Adamsらによって、1923年に初めて報告されている。その後、様々な研究が行われ高重合体のポリアゾメチンが合成されるようになった。その例をいくつか述べる。芳香族ジアミンと芳香族ジアルデヒドを、メタクレゾール中で、あるいはLiClを含むNMP - HMPA (1 : 1) 混合溶媒中で室温下に溶液重合させることにより (脱水反応を伴う) 芳香族ポリアゾメチンを高重合体として容易に合成することができる^[1,2]。



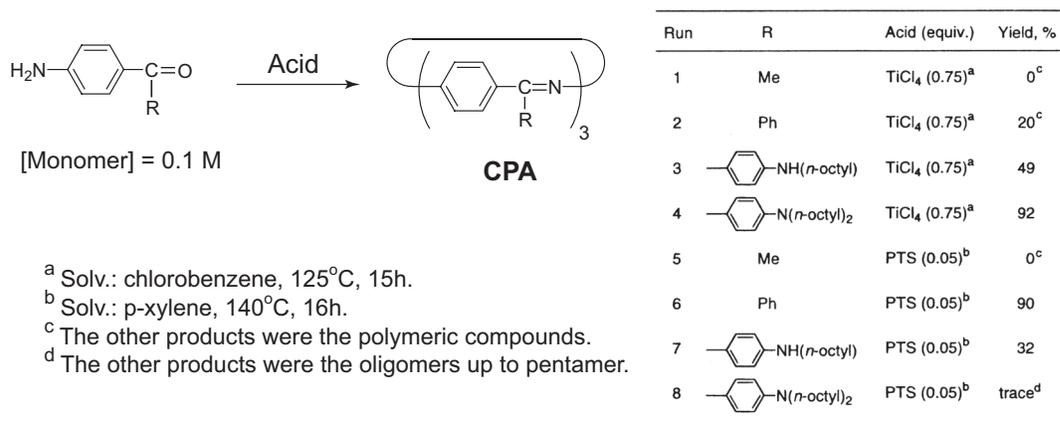
また、エタノールやベンゼンのような溶液中で室温下に反応を行ってオリゴマーを合成した後、これを270 °Cの高温度で固相重縮合させることによっても、高重合体を得ることができる。一般的にポリアゾメチンは、不溶・不融であるが、融点を持つ場合には、直接、溶融重縮合をおこなわせることも可能である。溶融重縮合に適したモノマーとして芳香族ジアルデヒドのほかに、そのビスアセタールやビスアゾメチンを使用することができ、それぞれ、アルコールとアミンを脱離しながら高分子量のポリアゾメチンを生成する。



式(1.2)において、R=C₁₈H₃₇のビスアゾメチンを用いると水面上で重縮合が進行してポリアゾメチンの超薄膜を生成する。ポリアゾメチンの生成反応は平衡反応であるため、副生する脱離成分をいかに効率よく系外へ除去するかが、高重合体を得るための鍵となる。このほか、N,N-ビス(トリメチルシリル)化芳香族ジアミンと芳香族ジアセタールの重縮合、およびテトラキス(トリメチルシリル)化芳香族ジアミンと芳香族ジアルデヒドの重縮合により、有機溶媒可溶性の前駆重合体を経由してポリアゾメチンを合成する方法が提案されている。これらの合成法と異なり、芳香族ジアミンと芳香族ジケトンから合成される芳香族ポリアゾメチンは合成例が少ない。特に、ベンゼン環に置換基のないポリ(フェニル)フェニルアゾメチンは溶解性に乏しくその高重量体の合成例は見られない。分子量を伸ばすために先に述べた、様々な工夫から高重量体を得ようとする試みがなされている。

1.1.3 フェニルアゾメチン直鎖及び環状三量体

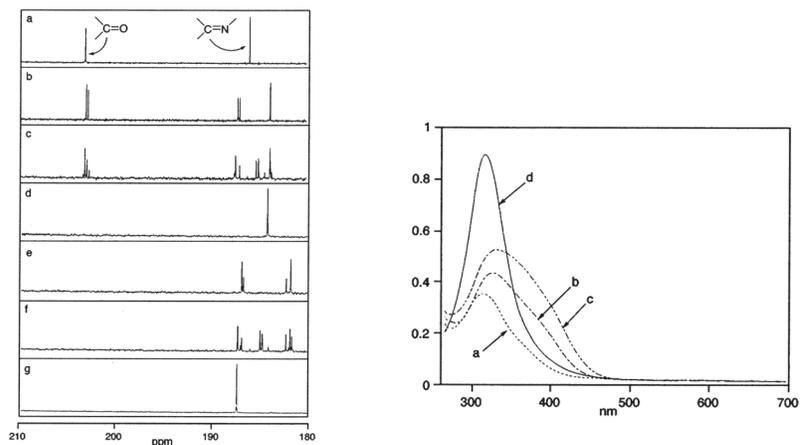
環状オリゴマーを開環重合モノマーとして用いると、極めて純度の高い高分子が得られる^[4]。また、幾何異性のない極めて剛直なユニットからなる環状物の合成例が報告されている^[5,6]。環状フェニルアゾメチンの合成例として、 α -アミノベンズアルデヒドと金属配位子を用いたテンプレート合成が、既に報告されている^[7,8]。さらに、イ



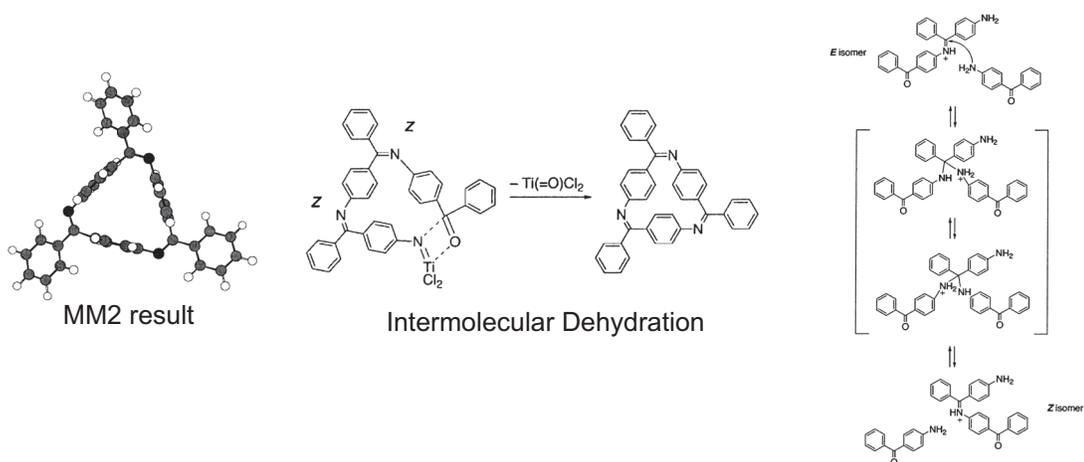
Scheme 1.2: 側鎖立体効果に基づく環状三量化反応の促進

ミン結合のメタセシス反応について Meyer^[9-11] らが報告している。環状フェニルアゾメチン (CPA) の合成において、E / Z の幾何異性が存在するため、そのコントロールが必要である。従来のポリフェニルアゾメチンは直鎖構造を有していることが知られているが、これはアゾメチン部位のコンフォメーションが熱力学的に安定な E 体をとっていることに起因している。このため、フェニルアゾメチンオリゴマーの環状化はこれまで困難であった。例えば、4' - アミノアセトフェノンの脱水反応では、対応する直鎖状ポリマーが生成し、TOF - MS スペクトルなどからも環状オリゴマーの生成は全く確認できない (Scheme 1.2, Runs 1, 5)。ところが、カルボニル基の位にかさ高いフェニル基を導入した 4 - アミノベンゾフェノンをモノマーとして、四塩化チタン存在下、脱水反応を行ったところ、新規な環状フェニルアゾメチン 3 量体 (CPA3) が 20 % もの収率で生成していることを突き止められている (Run 2)。さらに、興味深いことに CPA の収率は、基質の位の置換基をさらにかさ高いものに変えることで飛躍的に向上した。4 - アミノ - 4' - オクチルアミノベンゾフェノンの脱水反応では CPA3 が 49 % の収率で得られ (Run 3)、4 - アミノ - 4' - ジオクチルアミノベンゾフェノンの脱水反応では 92 % の高収率となった (Run 4)。一般に環状オリゴマーは超希薄条件下^[12] や末端のイオニックな相互作用^[13] を利用して合成され、また、様々な重合度の環状混合物となる。それに対し、本脱水反応は通常の実験濃度 (0.1M) において高選択的に環状 3 量体のみを与えた。これは、モノマーへのかさ高い置換基の導入による立体効果により、生成したイミンが Z - コンフォメーションへ規制されたためと考えられる。一方、4 - アミノベンゾフェノンの脱水環状 3 量体反応において、PTS を用いると、目的とする環状物が 90 % の収率で得られる (Run 6)。四塩化チタンの場合とは逆に、オクチルアミノ基などを導入したモノマーを用いると、環状物の収率は大きく低下した (Run 7,8)。PTS を用いたイミン形成は平衡反応であることと、無置換の環状 3 量体が反応溶媒のキシレンに不溶であることが原因であると考えられる。すなわち、反応系中で生成した CPA3 は沈殿となるため、平衡がイミン形成に進む。また、PTS は、芳香族ケトンと芳香族アミンの脱水反応に対してそれほど活性は大きくなく、さらに、アミノ基を導入したモノマーでは、共役が伸びるためにカルボニル基の塩基性が低下し、環状物の収率が低下したものと考えられる。以上のように、用いる酸によって、CPA 合成における基質選択性が変化する。

直鎖のフェニルアゾメチンの構造に関して、NMR スペクトルから幾何異性に関する考察が行われている (Scheme. 1.3)。¹³CNMR スペクトルから、OPA3 と OPA2 は 2 つの幾何異性体の混合物、OPA4 と OPA3 は 4 つの幾何異性体の混合物である。OPA3 は 1 つのカルボニル炭素と 2 つのアゾメチン炭素があるが、¹³CNMR スペクトルからは、203.04ppm と 202.85ppm に 2 本のカルボニル炭素由来のピークが見られ、また、187.20、187.00、183.83、183.80ppm に 4 本のアゾメチン炭素由来のピークが観測された。それぞれのピークの強度から異性体比は約 1 : 1 と見積られる。OPA4 は 1 つのカルボニル炭素と 3 つのアゾメチン炭素をもつが、203.29、203.11、202.89、202.65ppm に 4 本のカルボニル炭素由来のピークが見られ、また、多数のアゾメチン炭素由来のピークが観測された。4 本のカルボニル炭素のピークの積分比から (パルスシーケンス : NNE) 異性体比は 9 : 6 : 3 : 1 と見積られた。一方、OPA2 と Ph₂C = NPh は異性体が存在しないために単純なスペクトルとなる。環状化合物 CPA は、3 つのアゾメチン炭素を有しているにもかかわらず、1 本のピークしか現れず単一のコンフォメーションを有してい



Scheme 1.3: ^{13}C NMR 及び紫外可視吸収スペクトルによる構造解析. a) OPA2, b) OPA3, c) OPA4, d) a model compound 3, e) OPA2', f) OPA3', and g) CPA-a in CF_3COOD .



Scheme 1.4: 環状三量体の MM 計算と環状化メカニズム

ることが明らかになった。紫外可視吸収スペクトル測定からも、構造に関する有用な情報が得られる。CPA において、318nm の吸収はアゾメチン部位の $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移であり、オリゴマーに比べ短波長で鋭い吸収となる。フェニルアゾメチンの 2 つの幾何異性体では電子構造が異なり、共役長の違いに基づいて E 体は Z 体より 20 - 50nm 長波長シフトすることが知られている。NMR の結果から CPA が単一のコンフォメーションをとることが示されていることから、CPA は Z 体だけのコンフォメーションを有する化合物であると判断できる。

Section 1.2

シクロファンと分子認識

ここでは、シクロファン化合物を分子認識レセプターとして応用した例を紹介する^[14]。

1.2.1 シクロファンによる分子認識

生体の高能率・高選択的な分子レベル、さらには分子集合体レベルでの分子認識の基本的プロセスを、有機化学的な理解に基づいて模倣・再現し、さらにそれを物質の分離、化学反応の制御、新素材の創製などに応用しようとする試みが、“ホストゲスト化学”として約40年前に始まり、最近では“超分子化学”への展開が精力的に行なわれている。これまでに単分子として機能する種々のタイプの人工ホスト化合物が開発されてきたが、その中で水溶性シクロファン類は、大環状構造の中に組み込まれた芳香環に由来する定まった構造の疎水性内孔をもち、しかも自由な分子設計が可能な純人工的な合成ホストであるという点が、同じく疎水性内孔をもつシクロデキストリンと比較した場合の最大の特徴である。水溶性シクロファン類のホストゲスト化学の研究は1970年代はじめに田伏ら、および村上らによりそれぞれ独立に始められたが、1980年にジフェニルメタン骨格をもつ新規テトラアザシクロファンCP44の四塩酸塩(図. 1.2(1a))・4HClとdurene(2)との1:1錯体結晶の線解析により、シクロファンがその疎水性内孔にゲストを取り込み、包接錯体を形成することがはじめて直接的手法によって証明された(図. 1.3)。

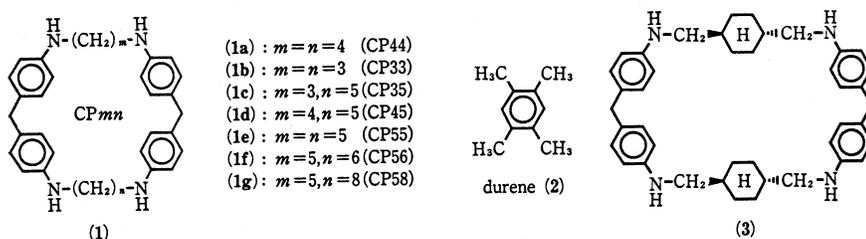


図 1.2: 研究初期のシクロファン

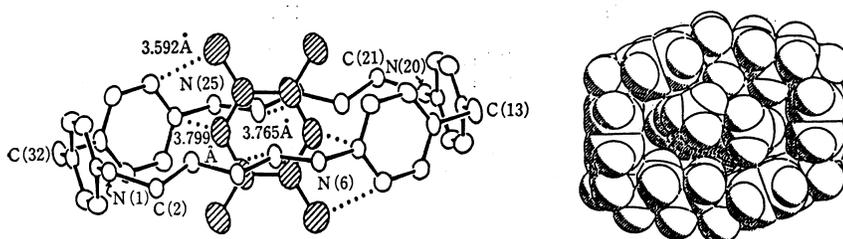


図 1.3: ジフェニルメタン骨格をもつシクロファン CP44(1a)・4HCl と durene (2) との 1:1 錯体結晶の線解析によるゲスト取込みの直接的証明。ORTEP 図(左図)および vander Waals 半径をつけて上からみた図(右図)^[15]

これにより、水溶性シクロファンのホストゲスト化学の研究にとって確かなよりどころが得られ、それを契機として、この研究分野は数多くの研究グループの参加により急速に発展し、さらに分子触媒、界面レセプター、自己集合体などの超分子系への展開が行なわれている。

1.2.2 テトラアザシクロファンによる基礎研究

ジアリールメタン型骨格は、定まった構造の疎水性内孔の形成に最適なユニットの1つであると考えられる。ジフェニルメタン骨格を両側にもつ一連の CP_mn 型テトラアザシクロファン (1) および (3) が合成され、線結晶解析によりゲスト取込みの直接的証明が行われたのに続いて、このタイプのシクロファンが、(1) 結晶状態のみならず水溶液中においても明確な構造のホストゲスト包接錯体を形成すること^[16]、(2) ゲスト取込みにおいて立体構造および電荷の識別に基づく興味深い選択性 (たとえばアニオン性・中性の芳香族ゲストに対する選択性、ナフタレン環をもつゲストに関する / 一選択性) を示すことを明らかにされている。化合物 (1) のような CP シリーズのシクロファンは、その比較的簡単な構造にもかかわらず興味深いゲスト識別能を示すが、これらのアニリン型シクロファンは pH < 2 の強酸性条件下でないと水に溶けない。CP_mn 骨格を中性水に可溶化するためにはいくつかのタイプの誘導体が考えられるが^[17]、四級アンモニウム型 QCP_nn (4) (図. 1.4) とすることにより、上記のような C_pm_n の酸性水溶液中におけるゲスト取込み能と選択性を、中性・アルカリ性水溶液中でもほぼそのまま発現させることができる。

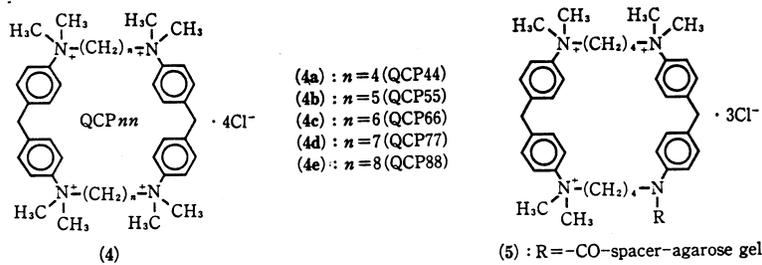


図 1.4: アザシクロファンアンモニウム塩

QCP シリーズのシクロファンによる取込みの対象としては各種の生体芳香族ゲストが興味深い、実際にこれらのホストはフェニルアラニン、チロシン、トリプトファンなどの芳香族アミノ酸、プリン塩基をもつ各種のヌクレオチド、芳香環をもつステロイドなど、種々の生体芳香族ゲストを取り込むことが明らかとなった。さらに、QCP44 (4a) の骨格をアガロースゲルに固定化したシクロファン固定化ゲル (5) を合成し、液体カラムクロマトグラフィーの検討を行なった。水系の溶離液を用いた場合の種々の中性・アニオン性の芳香族ゲストの保持時間を比較したところ、どちらのタイプのゲストについても、保持時間は (1) ナフタレン誘導体 > ペンゼン誘導体、(2) -置換ナフタレン > -置換ナフタレンであった。このような保持時間の序列は、CP44 塩および QCP44 によるゲストの非極性部分の立体構造の識別に基づく水溶液中での取込みの選択性が、シクロファン固定化カラムによるゲストの分離挙動に反映されていることを示している。

【テトラアザシクロファン】 ゲストの包接が結晶状態のみならず、水溶液中でも同様にして起こるのが、ということである。個のことを調べるために、酸性水溶液中で CP44 と疎水性ゲストとの相互作用を各種スペクトルにより観測したところ、次のような結果が得られた。

- (1) ANS、TNS (図. 1.5) の蛍光スペクトルを著しく変化させ、これらのゲスト¹⁾ が極性の低い環境に移行したことが示唆された。
- (2) 各水素の NMR シグナルを最高 2ppm 近く高磁場にシフトさせた。これは CP44 塩の芳香環の環電流効果による強力な分子間遮蔽効果に帰因することができて、ゲストの水素がホストの芳香環と密接な位置関係にあることを示している。同様な高磁場シフトは他の多くの芳香族ゲストについても観測された。
- (3) 上記のような蛍光および ¹H NMR スペクトルの変化をほとんど誘起しなかった^[15]。以上の結果は CP44 塩が水溶液中でも疎水性ゲストを包接することを支持しており、X 線解析による直接的な証拠が溶液中での状態とよく対応していることが示された。これにより、水溶性シクロファンが水の中で疎水性ゲストを包接するということに対する確証が得られ、将来この種のホストをいろいろな領域で広く応用していくための確かな足掛り

¹⁾ ANS、TNS はいずれも hydrophobic probe として生化学の領域でよく使われている^[18]。

が築かれた。

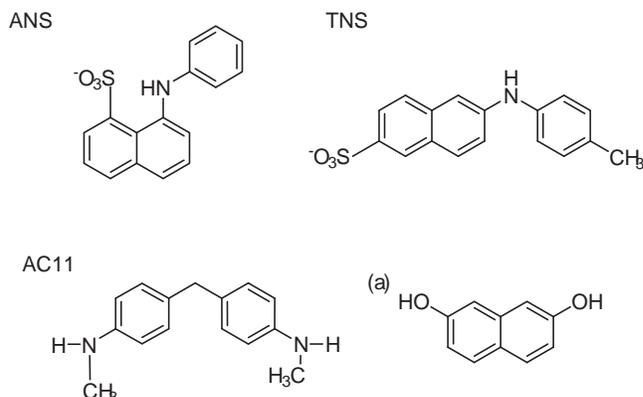


図 1.5: 各種の疎水性ゲストと対照となる非環状化合物

さらに、有機溶媒中でもゲストとしてフラレン分子を強く認識するホストが報告されている^[19,20]。

1.2.3 Face - Lateral コンフォメーション

シクロファンが溶液中でどのようなコンホメーションを優先的にとるかということは、そのホスト機能に大きな影響を与える要素の1つである。とくにパラシクロファンの場合、大環状構造の中に組み込まれた芳香環のコンホメーションが重要な問題となる。図 1.6 にパラシクロファンの2つの極限的コンホメーションを示すが、芳香環が垂直に立って互いに向き合った”face”コンホメーションをとった場合には、深みのある取り込み内孔が形成されるのに対して (a)、芳香環が水平になった”lateral” (または”edge”) コンホメーションをとった場合 (b) には、内孔をみずから塞いでしまうのでゲスト取り込みには不都合となる。パラシクロファンがこの2つのコンホメーションのうち (統計的に) どちらをとるかということは、シクロファンとその非環状対照化合物、または一連の同族シクロファンについて、芳香環の水素の NMR シグナルの化学シフトを比較することによって調べることができる。これに関しては有機溶媒中での研究例がいくつかあり、その大半は”face”コンホメーションの優先を支持しているが^[21]、置換基の立体・電子効果または分子内相互作用により必ずしもそうならない場合もある。水溶液中でのコンホメーションの研究はまだほとんど例がなく、今後の研究が期待される。いずれにしても、パラシクロファンがゲストを十分に深く包接するためには、少なくとも”face”コンホメーションが著しく不利ではないことが必要である。

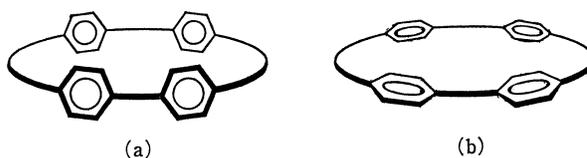


図 1.6: パラシクロファンの2つの極限的コンホメーション (a) ”face”コンホメーション、(b) ”lateral”コンホメーションまたは”edge”コンホメーション。

【シクロファンによる金属イオン認識】

シクロファンは、その芳香環が疎水的、van der Waals 的結合部位または π -ドナー、アクセプターとしてはたらきうるので、有機溶媒中では金属イオン (π -配位) または有機ゲスト (van der Waals 相互作用、電荷移動相互作用) を取り込むホストとして利用できる可能性がある。とくにクラウンエーテルやクリプタンドと比較した場合、シクロファンはこれらのホストとは異なる種類の driving force - 電子の配位 - によってゲストを取り込むことが期待されるが、それを主要な driving force とした新しいタイプの金属イオンの取り込みが研究されている。

[2.2.2] Paracyclophane(図. 1.7) の合成と性質に関してはすでにいくつかの報告があったが^[22]、Pierreら^[23]はそれを金属イオンの取り込みに用いた。このシクロファンは soft な配位子であるので soft な重金属イオンを強く取り込むことが予想されるが、実際にメタノール中 Ag^+ に対して、通常の Ag^+ - 芳香族錯体の場合に比べて約 100 倍強い取り込みを示した。このホストは” π -クリプタンド”として Ag^+ を取り込んでいると考えられ、その独特の形から、Pierreらはそれを” π -Prismand”と名づけている。ほかにも金属イオンの取り込みを目標としていくつかのシクロファンが合成されているが、錯体形成は報告されていない。

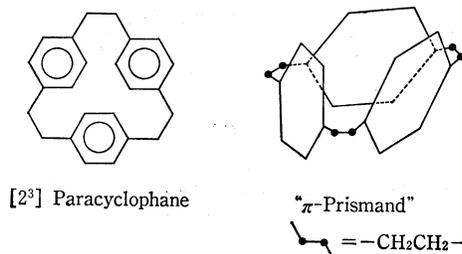


図 1.7: 銀イオンをキャビティーに包接するシクロファン

1.2.4 酸化還元・光による分子認識スイッチング

最近、特異な外的因子によってホストの取り込み能を可逆的にコントロールしようとする興味深い試みがいくつも行われている^[24-28]。新海ら^[29]はアゾベンゼンを含む光応答性クラウン化合物(図. 1.8)によるジアンモニウムゲストの取り込みを検討し、光照射によってゲスト $\text{H}_3^+\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_3^+$ の取り込みの選択性が $n = 10, 12$ から $n = 6$ へと変化することを見出した。これは光照射による *trans,trans* から *cis,cis* への異性化に伴って、2つのクラウン環の間の距離が短くなったことによるものと考えられることができる。

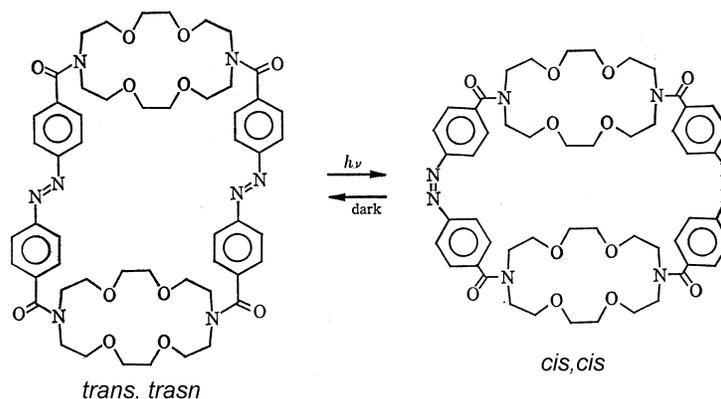


図 1.8: 光照射による分子認識スイッチング

このような形での取り込みのコントロールは、類似のホストを用いて無機ゲストを対象としても行われており、金属イオンの抽出や相間移送のプロセスのコントロールが報告されている^[30]。中でも光により取り込み能が all - or - none にコントロールされるホスト(図. 1.9)、および酸化還元により取り込み能が変化するホスト(図. 1.10)は興味深い。

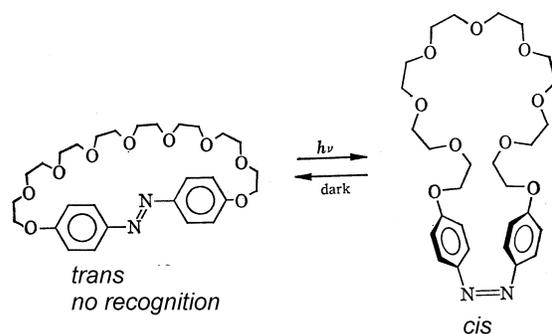


図 1.9: 光による All or None 認識スイッチング

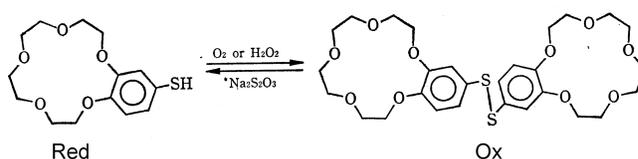


図 1.10: Redox による分子認識スイッチング

また、Rebek ら^[31] は 2 つの取り込み部位をもつホストによる取り込みの協同効果について調べた。液膜を介する相間移送において、アポホスト a(図. 1.11) は K^+ を Na^+ よりも約 4 倍速く輸送するのに対して、2,2 - ビピリジル部分にタングステンを配位させた b は、逆に Na^+ の方に約 1.2 倍の選択性を示す。

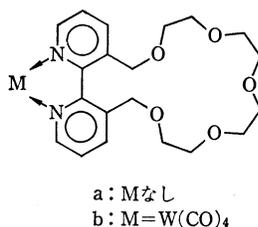


図 1.11: タングステンの配位による相間移送の制御

または図. 1.12 に示したホストは 2 つの Hg^{2+} を段階的に取り込むが、最初の Hg^{2+} を取り込むことによって 2 番目の Hg^{2+} に対する取り込みが約 10 倍増大し、正の協同効果がみとめられた。このように酵素でよくみられるアロステリック効果が、単純な人工ホストにおいても発現されることは興味深い。

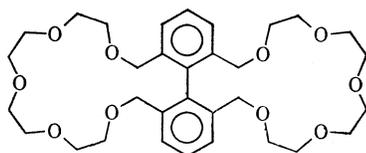


図 1.12: アロステリック効果を示すホスト

また、ホストの変化ではなくてゲストの酸化還元により認識される部位を変化させた例もある^[32, 33]。

以上の研究にみられるように、光、酸化（還元）剤、金属イオンのような単純な外的因子によって、ホストによる取り込みを可逆的にコントロールできることが示されたことは、今後高次の機能をもつ人工ホストを開拓していくための重要な基盤になると考えられる。

Section 1.3

エンジニアリングプラスチックの解重合

有機物質である高分子は、本質的に金属やセラミックスに比べて耐熱性が低いのはやむをえない。しかし、軽量で成形性の優れた高分子の特徴をいかせる宇宙航空分野の各種材料や高性能複合材料のマトリックスとして耐熱性高分子が強く要求され、ついでこれよりは少し耐熱性の程度は低くてよいが多くの分野で用途の広い耐熱性エンジニアリングプラスチックに対する要求が高まってきた。一方、電気・電子材料分野でも成形性と絶縁性に加えて耐熱性の優れた高分子材料が必要となってきた。こうして1960年前後宇宙開発とともに始まった耐熱性高分子は、現在高分子のなかでかなり大きな役割を果たすようになってきている。それと同時に、積み上げられた多くの情報から、高分子の構造と耐熱性とをある程度関連づけることが可能になってきた。言いかえれば分子設計ができるようになりつつあるといえる。

1.3.1 官能基の耐熱性

芳香族、複素環ポリマーは、脂肪族ポリマーに比べ化学的耐熱性に優れており、多くの窒素雰囲気中での熱重量測定データのデータでは、ポリテトラフルオロエチレンを例外として、脂肪族ポリマーのほとんどが450以下で分解をはじめののに対し、芳香族、複素環ポリマーでは逆に450以上で分解がはじまるものが多い。それでは芳香族、複素環ポリマー相互の間での耐熱性の比較はどうであろうか。脂肪族ポリマーでは、置換基の種類、数などが結合解離エネルギーや、解重合、切断、連鎖移動などの速度定数にどう影響するのか、一部のポリマーではある程度定量的に議論できるようになった。しかし芳香族、複素環ポリマーではとてもそこまで進んでいないので、直接に多くのポリマーやモデル化合物の熱分解性を比較して経験則を帰納していくより他に方法はない。図1.13に、代表的な市販のポリイミドと、その他の代表的エンジニアリングプラスチック系芳香族ポリマーの窒素雰囲気中での熱重量測定図を示す。

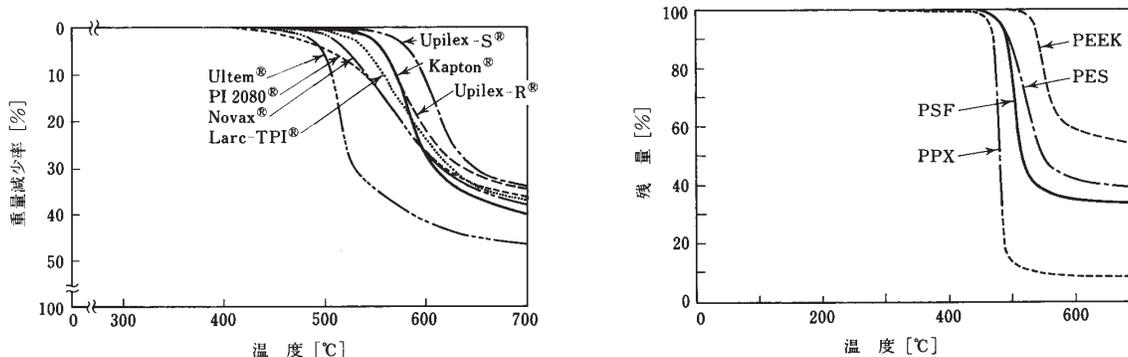


図 1.13: 数種の芳香族ポリマーの TG 図

ポリマーの5%、10%重量減少の温度をTable. 1.1に示す。ポリイミド類は一般的に耐熱性が高く、窒素雰囲気中では分解開始温度が500をこすものが多く、しかも30~40%の重量減少で炭化する。ビフェニルテトラカルボン酸(BPDA)とp-フェニレンジアミン(p-PDA)からなるUpilex Sがもっとも耐熱性が高く、ジアミンがジフェニルエーテル骨核であると耐熱性が少しおちる。ベンゼンにアルキル置換のあるPI2080やNovaxの耐熱性はポリイミド類の中では低く主鎖に脂肪族のイソプロピリデン基をもつUltemはさらに低い。ポリイミド類に比べ他のエンジニアリングプラスチック類の重量減少はもっと低温ではじまり、勾配が急で最終重量減少も大きい。そのなかでは-CO-と-O-のみのPEEKがもっとも耐熱性が高い。-SO₂-が入ると切断しやすく、ポリスルホン(PSF)のようにイソプロピリデンジフェニレン構造があってもポリエーテルスルホン(PES)のように芳香族結合のみでも分解開始温度はあまり変わらない。つまり-SO₂-がイソプロピリデンジフェニレン構造よ

りこわれやすい。このことは、同じイソプロピリデンジフェニレン構造をもつ Ultem と PSF とでは PSF のほうが弱いことにも現われている。PPX は主鎖にベンゼン環を含むが、切断で二つのベンジル型ラジカルを生じる -CH₂ - CH₂ - 結合が非常に弱く、単に分解温度が低だけでなく、ポリスチレン (PS) やポリメタクリル酸メチル (PMMA) などと同様にほとんど分解残渣を残さない。熱重量測定は、分解温度が昇温速度に依存し、試料量やガス流量などの影響もあるので違う測定条件でのポリマー間の比較には注意が必要である。上記データはすべて同一条件で、ゼロ点補正も行っているののでわずかの差も有意とみなすことができる。ここに示した以外の多くのポリマーについても種々のデータがあり、それらを総合すると、芳香族をつなぐ官能基の熱安定性はごくおおよそでなし > CO > O > CONH, COO > CH₂ > C(CH₃)₂ > SO₂ > CH₂ - CH₂ のように思われる。

名 称	5%重量減少[°C]	10%重量減少[°C]	700°Cでの重量残存率[%]
Upilex S	577	591	66.1
Kapton	553	566	59.8
Upilex R	550	562	65.4
Larc-TPI	530	547	64.8
Novax	517	537	60.1
Ultem	490	500	53.3
PI-2080	484	521	63.1
PEEK	533	539	53.4
PSF	482	490	33.6
PES	481	493	39.1
POD	474	485	46.5
PPX	464	469	9.0
U-polymer	451	462	28.8

表 1.1: 各試料の初期重量減少における温度と 700 °C での重量残存率

1.3.2 解重合できる結合

ここでは、ケミカルリサイクルを行うためには、どのような分子設計が必要なのかについて議論する。ケミカルリサイクルに供するための高分子設計で最も重要なのは、化学的な処理で切断されるポイントを高分子鎖に導入することと、ポリマーの性能をどのように両立させるかである。

高分子のケミカルリサイクルを考えると最も基本的なアプローチは、重合して生成した結合部位が、解重合によって切断しもとの官能基に戻るというプロセスである。このプロセスでケミカルリサイクルができれば、カスケード的なりサイクルにならずにすむ。問題は、安定な結合ほどモノマーに戻す反応に大きなエネルギーが必要であるという点である。エンブラでは基本的に重合反応で生じる結合は強固なものである。この場合、もとのモノマーにもどす適当な反応さえない場合や、あっても非常にエネルギー的に不利な場合がほとんどである。原則論からいえば、重合により生じた結合が化学的処理でもとの官能基に戻るのが理想だが、解重合にかかる手間と結合の安定性のバランスをとることが必要である。

エンジニアリングプラスチックやスーパーエンジニアリングプラスチックは、一般的にいった耐薬品性や耐候性、耐熱性に優れていて化学的には非常に安定である。しかし、その性質がプラスチックとして使用する際には大変に都合が良いが、いざ廃棄する段になるとその安定性が邪魔になり処理が難しくなる。それでは、本質的にケミカルリサイクルできるエンブラやスーパーエンブラというものはこの世に存在しないのであろうか。ケミカルリサイクルできるようなプラスチックはエンブラとは言えないのか。これには、エンブラをどのように考えるかで結論が変わってくる。ケミカルリサイクルのできるエンブラは、少なくともケミカルリサイクルされる条件下では使用できない。すなわち、エンブラの高機能のなかで何らかの利点をあきらめなければケミカルリサイクルはできない。これは、ポリマーの用途を少しだけ制限すれば解決がつく。例えば、高温では水により劣化が進むものなら高温下での使用を控えれば材料として使用できるであろうし、一般的な使用のなかでは生じないような環境に対してのみ解

重合されるような材料であれば、実使用に耐え、なおかつケミカルリサイクルが可能となる。考えなければならないポイントは、高分子としての安定性とケミカルリサイクルによる分解性をいかに両立し、なおかつなるべく広い用途で使用を可能にしなければならない。一般的な使用では遭遇しないような特殊な条件下で、さらに温和な条件下で解重合の進む高分子材料でなければならぬ。

1.3.3 重合反応の検討

ケミカルリサイクルのできるエンブラを実際に合成したいと考えるが、具体的にはどのようなポリマーを考えれば良いのか。ここでは、実際のポリマーの構造の検討を行いたい。重合反応を決定するのは、最初にポリマーの1次構造を決めなければならない。すなわち、どの結合で高分子鎖を構築するのかである。そこで、私はスーパーエンブラの1つであるアラミド(芳香族ポリアミド)に着目した。ポリアミド化の反応は一般的にも良く知られているジアミンとジカルボン酸(あるいはその塩化物)の重縮合で行われ、反応操作もイオン重合などと比べると簡便である。アラミドは、大変に耐熱性や耐薬品性にすぐれ機械特性もよい。ポリ(m-フェニレンイソフタルアミド)やポリ(p-フェニレンテレフタルアミド)によって代表されるアラミド(全芳香族ポリアミド)は、その多くが結晶性ポリマーであり、耐熱性・高性能繊維に適した素材として重要な地位を占めている(Table. 1.2)。

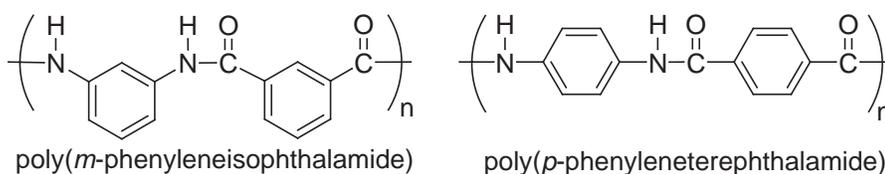


図 1.14: 代表的なアラミド

ポリマー	合成法*	T_g [°C]	
	A	—	{ Du Pont "Nomex" 繊維 帝人 "Conex" 繊維・成形品 ユニチカ "Apyeil" 繊維
	A	—	{ Du Pont "Kevlar" 繊維 東レ "TX-1" フィルム Enka "Twaron" 繊維
	B	—	三井東圧-クラレ "KM-21" 繊維
	A	—	帝人 "Technora"
	A	230	日立化成フィルム
	C	235	Enka 成形用樹脂

* A: 酸クロリド法, B: イソシアナート法, C: アセトアミド法

表 1.2: 各種アラミド

これに加えて、最近、耐熱性プラスチック向けのアラミドも得られるようになった。これらのアラミドは、いずれも芳香族ジアミンと芳香族ジカルボン酸、あるいは芳香族アミノ酸を出発物質として、適当なアミンまたはカルボン酸誘導体を経由して合成、製造されている。具体的には、古典的な酸クロリド法に加えて、アミド交換法とイソシアナート法がアラミドの製造法として採用されるようになった。このほか、別途合成法として、活性カルボン酸誘導体法、直接重縮合法、N-トリメチルシリル化アミン法、一酸化炭素-パラジウム触媒法などが提案されている。しかし、アラミドそのものでは、リサイクルエンブラとはならない。なぜならば、アミド結合は大変に強靱

な結合であり、加水分解しもとのアミンとカルボン酸に戻すためには強酸・強塩基条件で 100 以上の反応条件が必要である。そこで、他の解重合可能な結合を検討する。

1.3.4 アゾメチン化合物の特性

【耐熱性、溶解性】 芳香族ポリアゾメチン化合物は、芳香環と C = N 二重結合の繰り返しからなる高い対称性のため、高い耐熱性を持つ骨格として知られている。しかしその高い対称性が不溶・不融性のもとになり、高分子量のポリマーが得られない、扱いにくい物質としてこれらの化合物研究における初期段階での問題であった。そこで最近の研究では、ベンゼン環への様々な置換基の導入、また図 1.15 の様に、芳香環部位をベンゼン環からナフタレン環、アントラセン環へ置換するなどして、溶解・溶解性を高めながらそのアゾメチン化合物の特性を検討している。

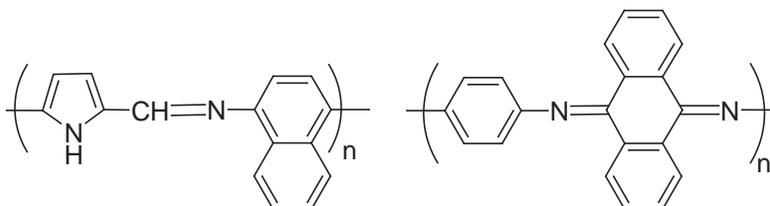


図 1.15: 芳香族ポリアゾメチンの例

1.3.5 加水分解特性

アゾメチンは、アミンとアルデヒドあるいはカルボニルの脱水反応からられるのが一般的である。そのため、生成反応の逆反応として水と酸を加えることで加水分解反応を起こす。つまり解重合が比較的容易に行える。この特性からアゾメチンはアミンの保護基としても用いられている。

1.3.6 導電性、その他

芳香族ポリアゾメチンは共役二重結合を有するところから、導電性の点に関心が寄せられている。その多くは電導度が 10^{-7}Scm^{-1} 以下であるが、ヨウ素をドーブすると $10^{-6} \sim 10^{-3} \text{Scm}^{-1}$ の半導体となる。また、芳香族ポリアゾメチンはその剛直性のゆえに高強度高弾性率材料としても期待されており、実際に高性能繊維が試作されている³。代表的な芳香族ポリアゾメチン図 1.16 は、260 以上で熔融液晶性を示すポリマーであり、これを繊維化した後、さらに加熱処理を行うと高分子量化が進み高強度・高弾性率繊維が得られる。この点で芳香族ポリアゾメチンは有望なポリマーであると言える。ビス(サリチルアルデヒド)から誘導されるポリアゾメチンについてはキレートポリマーとしての応用が考えられている。なお、このように高分子量のポリアゾメチンが合成できるようになったのは 1980 年代に入ってからのものであり、改めて機能性材料の面からの特性の再評価が必要とされている。

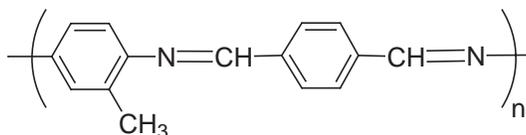


図 1.16: 高性能繊維に用いられるポリアゾメチン

1.3.7 分岐状高分子

次に高分子の 2 次構造について考える。最初に思い浮かぶのは直鎖構造である。直鎖構造の高分子は合成しなればならない。しかし、さらに他の 2 次構造を考えると現在盛んに研究されている分岐が高度に発達した^[34] ハイパーブランチポリマーという物がある。ハイパーブランチポリマーの特徴としては、非晶性、低粘度、高溶解性などが挙げられる。ハイパーブランチ構造を導入することによりこれらの特徴を利点として、ポリマーの性質に印加できる。樹木は大きな枝から小さな枝を出し、さらにその枝からより小さな枝を出すことを繰り返すことで一つの樹木

として存在している。高分子の合成において、分岐状(Y字型)のモノマーを用いると重合の進行とともに枝分かれが広がり、得られる高分子は樹木状(Dendritic)構造を持つ。これらの高分子を総称して分岐状高分子と呼ぶ。分岐状高分子は大きく分けて、デンドリマー(Dendrimer)、ハイパーブランチポリマー(Hyperbranched Polymer)、その他の分岐状高分子の3つに分けることができる。分岐状高分子と相当する直鎖状高分子を比較すると分岐状高分子の2つの特徴が分かる。1つは慣性半径が小さいこと、2つ目は末端基数が極端に多いことである。前者に関しては、直鎖状高分子を細かく切断して、つなぎ直したものが分岐状高分子の構造と考えれば理解できる。つまり、分子量が同じであれば分岐構造の方が慣性半径は小さくなり、その結果として粘度が小さくなる。従って分岐状高分子の分子量と粘度との関係は直鎖状高分子は分子量と粘度が比例するのに対して、デンドリマーの粘度は分子量の増加とともに一度上昇して下降することが知られている。この理由は分子量の増加とともに形が球状になるためと、分子同士の絡み合いがなくなるためであると考えられている。そしてハイパーブランチポリマーの粘度挙動はデンドリマーと直鎖状高分子の間であるといえる。後者に関しては、末端基が多いことで(1)非晶性である、(2)有機溶媒に可溶である、などの特徴を持つ。また、直鎖状に比べて、末端により多くの機能分子を導入することが可能である。

【デンドリマー】 分岐状高分子の中でも構造が精密にデザインされ完全に規則的なものがデンドリマーと呼ばれる。理想的なデンドリマーは、単一の構造と分子量を有しており、種々の分子量の混合物である一般的な高分子とは異なっている。デンドリマーは中心部(コア)とその周りに結合した枝(デンドロン)に大きく分けることができ、コアやデンドロンの組み合わせ方により様々なタイプのデンドリマーがデザインできる。

【ハイパーブランチポリマー^[35]】 デンドリマーの合成が煩雑な繰り返しが必要であるのに対し、簡単なハイパーブランチポリマーは AB_2 型のモノマーを重合させることにより合成される。そのほかにも A_2 型と B_3 型モノマーの共重合などでも合成されている。そのためデンドリマーより遥かに容易に合成できるが、構造の規制はデンドリマーほど精密ではなく分子量や分岐状態の異なる化合物の混合物となる。直鎖状高分子とデンドリマーの間に位置するようなものである。

【リサイクルエンブラの合成方針】 以上の検討をまとめて、リサイクルエンブラの合成方針を述べる。

アミドの基本骨格であるアミド結合は、エンブラとしての機能は十分であるが解重合には大きなエネルギーが必要でありケミカルリサイクルには向かない。アゾメチン結合は、耐熱性が高く、さらに比較的容易に解重合が可能でありリサイクルエンブラの骨格として適しているが、高分子量化が困難なことから、溶解性が乏しいなど材料利用として欠点が残る。そこで、この両者の欠点を補完しながらなおかつケミカルリサイクル可能なエンブラの1次構造として、芳香族骨格、アミド結合、アゾメチン結合の以上3点を導入する。さらに2次構造については、直鎖に加えてハイパーブランチ構造の物も合成したい。ここに、基本的合成方針が決定した。

AB₂ 型重合による多官能性環状フェニ ルアゾメチン

高分子反応において AB₂ 型重合では、高度に分岐したハイパーブランチポリマーが生成し、環状化合物は全く得られないのが普通である。本章では、AB₂ 型重合においても環状化合物が有意な収量で得られる合成について述べる。

Section 2.1

多官能性環状フェニルアゾメチンの合成

嵩高い配位子を持つルイス酸の立体効果を利用することにより分岐型高分子合成における環状化反応の制御に初めて成功した。そのルイス酸錯体として $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$ の存在下、4,4'-diaminobenzophenone の重合において環状構造を1つ有するフェニルアゾメチンオリゴマーだけが生成した。そのオリゴマーのうち単離された環状体のキャピティー構造を X 線結晶解析で明らかにした。さらに、大きな dendron 部位を有するモノマーを用いることでその立体効果に基づき環状構造を1つだけ有する新しいタイプの dendrimer を一段階で定量的に合成することに成功した。

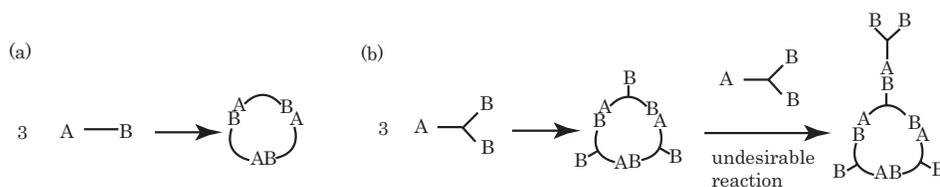
2.1.1 三官能性環状フェニルアゾメチンの合成

分岐型高分子^[36]は直鎖高分子と比較した時の特異な特性のために多くの研究者の注目を集めてきた。一般的に分岐型高分子は AB₂ タイプモノマーのような多官能性化合物の重合によって合成される。しかしながら、一部、分子内環化反応が生起することが TOF-MS 測定から確認されている。^[37-40] 分岐型高分子合成においては環化反応は好ましくないが、もしもこの環化反応を高度に制御することができればそれは新しい機能材料や分岐型高分子合成の新しい合成法の提供につながる。また、機能材料の観点からすればイオンレセプターや分子認識に供するキャピティーと化学あるいは水素結合により他の化合物と結合しうる多官能性の環状化合物は超分子系における有望な構成単位になる。しかしながら、分岐型高分子合成においては、反応混合物中で環状化合物とモノマーがさらに重合してしまうために (Scheme. 2.5(b)) それぞれの環状オリゴマーの収率は非常に低いため、環状物の単離は報告されていない

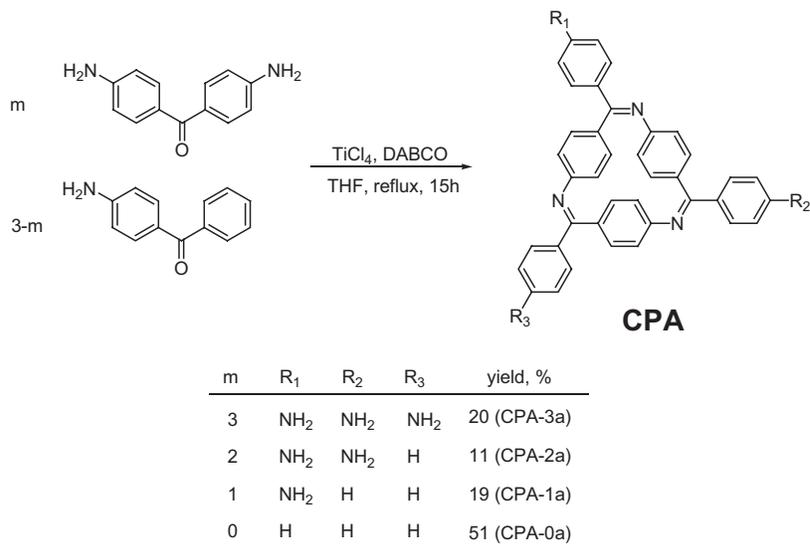
我々は、嵩高い配位子を有するルイス酸を分岐型高分子合成に用いることでその立体効果に基づき初めて環状化反応の制御に成功した。1つの多官能性環状オリゴマーを単離しキャピティーを含む構造を X 線結晶構造解析により明らかにした。さらに、制御された環化反応を用いた高選択的分岐型高分子合成の新しい合成法を探索し、モノマー中の嵩高い dendron 部位の立体効果を利用することにより環状構造を有する分岐型高分子の dendrimer を一段階で定量的に合成する方法を明らかにした。

パラトルエン sulfonic acid (p-Toluenesulfonic acid (PTS)) と四塩化チタン (TiCl_4) は 4-aminobenzophenone の環化重合における環化反応生起のための有用な脱水剤である。^[41, 42] しかし、どちらも AB₂ タイプのモノマーである 4,4'-diaminobenzophenone の環化重合反応には無力である。モノマーのカルボニル基の求電子性が共役が2つのアミノ基に広がっているために低下しているため PTS 存在下では脱水が進行しない。四塩化チタンは強力な脱水剤であるが、ランダムな重合であるために不溶性のフェニルアゾメチンポリマーを与えるのみである。PTS や TiCl_4 と違って、THF 溶媒と TiCl_4 から速やかに生成する $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$ ^[43] 錯体の存在下においては重合反応混合物の TOF-MS 測定により環状構造を有するフェニルアゾメチンオリゴマーの生成が確認された。この TOF-MS スペクトルは一般的な分岐型高分子合成におけるそれとはスペクトルにおいて1つの環状構造を持ったオリゴマーに帰属されるピークのみが現れたという点において全く異なったものであった (図. 2.1a)。

この結果は、 TiCl_4 において嵩高い THF の導入により図. 2.2 に示すように立体反発の効果によりアゾメチン結合の Z コンホメーションが強く促進され、結果として環状構造を有するオリゴマーだけが得られたことを示し



Scheme 2.5: Formation of Cyclic Compounds in the Polycondensation of (a) the AB Monomer or (b) the AB₂ Monomers



Scheme 2.6: Synthesis of Multifunctional Cyclic Phenylazomethines(CPAa)

ている。混合物の GPC 分析の結果は TOF-MS 分析によって示されたそれぞれのオリゴマーの生成比を支持している (図. 2.1b)

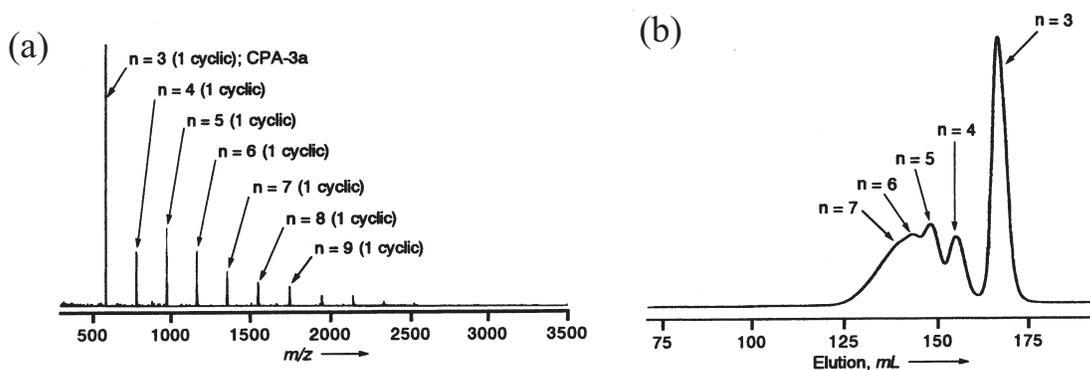


図 2.1: (a)TOF-MS spectrum and (b) GPC analysis of the crude products during during the polymerization of 4,4'-diaminobenzophenone in the presence of $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$

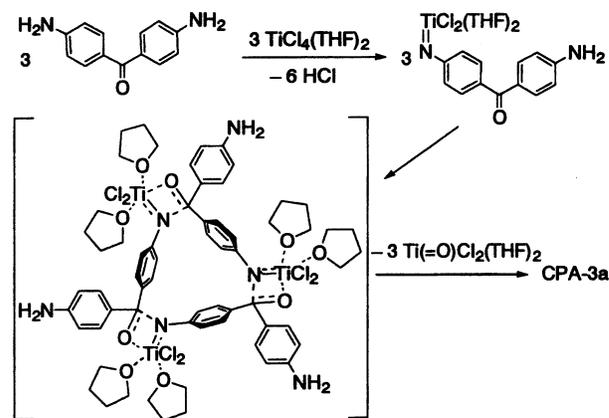


図 2.2: Controlled cyclization in the presence of $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$

この反応法は 4-aminobenzophenone の直鎖重合における環状化反応でも有用であった。 $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$ 錯体による反応においても、環状三量体を 51 % で得ることができた。結果として、 AB_2 あるいは AB モノマーの重合において環化反応を制御する 1 つの方法が大きな配位子を有するルイス酸を脱水剤として使用することであることが判明した。

2.1.2 二官能性及び一官能性環状フェニルアゾメチン三量体の合成

これまでの知見を利用すると、二官能性あるいは一官能性の環状三量体が合成できる可能性を見出すことができる。そこで、 AB_2 モノマーである 4,4'-diaminobenzophenone と AB モノマーである 4-aminobenzophenone を系内に共存させて反応を行った。反応系の TOF-MS スペクトルを図 2.3 に示す。すると、先ほどと同様に環状構造を少なくとも 1 つ持つ環状体のみのピークが観測された。特に、環状三量体 ($m=3$) の部分を見ると CPA-0a から-3a に帰属できる一連の環状三量体のみが観測された。四量体 ($m=4$) においては環状四量体や環状三量体にさらにモノマーが重合したものなどのピークが多数出現した。4 量体までについて、考えられる分子を同時に模式図で示した。 m は重合度である。A はケトン官能基を、B はアミン官能基を示している。 n は分子に含まれる AB_2 モノマーの数で、別の言い方をすれば分子が持つアミン官能基の数である。すなわち、末端のアミン官能基はさらに別の反応に使えるから、 n 官能性の化合物とすることができる。環状三量体に関しては、カラムクロマトグラフィーで、及びモノアミン置換のフェニルアゾメチン環状体をそれぞれ単離することができた。

【合成と同定】

Synthesis of CPA-3a. TiCl₄ (0.270 g, 1.42 mmol) was added to a mixture of 4,4'-diaminobenzophenone (0.600 g, 2.83 mmol) and 1,4-diazabicyclo [2.2.2]octane(DABCO) (1.28 g, 11.4 mmol) in anhydrous THF (100 mL) under a nitrogen atmosphere. White fumes were generated upon the addition of TiCl₄. The reaction mixture was heated in an oil bath at 90 °C for 5 h. After cooling, TiCl₄ (0.270 g, 1.42 mmol) and DABCO (1.28 g, 11.4 mmol) were further added in the reaction mixture, and the solution was heated again in an oil bath at 90 °C for 10 h. Disappearance of the monomer was confirmed on TLC, and the precipitate was removed by filtration. The filtrate was concentrated; CPA-3a (0.108 g, 0.19 mmol, 20% yield) was isolated by silica gel column chromatography (dichloromethane:ethyl acetate = 1:0-1:2, including 1 % Et₃N, R_f = 0.3 in the solution of ethyl acetate:dichloromethane = 1:2). CPA-3a: ¹H NMR (270 MHz, DMSO-d₆, TMS standard, ppm): 7.43 (d, J = 8.4 Hz, 6H), 6.68 (d, J = 8.1 Hz, 6H), 6.56 (d, J = 8.4 Hz, 6H), 6.39 (d, J = 8.1 Hz, 6H), 5.76 (s, 6H). ¹³C NMR (67.5 MHz, DMSO-d₆, TMS standard, ppm): 169.36, 152.54, 151.77, 130.50, 130.32, 127.57, 125.32, 119.55, 112.81. IR (KBr): 3457 (as NH₂), 3376 (s NH₂), 1623 (C=N), 1586 (phenyl). EI-MS 582 [M]⁺. HRMS calcd for C₃₉H₃₀N₆: 582.2532. Found: 582.2528.

Synthesis of CPA-2a. TiCl₄ (1.01 g, 5.30 mmol) was added to a mixture of 4,4'-diaminobenzophenone (1.00 g, 4.71 mmol), 4-aminobenzophenone (0.47 g, 2.36 mmol), and DABCO (2.38g, 21.2 mmol) in anhydrous THF (250 mL) under a nitrogen atmosphere. White fumes were generated upon the addition of TiCl₄. The reaction mixture was heated in an oil bath at 90 °C for 5 h. After cooling, TiCl₄ (2.02 g, 10.6 mmol) and DABCO (4.76 g, 42.4 mmol) were further added in the reaction mixture, and the solution was heated again in an oil bath at 90 °C for 10 h. Disappearance of the monomers was confirmed on TLC, and the precipitate was removed by filtration. The filtrate was concentrated; CPA-2a (0.118 g, 0.21 mmol, 11 % yield) was isolated by silica gel column chromatography (dichloromethane:ethyl acetate = 1:0-3:1, including 1 % Et₃N, R_f = 0.5 in the solution of ethyl acetate:dichloromethane = 1:2). CPA-2: ¹H NMR (270 MHz, DMSO-d₆, TMS standard, ppm): 7.75(d, J=7.0Hz, 2H), 7.52 (t, J=7.2Hz, 1H), 7.46 (dd, 7.0Hz, 2H), 7.43 (d, J=8.6Hz, 4H), 6.74(d, J=8.4Hz, 2H), 6.72(d, J=7.8Hz, 2H), 6.67 (d, J=8.1Hz, 2H), 6.56 (d, J=8.6Hz, 4H), 6.45 (d, J=8.6Hz, 2H), 6.42(d, J=8.6Hz, 2H), 6.39(d, J=8.1Hz, 2H), 5.78 (s, 4H). ¹³C NMR (67.5 MHz, DMSO-d₆, TMS standard, ppm): 169.82, 169.10, 168.82, 152.68, 152.17, 151.48, 151.39, 137.59, 130.91, 130.70, 130.22, 130.01, 129.35, 128.25, 128.03, 127.36, 127.29, 127.23, 125.20, 119.48, 119.22, 118.59, 112.62. IR (KBr): 3462 (as NH₂), 3374 (s NH₂), 1621 (C=N), 1587 (phenyl). FAB-MS 568 [M]⁺. HRMS Calcd for C₃₉H₂₉N₅: 567.2423. Found: 567.2420.

Synthesis of CPA-1a. TiCl₄ (0.810 g, 5.70 mmol) was added to a mixture of 4,4'-diaminobenzophenone (0.538 g, 2.53 mmol), 4-aminobenzophenone (1.00 g, 5.07 mmol), and DABCO (1.28g, 11.4 mmol) in anhydrous THF (270 mL) under a nitrogen atmosphere. White fumes were generated upon the addition of TiCl₄. The reaction mixture was heated in an oil bath at 90 °C for 5 h. After cooling, TiCl₄ (0.540 g, 3.38 mmol) and DABCO (1.28 g, 11.4 mmol) were further added in the reaction mixture, and the solution was heated again in an oil bath at 90 °C for 10 h. Disappearance of the monomers was confirmed on TLC, and the precipitate was removed by filtration. The filtrate was concentrated; CPA-1a (0.264 g, 0.481 mmol, 19 % yield) was isolated by silica gel column chromatography (ethyl acetate : hexane = 1:3-1:1, including 1 % Et₃N, R_f = 0.6 in the solution of ethyl acetate : dichloromethane = 1:2). CPA-1a: ¹H NMR (270 MHz, DMSO-d₆, TMS standard, ppm): 7.77(d, J=6.8Hz, 4H), 7.55 (t, J=7.0Hz, 2H), 7.48 (dd, 6.8, 7.0Hz, 4H), 7.44 (d, J=8.4Hz, 2H), 6.83(d, J=8.1Hz, 2H), 6.77(d, J=8.1Hz, 2H), 6.75 (d, J=8.1Hz, 2H), 6.57 (d, J=8.4Hz, 2H), 6.52 (d, J=8.1Hz, 2H), 6.48(d, J=8.1Hz, 2H), 6.45(d, J=8.1Hz, 2H), 5.79 (s, 2H). ¹³C NMR

(100 MHz, DMSO- d_6 , TMS standard, 50 °C, ppm): 169.85, 169.58, 168.86, 152.58, 151.87, 151.38, 137.45, 130.87, 130.69, 129.95, 129.32, 128.19, 127.99, 127.27, 125.03, 119.41, 118.77, 118.51, 112.56; IR (KBr): 3461 (NH₂), 3345 (N₂), 1611 (C=N), 1588 (phenyl). FAB-MS 552 [M]⁺. HRMS Calcd for C₃₉H₂₉N₅: 552.2314. Found: 552.2311.

Section 2.2

多官能性環状モノマーの構造解析

¹H NMR スペクトル、紫外可視吸収スペクトル、及び X 線結晶構造解析により得られた多官能性環状フェニルアゾメチンの構造解析を行った。

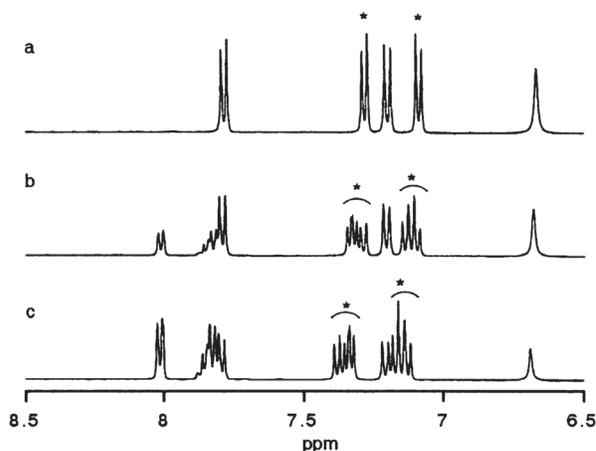
2.2.1 ¹H NMR スペクトル

図 2.5: ¹H NMR spectra (270 Hz, DMSO-d₆) of (a) CPA-3a, (b) CPA-2a, (c) CPA-1a. The marked peaks(*) are attributed to the protons at the three phenyl rings forming the cyclic structure of CPAa.

¹H NMR スペクトルから、CPA-3a は溶液中で高い対称性をもって存在していることが判明した (図. 2.5c)。一方、CPA-1a と-2a では非対称構造に基づいて中央の環を構成している 3 つのベンゼン環 3 つのダブルットピークとして現れている。

2.2.2 紫外可視吸収スペクトル

得られた環状三量体の電子状態を紫外可視吸収スペクトルから観測した。

溶媒: Trifluoroacetic acid 濃度: 10 μ M

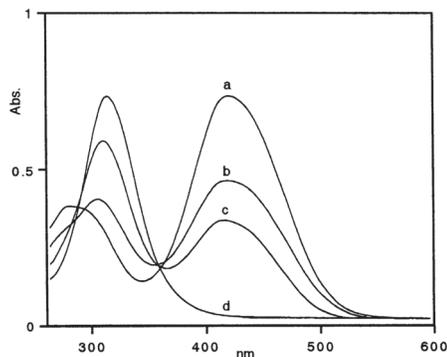
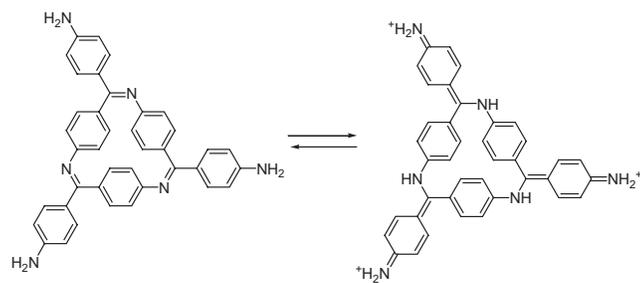


図 2.6: UV-vis spectra of (a) CPA-3a, (b) CPA-2a, (c) CPA-1a, and (d) CPA-0a in trifluoroacetic acid.



Scheme 2.7: Resonance of CPA-3a in Trifluoroacetic Acid

【共役構造】 UV-vis スペクトルは分子構造と 共役構造についての有用な情報を与えてくれる。アミノ基を持っていない CPA-0a ではトリフルオロ酢酸中においてプロトン化したイミンの $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移に帰属できる 320nm 付近に吸収が見られる (図. 2.6d)。ところが、CPA-3a、-2a、-1a (図. 2.6a-c) では 420nm 付近に新しいピークが観測される。この吸収はキノイド構造類似の吸収であり CPA 骨格中のアミノ基の数が增加するに従って大きくなることから、この吸収は Scheme 2.7 に示すキノイド構造が関係する共鳴に基づくと考えられる。このように、パラ位がアミンで置換されたフェニルアゾメチン骨格は共役がアミンからイミン基まで広がるのでアミン上の電子密度は低下し、反応性が低下するものと考えられる。これは、末端がさらに反応しないで環状三量体が系内に残存する一つの理由であると考えられる。

2.2.3 X線結晶構造解析

この一段階合成により得られた新しい三官能性環状三量体の構造を X 線結晶構造解析により明らかにした (図. 2.7)。CPA-3a の単結晶は CPA-3a の THF 溶液にメタノールを溶媒拡散法にてゆっくりと拡散させ得ることができた。図. 2.7 に示すようにイミンの窒素はイミン結合を *Z* コンホメーションに導く $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$ 錯体と結合できるくらいの十分な空間を外側に有している。CPA-3a の末端アミノ基は中心の環を構成しているイミンと別の分子が水素結合による 2 次元的な 2 量化を促進している (the N-N distance: 3.20 \AA)¹⁾。また、CPA-3a は代表的な金属レセプターである [2.2.2]paracyclophane 類似のキャビティを有している (19.6 \AA)²⁾。

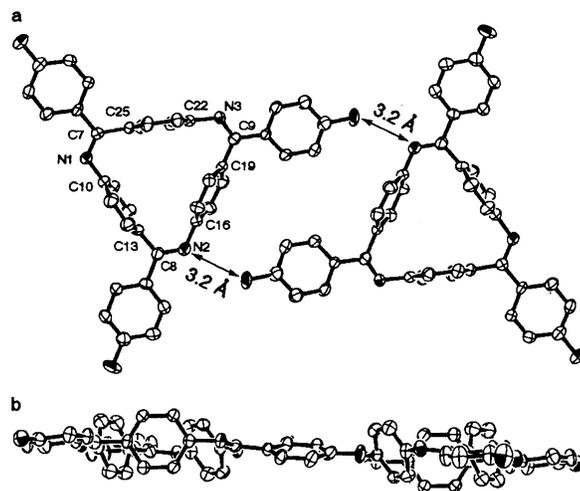


図 2.7: ORTEP figure of CPA-3a with 30 % ellipsoid (hydrogen atoms are omitted). (a) Top view and (b) side view. Selected angles: N1-C7-C25, 122.0(6)°; C7-N1-C10, 120.0(6)°; N2-C8-C13, 123.6(6)°; C8-N2-C16, 118.6(5)°; N3-C9-C19, 122.3(6)°; C9-N3-C22, 120.9(6)°.

¹⁾The positions of the amino hydrogen atoms were not decided from the D synthesis in the X-ray crystal analysis

【結晶データ CPA-3a】 crystal description, platelet; monoclinic; Space group, P 2₁/n; Crystal color, yellow; a=34.49(1) , b=10.898(5) , c=9.282(3) , U=3486(2) ³. $\beta=91.74(3)^\circ$. $R=0.086$ $wR=0.339$. Z=4.

Section 2.3

環状三量化反応の速度論的解析

DPA デンドロン G1 及び G2(DPA-C dendrons G1 及び G2) を有する 4-aminobenzophenone 誘導体の重合において環状三量構造を有する対応するデンドリマー (DPA-C G1 及び G2) はそれぞれ 42 %、70 % の収率で得られた。これらの結果はデンドロンの世代が上昇するにつれて嵩高いデンドロン同士の立体反発のために対応するデンドリマーの収率が上昇することを示している。DPA-C G1 の重合反応を GPC を用いて速度論的に解析したところ、環状三量化は非常に早く進行し DPA-C G1 の生成はほぼ 10 分以内に終了していた (図. 2.8a,c)。興味深いことに TOF-MS 分析において反応開始後たった 1 分後においても反応混合物中において直鎖三量体は全く観測されなかった (図. 2.8b)。反応混合物中において直鎖の三量体が全く存在しないことは、直鎖の二量体が生成しさらに直鎖の三量体が生成した後に環状化反応が生じるというよりも主に図. 2.2 に示したように一段階で環状三量化が進行していることを示している。

嵩高い配位子を有するルイス酸の立体的な反発に基づいて分岐型高分子合成における環状化反応を初めて制御し、多官能性の環状オリゴマーの結晶構造と水素結合による 2 量体生成を明らかにした。さらに、環状三量化反応のメカニズムを GPC 分析により速度論的に解析し、嵩高いデンドロンを有するモノマーを用いることにより立体的な反発に基づき環状デンドリマー三量体が定量的に生成することを明らかにした。

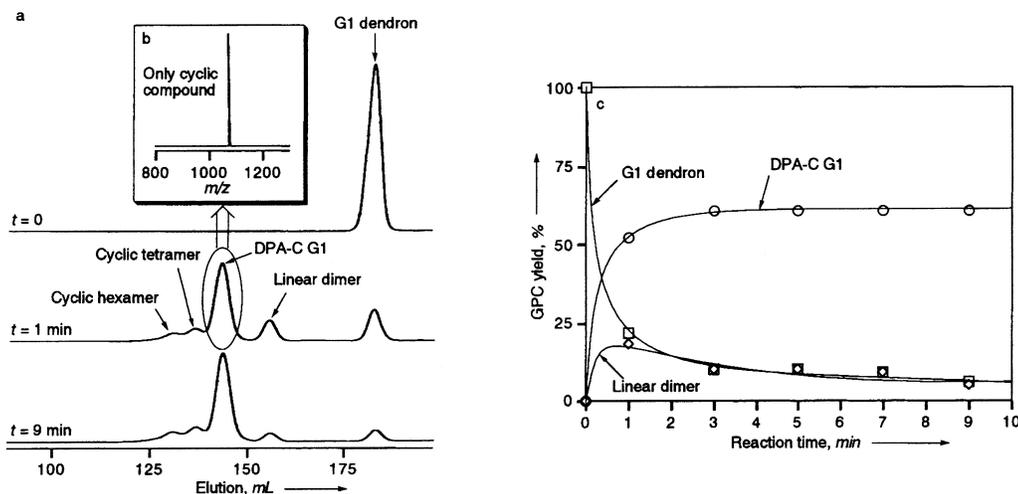


図 2.8: Kinetic analysis using GPC in the polymerization of DPA-C G1 dendron. (a) GPC elution curves at the reaction time for 0, 1, and 9 min. and (b) the TOF-MS spectrum of the trimer. (c) The relationship between the yields of DPA-C G1, the G1 dendron, and linear dimer and the reaction time.

AB 型及び A_2B_2 型重合による、環状 フェニルアゾメチンの高選択的合成

これまで、 AB_2 型の環化重合反応について検討した。さらに、別の反応形式としてこの章では、AB 型及び A_2B_2 型重合による環状化合物合成を試みた。

Section 3.1

A₂B₂型重合

環状フェニルアゾメチンの合成を考える場合に、まずその重合形式を検討する必要がある。一般に、高分子の重合反応の形式はA_nB_n型のように表記する。ここで、AとBはそれぞれ官能基を示し、異なる官能基には別の記号をあてる。nはその官能基の数である。環状フェニルアゾメチン三量体の合成はすでに確立されている。ABタイプの重合では、アミノ基、カルボニル基、それぞれ1つずつの重合反応である。A₂B₂型重合に対するモノマーはアミンはジアミンでp-phenylenediamineを、ケトンジケトンで1,4-dibenzoylbenzeneを選び反応基質とした(図. 3.1)。脱水剤としては、p-toluenesulfonic acid(PTS)と四塩化チタンを選定した。

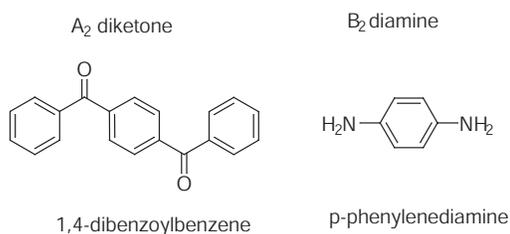


図 3.1: A₂B₂型重合に用いるモノマー

3.1.1 重合試薬の検討

【PTSによる重合】 4-aminobenzophenoneの時と同じように、PTS / キシレン系にて脱水反応を試みた。反応はジベンゾイルベンゼンにジアミンが1つ、あるいは2つ結合した化合物がMALDI-TOF MSで若干観測されたが、原料が大量に残存し重合反応は進行しなかった。

【TiCl₄による重合】 脱水剤をTiCl₄にして、TiCl₄ / monochlorobenzene系にて反応を行った。この時、TiCl₄は当量用いた。反応系をMALDI-TOF MSで分析した結果、両末端がケトン及びアミンの直鎖状オリゴマーと環状物に帰属できる分子量ピークが観測され、反応が進行していることが確認できた。図. 3.2にそのMALDI-TOF MSスペクトルを示す。

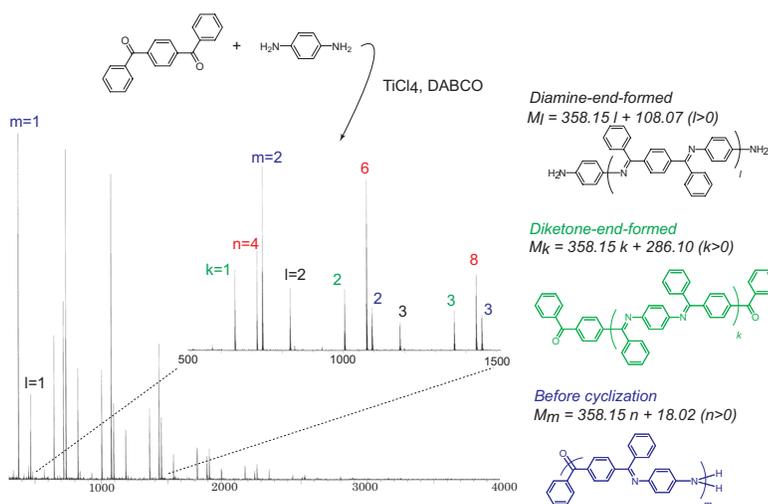
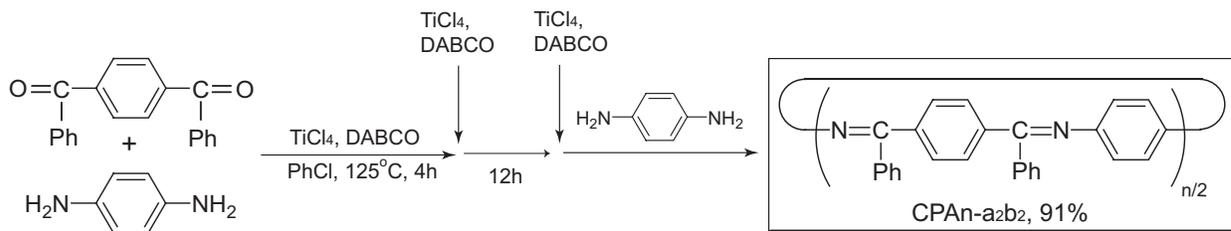


図 3.2: TiCl₄を当量用いた際のMALDI-TOF MSスペクトル

Scheme 3.8: Synthesis of CPAn-a₂b₂

反応系には環状物の生成が認められたが、直鎖状のオリゴマーも観測されている。反応系の TLC 分析では複数のスポットが観測され、カラムクロマトグラフィーによる環状物の単離は困難と考えられた。さらに分取 HPLC による分離は、環状物と直鎖オリゴマーの分子量が 72 程しか変わらないことから、こちらも単離は困難と予想された。また、環状物の収率もこのままでは低いと考えられた。そこで、環状化合物だけを生成させることはできないかと考えた。

3.1.2 環状物の高選択的合成法

高選択的合成を達成する端緒は、TLC 分析であった。実際に、当量の TiCl₄ を用いた系での TLC 分析では、まだ原料の 1,4-dibenzoylbenzene が残存していたが、p-phenylenediamine の方はすでに見られなかった。ケトン末端で反応の進行が止まってしまうのは、TiCl₄ の反応の際に生じる HCl によってジアミンが塩酸塩になってしまうためと考えられる。もちろん、酸トラップ剤として働く DABCO(1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane) を過剰量に加えているがフェニレンジアミンは活性が高いので、塩酸塩となることを完全に食い止めることはできないと考えられる。そこで、さらにジアミンモノマーと TiCl₄、DABCO を追加すれば反応がさらに進み、1,4-dibenzoylbenzene を消失させることができると考え、ジケトンオリゴマーが TLC 分析で確認されなくなるまでジアミンモノマーと TiCl₄ を追加した。高分子反応であることと、環状化反応を目的としているので一気に大量の p-phenylenediamine と TiCl₄ を加えることはせずに、系内の 1,4-dibenzoylbenzene をモニターしながら逐次的に追加操作を行った。Scheme. 3.8 に示す操作を行い、MALDI-TOF MS により反応混合物の分析を行った。最初に、TiCl₄ をもう一度 TOF-MS そのスペクトルを図. 3.3 に示す。

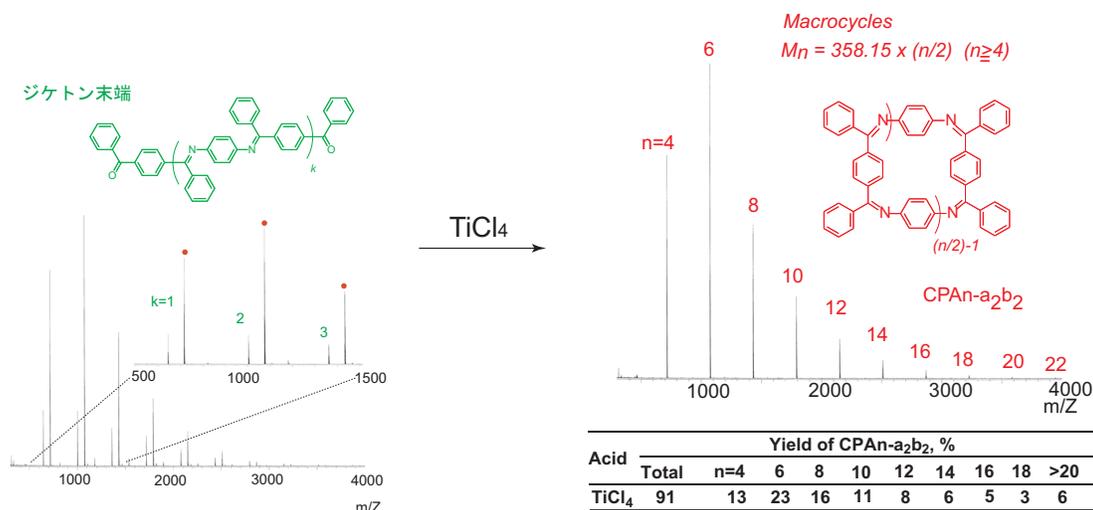


図 3.3: Scheme. 3.8 反応系の MALDI-TOF MS スペクトル

すると、MALDI-TOF MS からは直鎖オリゴマーに帰属できるピークが消失して、環状物に帰属できるピークのみが観測された。TLC 分析ではいくつかのスポットが確認されたが、R_f 値が近接し、なおかつ環状物同士の分子量の差が 358 あるので分取 HPLC にて環状物を単離することにした。用いた HPLC はクロロホルムを溶媒とした

物である。生成した環状物は、クロロホルムに高い溶解性を示した。分取 HPLC にて A₂B₂ 型環状体 4 ~ 20 量体をトータル 91 % の収率で単離した。

【CPAn-a₂b₂ の合成と同定】 1,4-dibenzoylbenzene (807 mg, 2.83 mmol), 1,4-phenylenediamine (305 mg, 2.83 mmol), and 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO) (1.90 g, 17.0 mmol) were dissolved in chlorobenzene (200 mL). TiCl₄ (802 mg, 4.24 mmol) was added in a dropwise manner. The dropping funnel was rinsed with chlorobenzene (5 mL). The reaction mixture was heated in an oil bath at 125 °C for 4 h. After cooling, TiCl₄ (535 mg, 2.82 mmol) and DABCO (1.27 g, 11.3 mmol) were further added in the reaction mixture, and the solution was heated again at 125 °C for 12 h. After cooling again, 1,4-phenylenediamine (153 mg, 1.41 mmol), TiCl₄ (401 mg, 2.11 mmol), and DABCO (952 mg, 8.49 mmol) were further added in the reaction mixture, and the solution was heated again at 125 °C for 12 h. Disappearance of the monomers was confirmed on TLC, and the precipitate was removed by filtration. The filtrate was concentrated; CPAn-a₂b₂ (n = 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, and >20) were isolated in (135, 231, 162, 109, 77, 56, 49, 34, and 62 mg) (13, 26, 16, 11, 8, 6, 5, 3, and 6) by gel permeation chromatography.

CPA4-a₂b₂: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS) 7.78 (d, 2H, J=6.8 Hz), 7.47 (t, 4H, J=6.8 Hz), 7.42 (dd, 8H, J= 6.8, 6.8 Hz), 7.23 (s, 8H), 6.76 (s, 8H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, TMS) 164.38, 145.06, 139.85, 136.93, 130.38, 129.37, 128.84, 128.00, 123.81; IR (KBr, cm⁻¹) 1604 (C=N), 1591 (phenyl), 1488, 849, 692; TOF-MS 716 [M]⁺. Anal. Calcd for C₅₂H₃₆N₄: C, 87.12; H, 5.06; N, 7.82. C, 87.18, H, 4.76; N, 7.80

CPA6-a₂b₂: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS) 7.79-6.41 (m, 54H) [as a mixture of E/Z-isomers]; ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, TMS) 167.75, 167.73, 167.58, 167.52, 167.19, 167.16, 166.60, 148.17, 147.11, 147.05, 146.75, 146.71, 146.51, 146.46, 146.43, 146.34, 145.95, 139.66, 139.63, 139.58, 139.40, 139.09, 138.22, 138.13, 137.56, 137.23, 163.45, 136.07, 136.04, 130.75, 130.76, 130.72, 130.66, 130.59, 129.87, 129.76, 129.69, 129.44, 129.34, 129.32, 129.25, 129.16, 129.08, 129.03, 128.89, 128.86, 128.59, 128.54, 128.44, 128.37, 128.30, 128.24, 128.19, 128.15, 128.00, 127.94, 127.90, 122.36, 121.84, 121.79, 121.72, 121.64, 121.58, 121.37, 121.18, 119.76 [as a mixture of E/Z-isomers]; IR (KBr, cm⁻¹) 1606 (C=N), 1595 (phenyl), 1491, 841, 694; TOF-MS 1075 [M]⁺. Anal. Calcd for C₇₈H₅₄N₆: C, 87.12; H, 5.06; N, 7.82. C, 86.72, H, 5.14; N, 7.69

CPA8-a₂b₂: IR (KBr, cm⁻¹) 1607 (C=N), 1597 (phenyl), 1491, 841, 695; TOF-MS 1433 [M]⁺. Anal. Calcd for C₁₀₄H₇₂N₈: C, 87.12; H, 5.06; N, 7.82

CPA10-a₂b₂: IR (KBr, cm⁻¹) 1608 (C=N), 1597 (phenyl), 1491, 841, 695; TOF-MS 1792 [M]⁺. Anal. Calcd for C₁₃₀H₉₀N₁₀+H₂O: C, 86.16; H, 5.21; N, 7.59

CPA12-a₂b₂: IR (KBr, cm⁻¹) 1608 (C=N), 1596 (phenyl), 1490, 841, 696; TOF-MS 2150 [M]⁺.

CPA14-a₂b₂: IR (KBr, cm⁻¹) 1609 (C=N), 1595 (phenyl), 1490, 841, 697; TOF-MS 2509 [M]⁺.

CPA16-a₂b₂: IR (KBr, cm⁻¹) 1609 (C=N), 1595 (phenyl), 1491, 841, 697; TOF-MS 2867 [M]⁺.

CPA18-a₂b₂: IR (KBr, cm⁻¹) 1609 (C=N), 1595 (phenyl), 1490, 841, 698; TOF-MS 3225 [M]⁺.

【収率について】 CPA6-a₂b₂ 以上の環状物ではイミンの幾何異性に伴う各種異性体の混合物となり、スペクトルの帰属には至らなかったが、環状物の生成は、MS スペクトルで十分に同定できる。すなわち、環状物と末端のあるものとは、最小で水分子 1 つ分、すなわち 18 の分子量差があるので、MALDI-TOF MS で十分に見分けがつく。NMR スペクトルで同定ができない物は、MS 測定による分子量の一致をもって同定とした。また、MS 測定では、環状物だけの生成が見られているのに収率が 100 % とならないのはテクニカルロスではなく、反応系において若干生じているアミン末端化合物が、HCl により塩となり反応が進行しなくなったか、直鎖の長大オリゴマーが生成し、その不溶性のために回収できなかった分が、残りの 9 % であると考えている。

Section 3.2

AB 型重合

A_2B_2 型重合での、高選択的、高収率の環状物合成が実現した。AB 型重合でも選択的な環化の進行が見られるのであろうか。

3.2.1 末端 Br 置換モノマーによる AB 型重合

AB 型のモノマーとして 4-amino-4'-bromobenzophenone を選択し、さらに脱水剤としては先に用いた、 $TiCl_4$ を用いた。

今回の AB 重合ではモノマーにアミンが含まれているのでアミンモノマーを追加するという操作はできない。そこで、 $TiCl_4$ のみを逐次的に追加する操作を行った (Scheme. 3.9)。

最初に $TiCl_4$ を加えた後の MS スペクトルでは、直鎖のオリゴマーと環状オリゴマーが混在したスペクトルであったが、 A_2B_2 型重合と同様に $TiCl_4$ を逐次的に加えていくことにより、図. 3.4 の MALDI-TOF MS に示すように、環状物由来のピークのみが確認された。

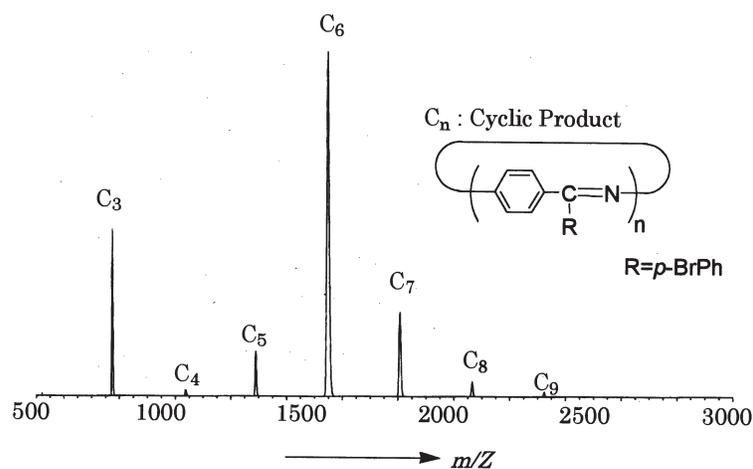
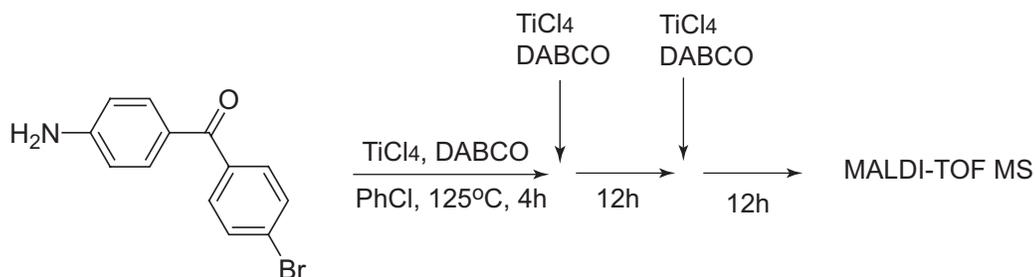


図 3.4: Scheme. 3.9 反応系の MALDI-TOF MS スペクトル

この反応混合物を、クロロホルムの分取 HPLC で各環員数の環状オリゴマーを Table. 3.1 に示す収率で単離した。



Scheme 3.9: Synthesis of CPAn-ab-Br

Total	n=3	4	5	6	7	8	9	>10
84	59	trace	3	9	4	2	3	4

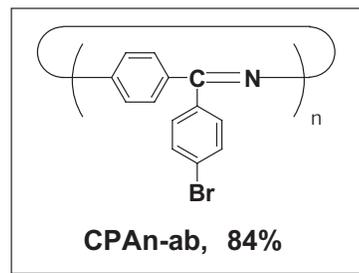


表 3.1: CPAn-ab-Br の収率

以上のように、AB型の重合でも環状物の高選択的、高収率合成が達成された。これらの環状物は、3量体を除いてはクロロホルム、THF、ベンゼンなどの有機溶媒に高い溶解性を示した。今回の総収率は84%であったが、これもテクニカルロスによるものではなく、脱水反応の際に生じるHClによってアミン末端が塩酸塩となり、それ以上反応が進行しなくなるため、100%の収率にはならない。さらに、AB型の場合は、3量体の溶解性が低いので回収しきれない分が存在していると考えられる。

【CPAn-AB-Brの合成と同定】 4-amino-4'-bromobenzophenone (1.00 g, 3.62 mmol) and DABCO (1.22 g, 10.9 mmol) were dissolved in chlorobenzene (130 mL). Titanitm(IV) tetrachloride (515 mg, 2.72 mmol) was added in a dropwise manner. The dropping funnel was rinsed with chlorobenzene (5 mL). TLe reaction mixture was heated in an oil bath at 125 °C for 4 h. After cooling, TiCl₄ (343 mg, 1.81 mmol) and DABCO (812 mg, 7.24 mmol) were further added in the reaction mixture, and the solution was heated again at 125 °C for 12 h. After cooling again, TiCl₄ (343 mg, 1.81 mmol) and DABCO (812 mg, 7.24 mol) were further added in the reaction mixture, and the solution was heated again at 125 °C for 12 h. Disappearance of the monomers was confirmed on TLC, and the precipitate was removed by filtration. The filtrate was concentrated; CPAn-ab-Br (n = 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, and 10) were isolated in 549, trace, 27, 88, 35, 20, 24, and 34 mg (59, trace, 3, 9, 4, 2, 3, and 4 % yields), respectively, by gel permeation chromatography.

CPA3-ab-Br: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS) 7.76 (d, 6H J=8.4 Hz), 7.59 (d, 6H, J=8.4 Hz), 6.79 (d, 6H, J=8.4 Hz), 6.50 (d, 6H J=8.4 Hz); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, TMS) 170.18, 153.67, 138.15, 132.06, 131.32, 131.12, 128.70, 126.24, 120.06; IR(KBr, cm⁻¹) 1609 (C=N), 1600, 1583 (phenyl), 1304, 844; TOF-MS 773 [M+2]⁺ (95), 775 [M+4]⁺ (100).

CPA5-ab-Br: IR(KBr, cm⁻¹) 1616 (C=N), 1582 (phenyl), 1558, 1307, 839; TOF-MS 1289 [M+2]⁺ (35), 1291 [M+4]⁺ (100), 1293 [M+6]⁺ (30).

CPA6-ab-Br: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS) 7.75 (d, 4H, J=8.4 Hz), 7.58 (d, 4H, J= 8.4Hz), 7.55 (d, 4H, J=8.4 Hz), 7.54 (d, 4H, J=8.8 Hz), 7.50 (d, 4H, J=8.8 Hz), 7.08 (d, 4H, J=8.4 Hz), 7.00 (d, 4H, J=8.4 Hz), 6.89 (d, 4H, J= 8.4 Hz), 6.80 (d, 4H, J= 8.4 Hz), 6.77 (d, 4H, J=8.4 H), 6.66 (d, 4H, J=8.4 Hz), 6.54 (d, 4H, J=8.4 Hz); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, TMS) 168.81, 167.47, 167.23, 153.52, 150.68, 139.09, 137.66, 134.50, 133.65, 131.62, 131.48, 131.34, 130.93, 130.82, 130.44, 129.04, 128.82, 126.25, 125.48, 123.21, 122.25, 121.96, 120.40; IR (KBr, cm⁻¹) 1630 (C=N), 1604 (phenyl), 1505, 835, 701; TOF-MS 1549 [M+6]⁺. Anal. Calcd for C₇₈H₄₈N₆Br₆: C, 60.49, H, 3.12; N, 5.43. Found: C, 60.55; H, 2.88; N, 5.25.

CPA7-ab-Br: IR(KBr, cm⁻¹) 1615 (C=N), 1582 (phenyl), 1558, 1308, 839; TOF-MS 1807 [M+8]⁺. CPA8-ab-Br: IR(KBr, cm⁻¹) 1615 (C=N), 1581 (phenyl), 1558, 1308, 839; TOF-MS 2065 [M+8]⁺. CPA9-ab-Br: IR(KBr, cm⁻¹) 1616 (C=N), 1582 (phenyl), 1559, 1308, 838; TOF-MS 2311 [M+8]⁺ (80), 2313 [M+10]⁺ (100).

3.2.2 無置換モノマーによるAB型重合

次に無置換型のAB型モノマーとして4-aminobenzophenoneを選択し、さらに脱水剤としては先に用いた、TiCl₄を用いた。この重合においても同様に、TiCl₄のみを逐次的に追加する操作を行った。

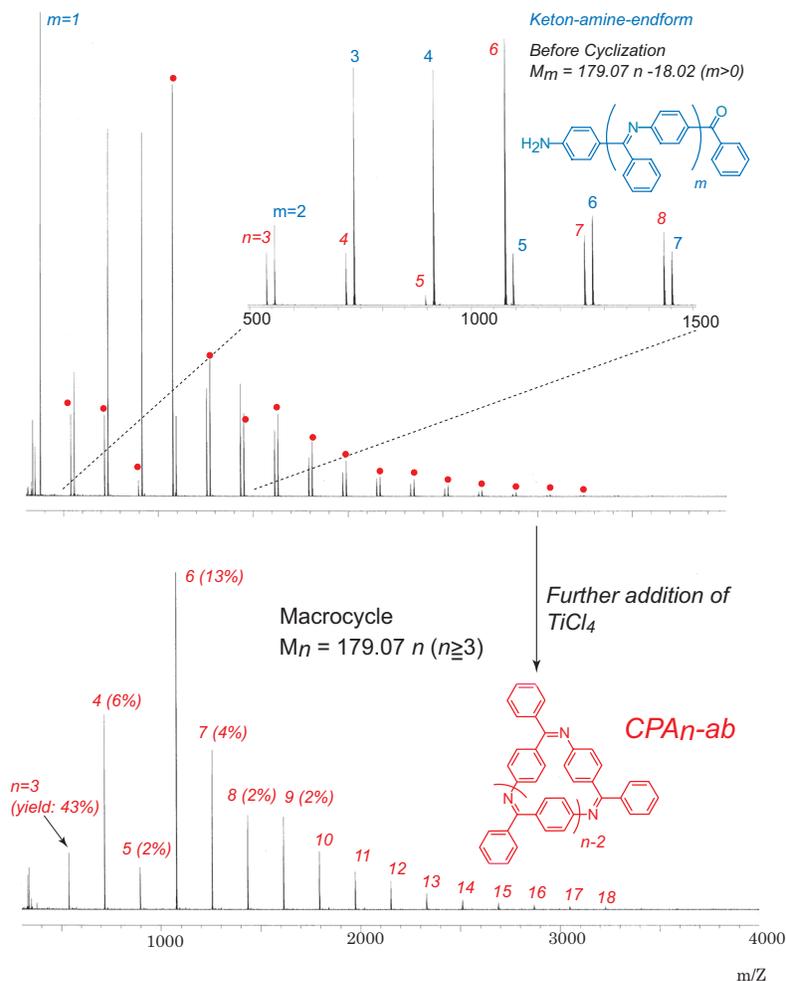


図 3.5: 無置換型モノマーによる反応系の MALDI-TOF MS スペクトル

図 3.5 に示すように、最初所定量の四塩化チタンを加えた TOF-MS スペクトルを見ると環状物の間に直鎖状の化合物が存在している。ここにさらに四塩化チタンと DABCO を加え末端を閉環させると環状物に帰属できるピークのみが現れる。収率を図中に示した。

【CPAn-AB の合成と同定】 4-aminobenzophenone (4.14 g, 21.0 mmol) and DABCO (7.07 g, 63.0 mmol) were dissolved in chlorobenzene (700 mL). Titanitum(IV) tetrachloride (3.00 g, 15.8 mmol) was added in a dropwise manner. The dropping funnel was rinsed with chlorobenzene (5 mL). The reaction mixture was heated in an oil bath at 125 °C for 4 h. After cooling, TiCl_4 (1.99 g, 10.5 mmol) and DABCO (4.71 g, 42.0 mmol) were further added in the reaction mixture, and the solution was heated again at 125 °C for 12 h. Disappearance of the monomers was confirmed on TLC, and the precipitate was removed by filtration. The filtrate was concentrated; CPAn-ab ($n = 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9,$ and 10) were isolated in 1603, 239, 68, 478, 161, 75, 62, and 37 mg (43, 6, 2, 13, 4, 2, 2, and 1 % yields), respectively, by gel permeation chromatography.

CPA3-ab: $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CF_3COOD , TMS) 8.11 (t, 3H $J=7.2$ Hz), 8.03 (d, 6H, $J=8.0$ Hz), 7.82 (t, 6H, $J=7.2$ Hz), 7.70 (s, 12H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , TMS) 187.12, 142.76, 141.78, 135.01, 133.90, 133.60, 132.69, 131.07, 129.63. TOF-MS; 538.47 $[\text{M}]^+$.

CPA4-ab: $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , TMS) 7.62 (d, 8H $J=7.2$ Hz), 7.44 (t, 4H, $J=7.2$ Hz), 7.40 (t, 8H, $J=7.2$ Hz), 7.19 (d, 8H, $J=8.4$ Hz), 6.82 (d, 8H, $J=8.4$ Hz); TOF-MS; 717.63 $[\text{M}]^+$. Anal. Calcd for $\text{C}_{52}\text{H}_{36}\text{N}_4$: C, 87.12, H, 5.06; N, 7.82. Found: C, 86.89; H, 5.12; N, 7.59.

CPA5-ab: TOF-MS 896.76 $[\text{M}]^+$. Anal. Calcd for $\text{C}_{65}\text{H}_{45}\text{N}_5 + \text{CH}_3\text{OH}$: C, 85.41, H, 8.18; N, 7.66. Found:

C, 85.54; H, 5.26; N, 7.43. TOF-MS; 896.76 [M]⁺.

CPA6-ab: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS) 7.86 (d, 4H, J=8.2 Hz), 7.68 (d, 4H, J= 7.6Hz), 7.59 (d, 4H, J=8.0Hz), 7.51 (t, 2H, J=7.2 Hz), 7.46 (d, 4H, J=8.0 Hz), 7.43 (t, 2H, J=8.0 Hz), 7.24 (t, 4H, J=8.0 Hz), 7.14 (t, 2H, J= 7.6 Hz), 7.04 (d, 4H, J= 8.4 Hz), 6.97 (t, 4H, J=8.0 H), 6.91 (d, 4H, J=8.4 Hz), 6.54 (dd, 8H, J=8.4 Hz), 6.61 (d, 4H, J=8.8 Hz), 6.57 (d, 4H, J=8.4 Hz); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, TMS)

169.60, 168.66, 168.08, 153.67, 153.24, 150.56, 140.331, 138.93, 135.82, 134.12, 131.80, 131.133, 130.56, 130.46, 130.34, 130.09, 129.40, 129.34, 129.10, 129.01, 128.55, 128.26, 128.03, 127.34, 122.34, 121.89, 120.34; TOF-MS; 1076.94 [M+1]⁺. Anal. Calcd for C₇₈H₅₄N₆+H₂O: C, 86.26, H, 5.12; N, 7.74. Found: C, 86.20; H, 5.13; N, 7.78.

CPA7-ab: TOF-MS 1255.07 [M]⁺. Anal. Calcd for C₉₁H₆₃N₇+0.5H₂O: C, 86.50, H, 5.11; N, 7.76. Found: C, 86.58; H, 5.06; N, 7.72.

CPA8-ab: TOF-MS 1434.15[M]⁺. Anal. Calcd for C₁₀₄H₇₂N₈+0.5H₂O: C, 86.58, H, 5.10; N, 7.77. Found: C, 86.55; H, 5.06; N, 7.71.

CPA9-ab: TOF-MS 1613.33 [M+1]⁺. Anal. Calcd for C₁₁₇H₈₁N₉+H₂O: C, 86.16, H, 5.13; N, 7.73. Found: C, 86.26; H, 5.23; N, 7.61.

Section 3.3

NMR を用いた環状フェニルアゾメチンの構造解析

ここでは、合成した環状物の ^1H 、 ^{13}C NMR スペクトルから解析が可能な範囲で環状フェニルアゾメチンの構造、つまりイミン部位の幾何異性について考察する

3.3.1 CPA3-ab

CPA3-ab については、初期の研究でも明らかにされているようにアゾメチン炭素に帰属できるピークは 1 本のみ観測されることからアゾメチンの幾何異性は E か Z のどちらかであり、 C_3 対称な構造であることが容易に推定できる。

3.3.2 CPA4-ab and a_2b_2

CPA4 については、 ^1H 、 ^{13}C NMR スペクトルを図. 3.6 に示す。

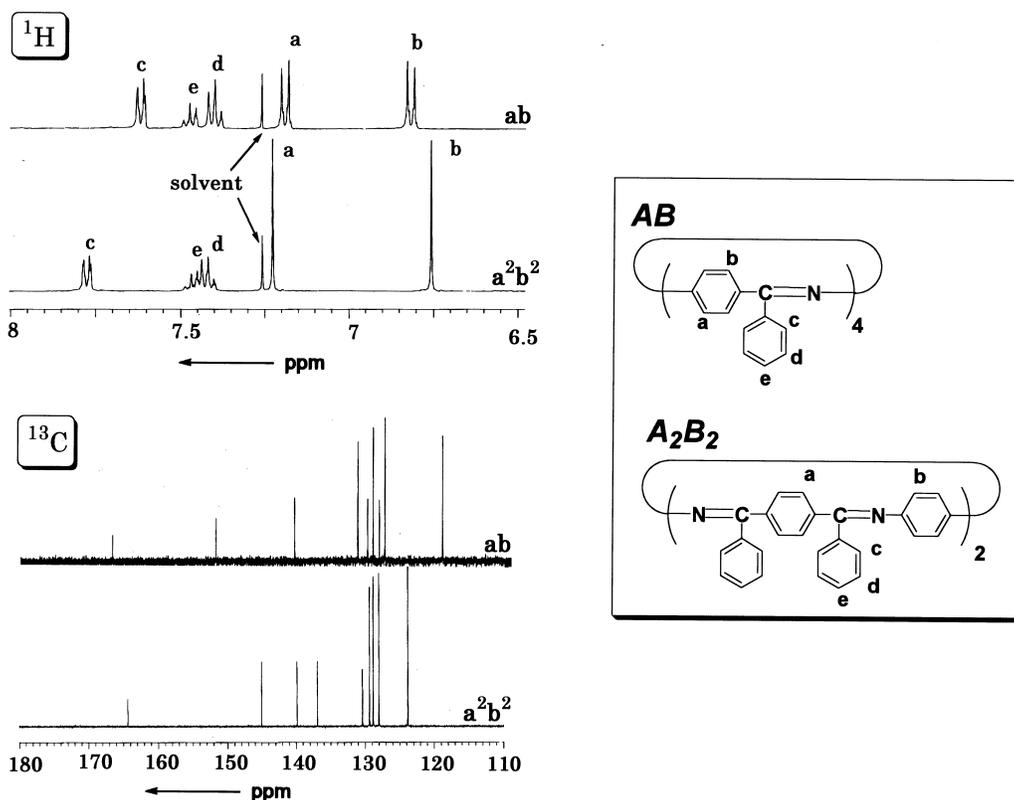


図 3.6: CPA4-ab と a_2b_2 の ^1H 、 ^{13}C NMR スペクトル

^1H NMR は、きわめて単純なスペクトルになった。外側の芳香環のシグナルの出方は、ケミカルシフトが異なるものの、ダブルット、トリプレットの出方は基本的に同じである (H; c, d, e)。ab と a_2b_2 で異なるのは、a と b のプロトンがシングレットがダブルットかの違いである。ab ではファン部分の芳香環は非対称で a と b が区別されるが、 a_2b_2 では、対称形のために区別されず、シングレットで観測される。 ^{13}C NMR では、どちらも 9 本のシグナルが観測されている。また、アゾメチン炭素のシグナルは両者とも 1 本であり、幾何異性は 1 種類である。この環状体が 4 量体であることと、 ^1H の結果と総合して考えると、この分子は C_4 対称であると考えられる。

3.3.3 CPA6-ab and a₂b₂

CPA6の¹H、¹³C NMRスペクトルを図. 3.7に示す。

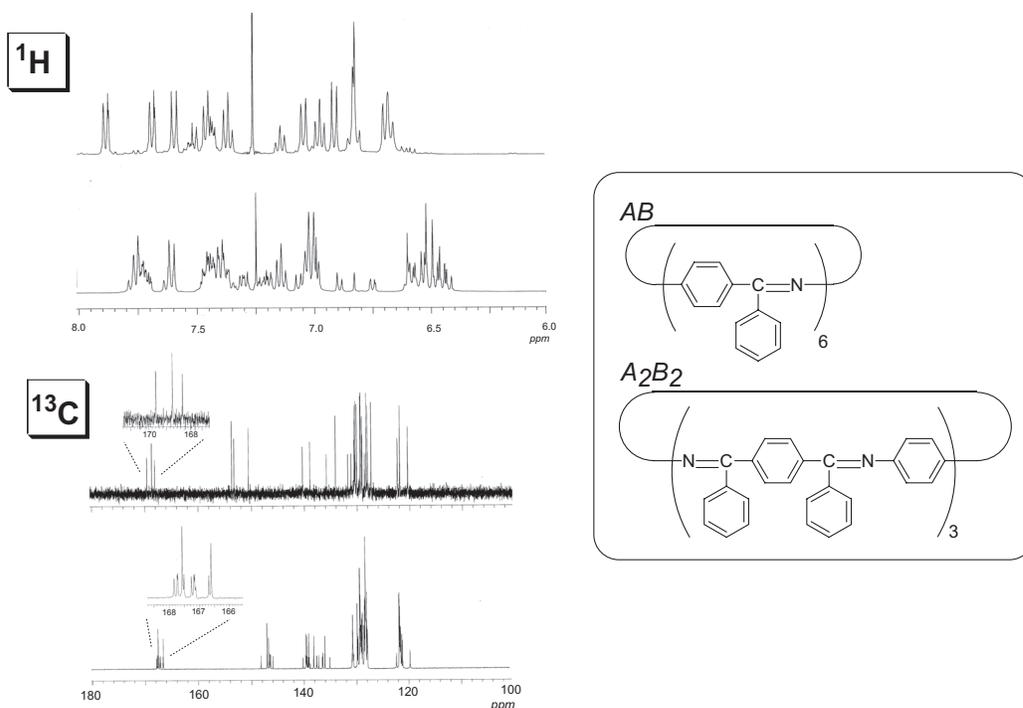


図 3.7: CPA6-ab と a₂b₂ の ¹H、¹³C NMR スペクトル

CPA6では、基本的な繰り返しの骨格は変化しないがスペクトルの形状はCPA4とは大きく異なる。これは、E/Zの幾何異性がもはや単一のものでなくなったことを示している。¹Hのスペクトルではabタイプではスペクトルの帰属を行うことはできたが、a₂b₂ではシグナルが複雑に分裂して帰属を行うことはできなかった。¹³C NMRではabタイプは3本のシグナルのみがアゾメチン炭素として観測された。これは、アゾメチン炭素が3種類存在することを示唆している。具体的な幾何異性についてはこのスペクトルだけでははっきりしないが、3本のシグナルのうち高磁場側の2本は近接していることから同じ幾何異性に属していると考えられる。さらに、E構造のアゾメチン炭素はZ構造のアゾメチン炭素に比べて低磁場側に出ることが予測されているので、Eが1種類、Zが2種類という構造が考えられるが、単一の幾何異性構造を持つ単一の化合物なのか、または、単一の幾何異性を持つ複数の化合物の混合物なのかどうかは、結晶構造解析から求める必要がある。a₂b₂の方は、アゾメチン炭素ピークは大きな2つのピークと、小さな12本のシグナルが現れた。環境の異なる多くのアゾメチン炭素が存在していることを示しているが、アゾメチンの幾何異性については結晶構造解析が必要である。

Section 3.4

X線結晶構造解析による環状フェニルアゾメチンの構造解析

環状フェニルアゾメチンの構造は、 ^1H 、 ^{13}C NMR スペクトルからだけでは確定できなかった。そこで、各環状物の単結晶を作成し、X線結晶構造解析から直接的にアゾメチンの幾何異性について検討した。

3.4.1 CPA3-ab の X 線結晶構造解析

CPA3-ab はトリフルオロ酢酸などの酸には溶解性を示すが、有機溶媒に対する溶解性がほとんどないので、当初結晶作成は困難と考えられてきた。ところが、極めて低濃度の CPA3-ab のクロロホルム溶液を、蒸気拡散法によって1ヶ月かけて徐々に溶媒を蒸発させたところ単結晶を得ることができた。解析結果を図. 3.8 に示す。

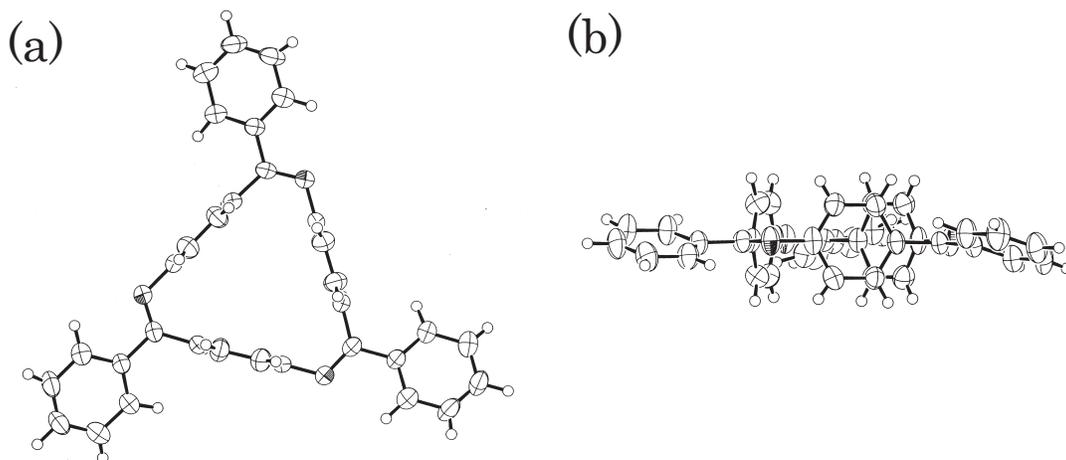


図 3.8: ORTEP drawing of CPA3-ab with 20 % ellipsoid. (a) top view, (b) side view. Crystal Data; crystal description, prism; Trigonal; Space group, P-32/c; Crystal color, yellow; $a=13.849$ (2), $b=13.849$ (2), $c=53.016$ (7), $U=8805(2)$ 3 $R=0.0536$, $wR=0.1921$.

X線結晶構造解析からは、中心の芳香環はお互いに垂直であり、典型的な金属レセプターである [2.2.2]paracyclophane に類似のキャビティー構造を有していることが判明した。また、アゾメチン炭素はすべて Z 構造であり、 C_3 対称を有していることが、直接証明された。環の内角はほぼ 120° であり、歪の少ない三角形をしている。

3.4.2 CPA4- a_2b_2 の X 線結晶構造解析

CPA4 については、 a_2b_2 型の環状体の結晶構造を得ることに成功した。結晶作成は溶媒拡散法で行った。環状物のクロロホルム溶液に、メタノール蒸気を拡散させて黄色の単結晶を得ることができた。X線結晶構造解析の結果を図. 3.9 示す。

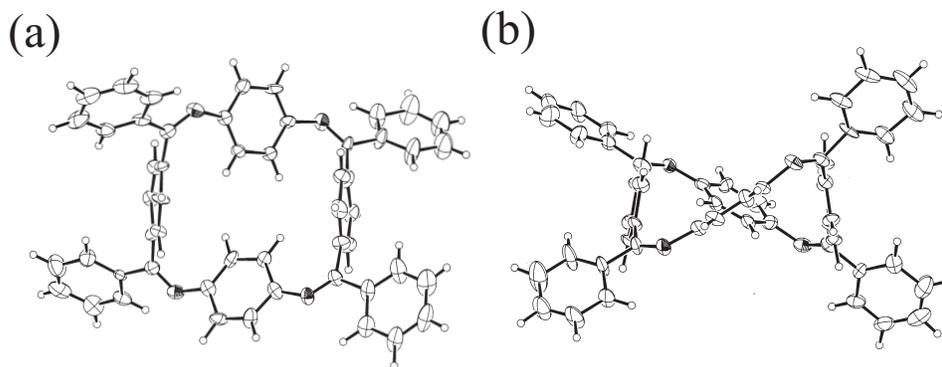


図 3.9: ORTEP drawing of CPA4-a₂b₂ with 50 % ellipsoid. (a) top view, (b) side view. Crystal Data; crystal description, prism; monoclinic; Space group, P 21/c ; Crystal color, yellow; a=11.667 (3), b=25.356 (6), c=15.355 (4), $\beta = 96.906(14)^\circ$, U=4509.4(19) Å³ R=0.0635, wR=0.1721. Z=4, GOF=1.046

CPA4-a₂b₂ の環構造は、大きなねじれを伴っている。アゾメチンの幾何異性は4つとも Z 型構造である。このように、X 線結晶構造解析から直接アゾメチンの幾何異性を決定することができた。

3.4.3 CPA4-ab の X 線結晶構造解析

CPA4ab 型の環状体についても結晶構造を得ることに成功した。結晶作成は溶媒拡散法で行った。環状物の THF 溶液に、メタノール蒸気を拡散させて黄色の単結晶を得ることができた。X 線結晶構造解析の結果を図. 3.10 示す。

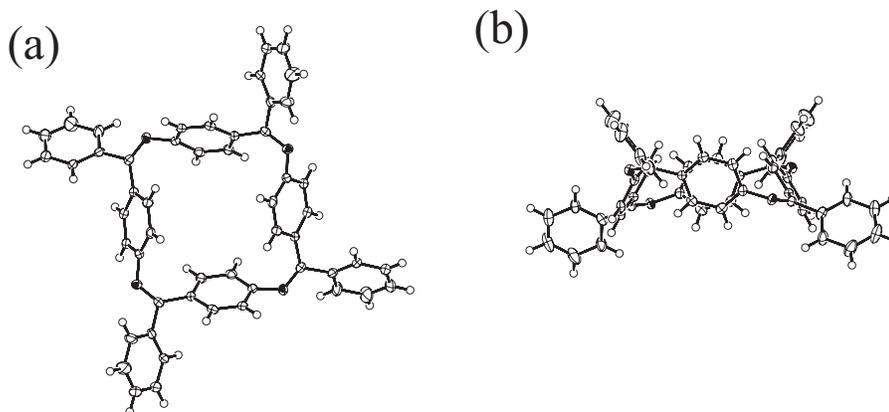


図 3.10: ORTEP drawing of CPA4-ab with 50 % ellipsoid. (a) top view, (b) side view. Crystal Data; crystal description, prism; monoclinic; Space group, I-4; Crystal color, yellow; a=29.58 (3), b=29.58 (3), U=4686(7) Å³ R=0.0409 wR=0.0997. Z=4, GOF=1.037

3.4.4 CPA5-ab の X 線結晶構造解析

CPA5ab 型の環状体についても結晶構造を得ることに成功した。結晶作成は溶媒拡散法で行った。環状物の THF 溶液に、メタノール蒸気を拡散させて黄色の単結晶を得ることができた。X 線結晶構造解析の結果を図. 3.11 示す。

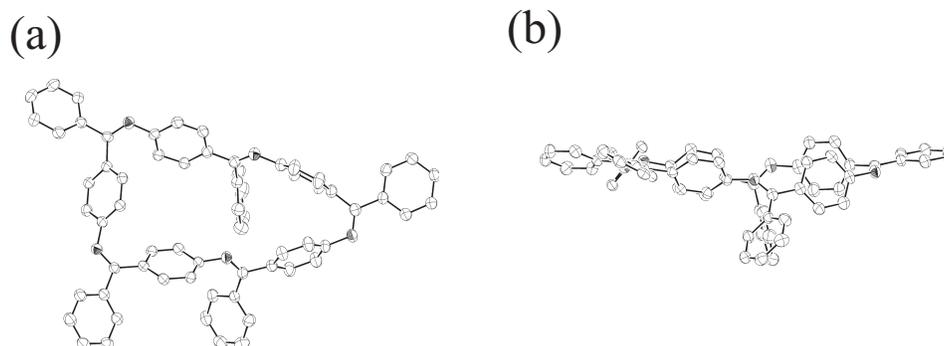


図 3.11: ORTEP drawing of CPA5-ab with 50 % ellipsoid. (a) top view, (b) side view. Crystal Data; crystal description, prism; triclinic; Space group, P-1; Crystal color, yellow; $a=10.0740$ (9), $b=14.7724$ (13), $c=18.5673$ (19), $\alpha=79.038(5)^\circ$, $\beta=79.412(6)^\circ$, $\gamma=85.495(6)^\circ$, $U=2663.8(14)$ Å³ $R=0.0672$, $wR=0.1899$. $Z=2$, $GOF=0.977$

3.4.5 CPA6-a₂b₂ の X 線結晶構造解析

CPA6 についても、a₂b₂ 型の環状体の結晶構造を得ることに成功した。結晶作成は溶媒拡散法で行った。環状物の THF 溶液に、メタノール蒸気を拡散させて黄色の単結晶を得ることができた。X 線結晶構造解析の結果を図 3.12 示す。

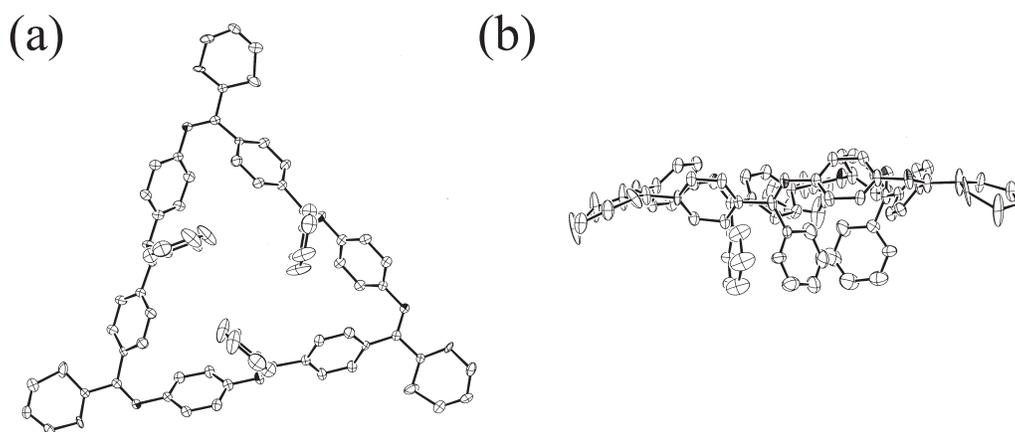


図 3.12: ORTEP drawing of CPA6-a₂b₂ with 20 % ellipsoid. (a) top view, (b) side view. Crystal Data; crystal description, prism; trigonal; Space group, P-3c1; Crystal color, yellow; $a=21.090(3)$ Å, $b=21.090(3)$ Å, $c=15.77(1)$ Å, $U=6075.4(44)$ Å³ $R=0.087$, $wR=0.201$, $Z=4$, $D_{calc}=1.176$ g / cm⁻³, $\mu=0.069$ cm⁻¹, crystal size 0.8x0.3x0.3 mm, 4674 reflections measured, $S=1.57$.

CPA6-a₂b₂ は三角形を基調とし、アゾメチン炭素の幾何異性はその頂点部分が Z 構造、辺に E 構造が挟まった形をしていることが判明した。¹³C NMR ではアゾメチン炭素のシグナルは大きな 2 つのシグナルと、12 本の小さなシグナルとして観測されていた。そこで、得られた結晶の ¹NMR スペクトルを測定したところ、結晶化前と変化がなかった。このことから、大きな 2 本のピークは結晶構造で得られた分子に帰属され、小さな複数のピークはアゾメチン炭素が室温下、溶液状態で異性化を起こし、異性体の平衡混合物として存在しているために、¹³C NMR において、観測されたと考えられる。

3.4.6 CPA6-ab-^tBuのX線結晶構造解析

CPA6ab型の環状体については良好な単結晶を得ることができなかった。そこで、パラ位を^tBu基で置換したモノマーから環状体を合成し結晶を作成したところ良好な6量体の単結晶を得ることができた。合成スキームをScheme. 3.13に示す。

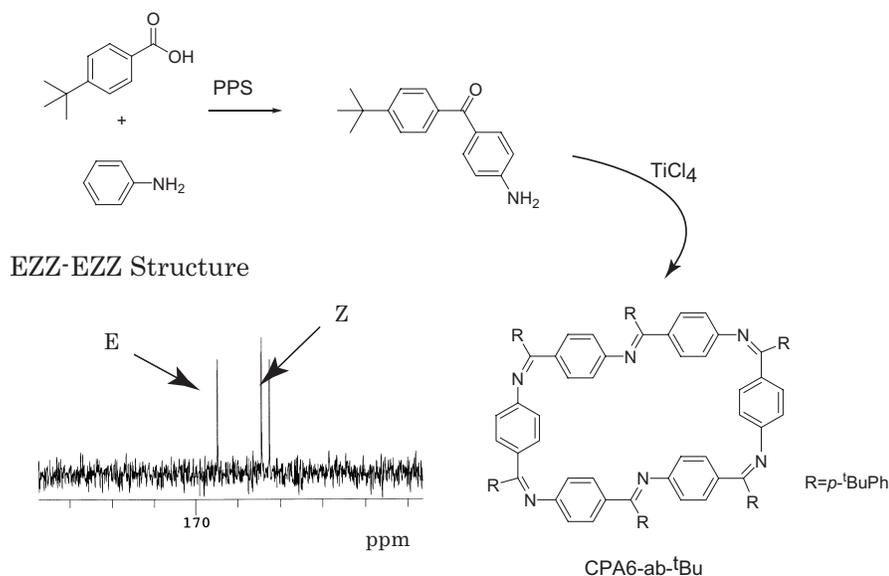


図 3.13: ^tBu 置換 CPA6ab の合成と ¹³CNMR(イミン炭素部分)

【^tBu 置換 AB モノマーの合成】 4-tert-Bu-benzoic acid (8.02g, 45.0 mmol) とポリリン酸 (107g) を 500mL の三口フラスコに導入し、窒素置換、シリンジで Aniline (12.6g, 135 mmol) を加える。200 で 30 分加熱した後、冷却後に水 100mL を加えて 1 時間リフラックスさせる。冷却後に沈殿をろ過し固体を乾燥させる。乾燥させた固体をクロロホルム 1L に溶解させ系が中和されるまでトリエチルアミンを加える。濃縮後、カラムクロマトグラフィーで単離精製する。展開溶液；酢酸エチル：ヘキサン = 1：2 において $R_f=0.35$ (最も下の成分) の成分が目的物である。

4-Amino-4'-tert-butyl-benzophenone: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS) 7.73 (d, 2H, J=8.4 Hz), 7.67 (d, 2H, J= 8.0Hz), 7.47 (d, 2H, J=8.4Hz), 6.67 (d, 2H, J=8.0 Hz), 4.14 (s(Br), 2H), 1.36 (s, 9H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, TMS) 194.92, 154.89, 150.64, 135.90, 132.75, 129.49, 127.64, 124.93, 113.54, 35.03, 31.23.

【CPAn-ab-^tbu の合成】 4-Amino-4'-tert-butyl-benzophenone (2.00 g, 7.89 mmol) and DABCO (2.66 g, 23.7 mmol) were dissolved in chlorobenzene (260 mL). Titanitum(IV) tetrachloride (1.12 g, 5.92 mmol) was added in a dropwise manner. The dropping funnel was rinsed with chlorobenzene (5 mL). TLe reaction mixture was heated in an oil bath at 125 for 4 h. After cooling, TiCl₄ (749 mg, 3.95 mmol) and DABCO (1.77 g, 15.8 mmol) were further added in the reaction mixture. Disappearance of the monomers was confirmed on TLC, and the precipitate was removed by filtration. The filtrate was concentrated; CPAn-ab-^tBu (n = 3, 4, 5, and 6) were isolated in 1244, 164.5, 49.6, and 144.5 mg (67, 9, 3, and 8 % yields), respectively, by gel permeation chromatography.

CPA6-ab-^tBu: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS) 7.83 (d, 4H, J=8.0 Hz), 7.62 (d, 8H, J= 8.4Hz), 7.48 (d, 4H, J=8.4 Hz), 7.37 (d, 4H, J=8.8 Hz), 7.05 (d, 4H, J=8.0 Hz), 6.96 (d, 4H, J=8.4 Hz), 6.87 (d, 4H, J=8.8 Hz), 6.80 (s, 8H), 1.37 (s, 16H), 1.32 (s, 24H), 1.23 (s, 16H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, TMS) 169.49, 168.44, 168.25, 154.63, 153.94, 153.93, 153.56, 151.65, 137.61, 131.80, 130.64, 130.25, 130.00, 129.26, 129.22, 128.75, 125.25, 124.95, 124.03, 121.65, 120.41, 35.01, 34.89, 34.61, 31.27; TOF-MS 1413.60 [M+2]⁺. Anal. Calcd for C₁₀₂H₁₀₂N₆: C, 86.77, H, 7.28; N, 5.92. Found: C, 86.57; H, 7.30; N, 5.84.

CPA3-ab: TOF-MS 705.75 [M]⁺. Anal. Calcd for C₅₁H₅₁N₃: C, 86.77, H, 7.28; N, 5.92. Found: C, 86.30; H, 7.44; N, 5.80.

CPA4-ab: TOF-MS 942.04[M+1]⁺. Anal. Calcd for C₆₈H₆₈N₄: C, 86.77, H, 7.28; N, 5.92. Found: C, 86.71; H, 7.31; N, 5.92.

CPA5-ab: TOF-MS 1176.62 [M]⁺. Anal. Calcd for C₈₅H₈₅N₅: C, 86.77, H, 7.28; N, 5.92. Found: C, 86.35; H, 7.34; N, 5.82.

【結晶解析】 結晶作成は溶媒拡散法で行った。環状物の THF 溶液に、メタノール蒸気を拡散させて黄色の単結晶を得ることができた。X線結晶構造解析の結果を図. 3.14 示す。

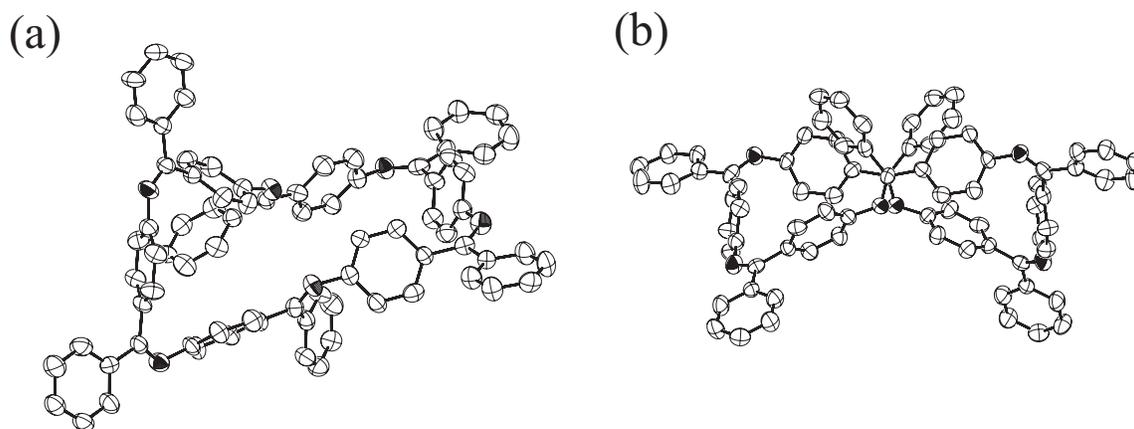


図 3.14: ORTEP drawing of CPA6-ab-tBu with 50 % ellipsoid. (a) top view, (b) side view. Crystal Data; crystal description, platelet; orthorhombic; Space group, Pcca; Crystal color, yellow; a=41.831 (6), b=9.954 (13), c=24.48 (2), U=10195(16) ³ R=0.0697, wR=0.1867, Z=4, GOF=1.004.

3.4.7 CPA7-ab の X線結晶構造解析

CPA5ab 型の環状体についても結晶構造を得ることに成功した。結晶作成は溶媒拡散法で行った。環状物の THF 溶液に、メタノール蒸気を拡散させて黄色の単結晶を得ることができた。X線結晶構造解析の結果を図. 3.15 示す。

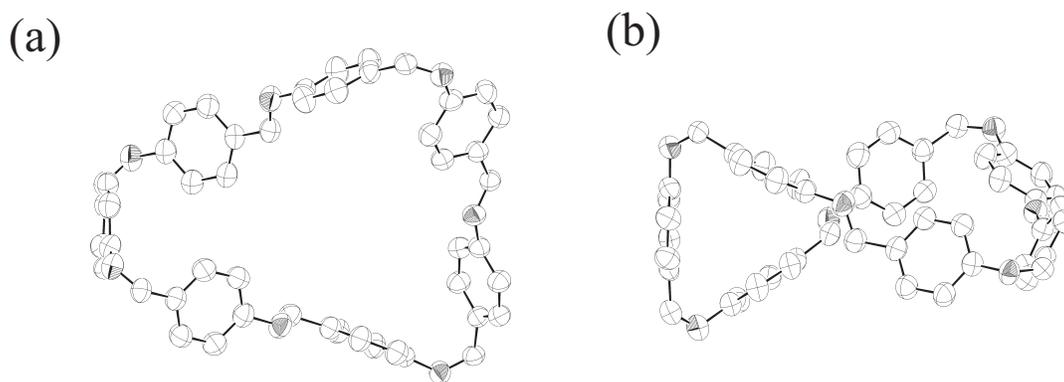


図 3.15: ORTEP drawing of CPA7-ab with 50 % ellipsoid. (a) top view, (b) side view. Crystal Data; crystal description, prism; monoclinic; Space group, P 21/a ; Crystal color, yellow; a=18.1883(7) , b=27.5837(11) , c=118.2570(7) , β =117.772(2) °, U=8104.4(5) ³, R=0.0759, wR=0.2178, Z=4, GOF=0.871. The side benzene rings are omitted for a clarity.

3.4.8 CPA8-a₂b₂のX線結晶構造解析

CPA8についても、a²b²型の環状体の結晶構造を得ることに成功した。結晶作成は溶媒拡散法で行った。環状物のTHF溶液に、メタノール蒸気を拡散させて黄色の単結晶を得ることができた。X線結晶構造解析の結果を図. 3.16示す。

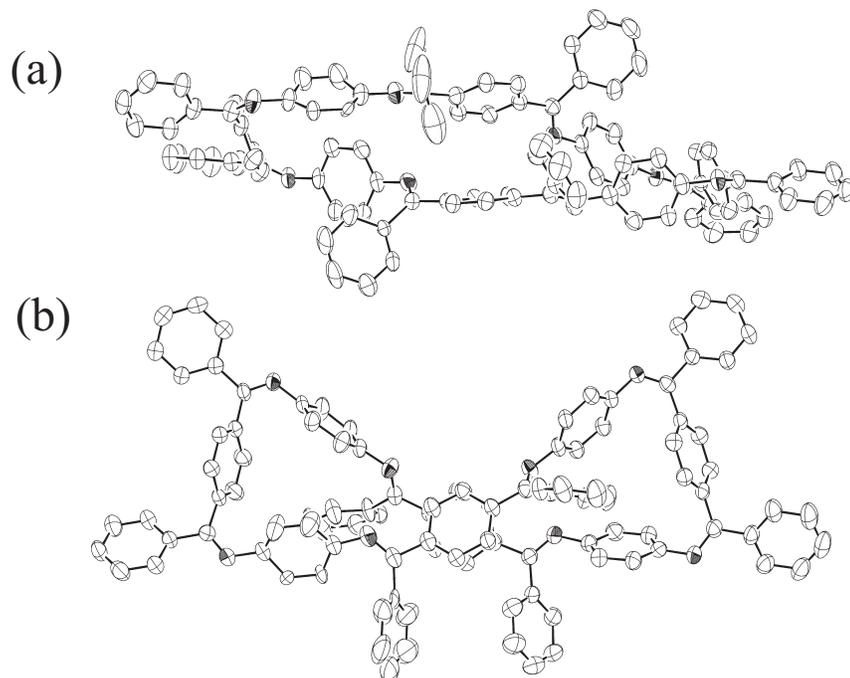


図 3.16: ORTEP drawing of CPA6-ab with 50 % ellipsoid. (a) top view, (b) side view. Crystal Data; crystal description, prism; monoclinic; Space group, P21/c; Crystal color, yellow; a=23.375(21) Å, b=13.3941(97) Å, c=30.271(33) Å, β=107.535(41)°, U=9037.07(15) Å³ R=0.0818, wR=0.2699, Z=4, GOF=0.941.

3.4.9 CPA8-abのX線結晶構造解析

CPA8のab型の環状体の結晶構造を得ることに成功した。結晶作成は溶媒拡散法で行った。環状物のTHF溶液に、メタノール蒸気を拡散させて黄色の単結晶を得ることができた。X線結晶構造解析の結果を図. 3.17示す。

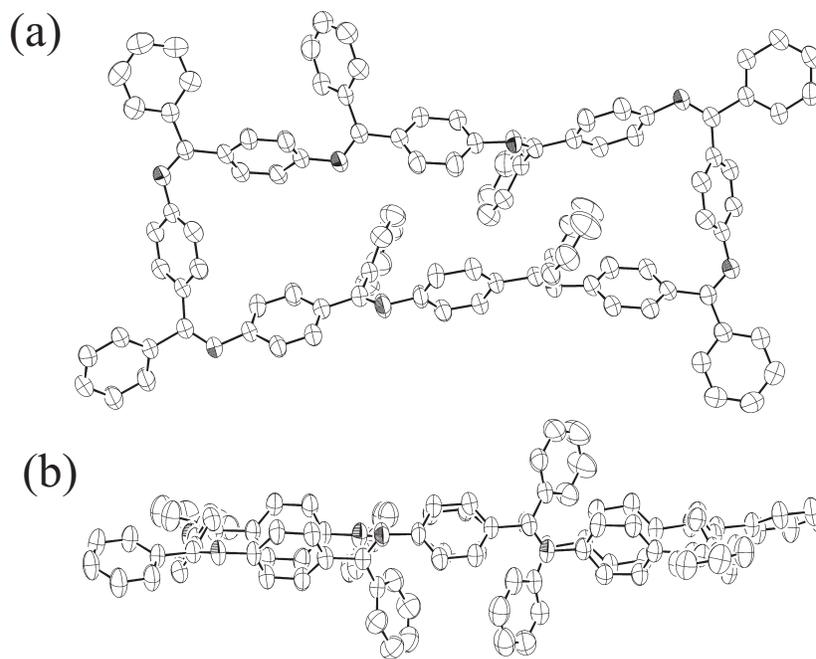


図 3.17: ORTEP drawing of CPA8-ab with 50 % ellipsoid. (a) top view, (b) side view. Crystal Data; crystal description, prism; triclinic; Space group, P-1; Crystal color, yellow; $a=116.598$, $b=17.369$, $c=20.676$, $\alpha=85.275^\circ$, $\beta=66.588^\circ$, $\gamma=80.395^\circ$ $U=5392.43$ $R=0.0924$, $wR=0.3681$, $Z=1$, $GOF=1.120$.

3.4.10 CPA 構造解析のまとめ

ここまで行ってきた ^1H 、 ^{13}C NMR と X 線結晶構造解析から、環状フェニルアゾメチンのアゾメチン炭素の幾何異性についてまとめたのが、図. 3.18 である。

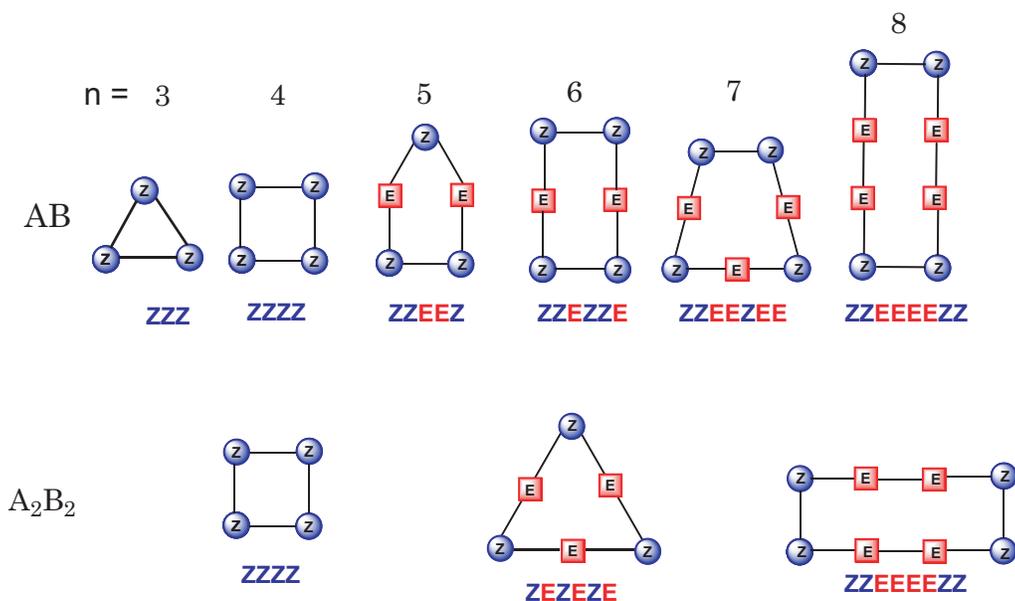


図 3.18: 環状フェニルアゾメチンの分子構造

CPA3-ab は三角形で All Z isomer、CPA4 は両タイプとも四角形を基本として All Z isomer、CPA6-ab は長方

形を基本として EZZEZZ の幾何異性、CPA6-a₂b₂ は三角形を基本として EZEZEZ の構造であるが、室温下溶液状態では、図. 3.18 に示すような、平衡状態が存在 E / Z の異性化が起きている。

Section 3.5

分子集積状態の解析

近年のナノテクノロジーサイエンスの発達に伴って、集積状態が精密に制御された高分子有機材料の創製が強く望まれています。従来の直鎖状高分子は、スパゲッティ - のような形態で単一分子を精密に扱うことは困難であります。幾何学的に見れば、一次元の糸状よりは三角形や円などの 2 次元環状構造、三次元の球といった閉じたトポロジーが有効であることは容易に推測される。また、環状構造など閉じたトポロジーには分子認識能を期待することができる。ここまで、新しいトポロジカル構造を有する高分子として、環状フェニルアゾメチン CPA の合成と構造解析を行ってきたが、分子のトポロジーが分子充填構造^[50-54] に反映されているのかについて X 線結晶構造解析の結果から考察する。

3.5.1 CPA3-ab の充填構造

CPA3-ab の充填構造を図. 3.19 に示す。

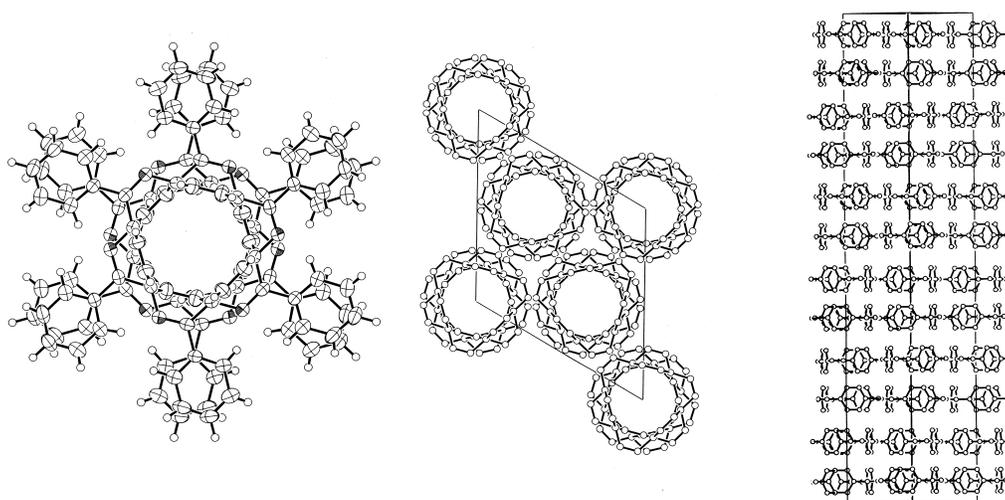


図 3.19: CPA3-ab の Packing 構造

CPA3-ab の単位格子は c 軸方向が 53 にも及んでおり、この距離に 4 分子カラム状に整列している (c)。また、この c 軸方向から見たところ、CPA3-ab はちょうど三角形が 60° ずれて 4 分子整列している。この分子充填の駆動力を考えると、CH- 相互作用であることがパッキング構造から理解できる。

3.5.2 CPA6-a₂b₂ の充填構造

CPA6-a₂b₂ の充填構造を図. 3.20 に示す。

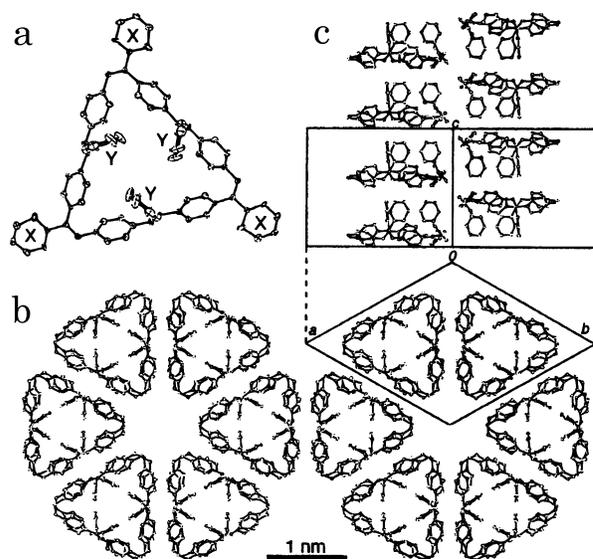


図 3.20: ORTEP drawing of (a) CPA6-a₂b₂ with 20 and the packing structure; (b) top and (c) side view (the phenyl rings shown as "X" in this Figure are omitted for easy understanding of the packing of the packing structure).

A₂B₂型6量体の結晶は、AB三量体と同じく3方晶系でありこちらも高い対称性をもって、分子充填している。充填の様子は、この分子の基本形である三角形を敷き詰めた状態になっている。このように、A₂B₂型6量体は三角形という分子の形を基本として、結晶状態において空間を隙間なく埋めるように精密充填することが明らかとなった。分子の基本的なトポロジーが直接的に分子充填構造に反映される例として興味深いと言えまる。また、図. 3.20では側鎖の方向環を省略して書いてあるがこの分子充填の駆動力を考えると側鎖の芳香環同士のπ-π相互作用であることが、ORTEPから観察できる。このように、分子の基本的なトポロジーが結晶中ではあるがその分子充填構造に反映されることは、分子の規則的な集積、配列を達成するための重要な知見であるといえる。

3.5.3 銀イオンによる高分子金属錯体化

環状フェニルアゾメチンに対して銀イオンがどのように錯形成するのか銀錯体の結晶^[55]を作成し、X線結晶構造解析から直接の証拠を示す。銀錯体はCPA4-a₂b₂をbenzene:acetonitrile = 3:1の溶液に溶媒拡散法にてbenzeneを拡散させ約1ヶ月で結晶を得た。銀錯体のX線結晶解析の結果を図. 3.21に示す。

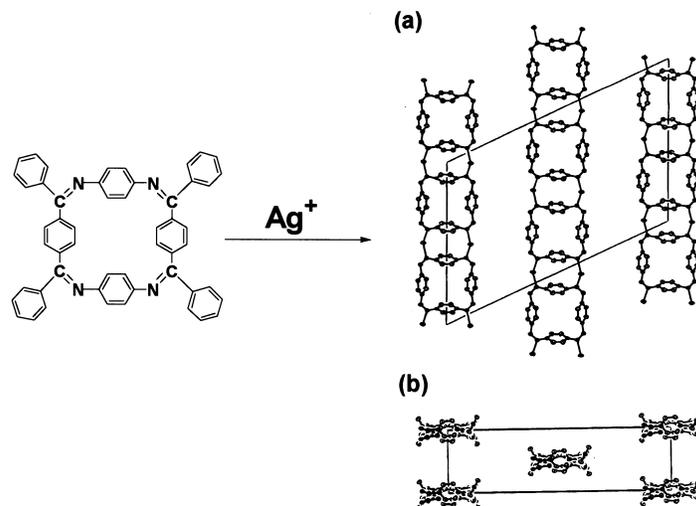


図 3.21: ORTEP drawing of CPA4- a_2b_2 -Ag complex with 20 and the packing structure; (a) top view and (b) side view (the phenyl rings of outside are omitted for easy understanding of packing structure). monoclinic, space group C 2/c, $a=34.06$ (1), $b=9.213$ (2), $c=23.043$ (6), $U=6507(2)$ (3), $Z=4$, $R=0.0253$, $wR=0.0680$.

結晶解析の結果、銀イオンは2つのイミンに配位しており、環状分子を架橋している。CPA4- a_2b_2 のイミンは Z 型で窒素の孤立電子対は外側を向いている。CPA4- a_2b_2 のみの場合では、平面性に向け、大きな歪をとめない方向性をもった分子の配列は観測されなかった。ところが、銀イオンを入れることである方向性をもって環状分子を配列できることを、今回の X 線結晶解析で直接示すことができた。

Section 3.6

環状フェニルアゾメチンの電気化学特性

3.6.1 サイクリックボルタンメトリー

サイクリックボルタンメトリー (Cyclic Voltammetry, CV) は多くの電気化学測定法の中で、電極表面あるいは電極表面近傍でどのような反応が起こっているかを最も直感的に把握できる方法の一つである。従って CV は電気化学的に活性化化学種の電極反応の”初期診断法”として有用であり、他の電気化学法と合わせて用いられている^[56]。

三電極方式による電流-電位曲線測定の最も一般的な概略図、及び測定セルをそれぞれ図. 3.22 に示す。

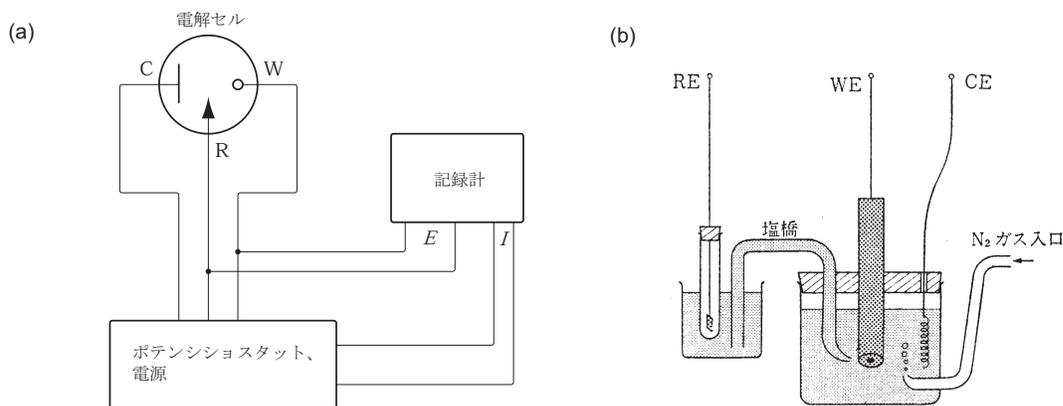


図 3.22: (a) CV 測定装置. (b) CV セル

以下、静止溶液中において静止電極を用いた、可逆かつ単純な電極反応 (3.1 式) に CV を適用した場合について考える。

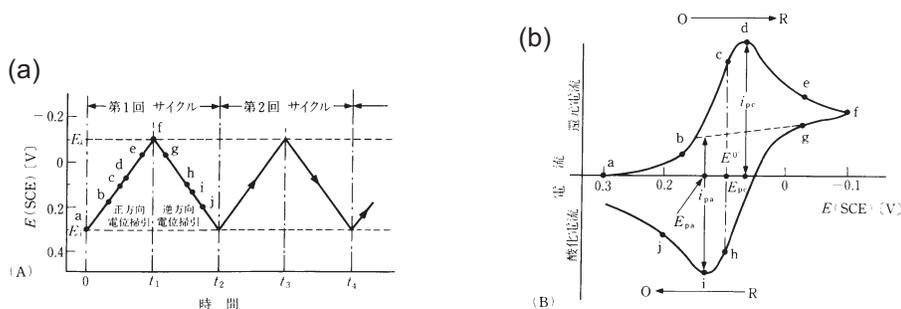


図 3.23: (a) CV における電位掃引. (b) (a) に対して得られる波形.

ここでは、Ox のみが溶液中に存在しているとする。図. 3.23(a) は参照電極に対して作用電極へ印加される電位波形をしめす。初期電位 E_i (ここでは $0.3\text{V} / \text{vs. SCE}$) を、通常ファラデー電流が流れない電位に設定し、時間に比例した電位の掃引を行い、ある電位 (反転電位 E_λ 、ここでは -0.1V) で電位掃引方向を反転し、順方向と電位掃引速度 (通常は $10^{-3} \sim 10^{-4}\text{V/s}$) で電位を掃引し E_i に戻る。これが単掃引法である。引き続き同様の電位掃引を繰り返す方法が多重掃引法である。 E_i と E_λ は、その電位範囲に調べようとしているレドックス種の酸化還元応

答が観察されるように設定される。

図. 3.23(a) のような三角波の電位掃引に対して得られる電流-電位曲線がサイクリックボルタモグラム (Cyclic Voltamogram、図. 3.23(b)) である。このようなサイクリックボルタモグラムは、電解液中の電極表面近傍での Ox と Red の濃度変化を調べるにより理解される (図. 3.24)。

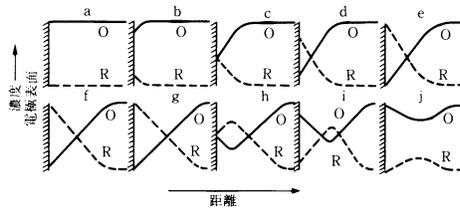


図 3.24: 図. 3.23(b) の各点における Ox と Red の電極表面での濃度プロフィール

Ox/Red 系が可逆な系であるとする、電極表面での Ox と Red の濃度比は次の Nernst 式によって表される。

$$E = E^{0'} - \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln \left(\frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]} \right) \quad (3.2)$$

ここで $E^{0'}$ は Ox/Red レドックス対の式量酸化還元電位である。点 a の電位 E_a は $E^{0'}$ に比べて十分に正であり、Ox が支配的に存在し、事実上電流は流れない。この点での Ox と Red の電極表面での濃度は、事実上溶液のバルク中のそれとおなじである。電位を負に掃引すると $\text{Ox} + ne \rightarrow \text{Red}$ の還元反応が起こり、電極表面での Ox の濃度が減少する。この時、電極表面での Ox の濃度が事実上減少するまで還元電流は急激に増加し、還元ピーク電流に達する (a→c→d)。点 c では、 $[\text{Red}]/[\text{Ox}] = 1$ つまり $E = E^{0'}$ である。点 e、f 及び g は $E^{0'}$ より十分に負の電位であり、Ox の電極表面での濃度は事実上ほとんどゼロである。このときの還元電流は Ox の電極表面上への拡散によって支配される電流となっている。従って、電位及び、電位掃引の速度に無関係に電流は流れ、例えば、点 e で電位掃引を止めたときに得られる電流の時間変化は電位掃引下でのそれと同じである。このときの電流は $t^{-1/2}$ に比例する。すなわち、e→f の電流の減少は拡散層の成長により、溶液沖合から電極表面への濃度勾配が緩やかになり、活性種の電極への供給スピードが遅くなることによる。点 f で電位掃引速度を反転し、正電位方向に掃引した場合 (f→g→h→i→j) にも同様のことがいえる。

3.6.2 Nernst 式

共役系高分子であり、優れた電気化学特性を有する polyaniline の redox 応答性、特に外部の pH との相関性については、1984 年に Tamura らが報告し、MacDiarmid らがそれに理論的解釈を加えた^[57]。図. 3.25(a) のような polyaniline のサイクリックボルタモグラム上の redox 電位は 1 段目、2 段目ともに外部の pH が大きくなるにつれて負の方向へとシフトする (図. 3.25(b)、3.26)。

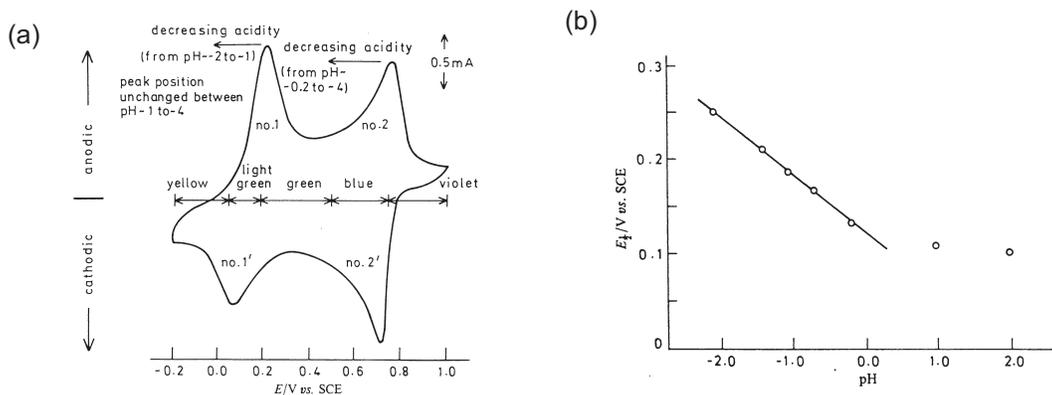


図 3.25: (a) ポリアニリンの CV. (b) ポリアニリン第 1 ピークの pH 応答性 ($-58\text{mV}/\text{pH}$).

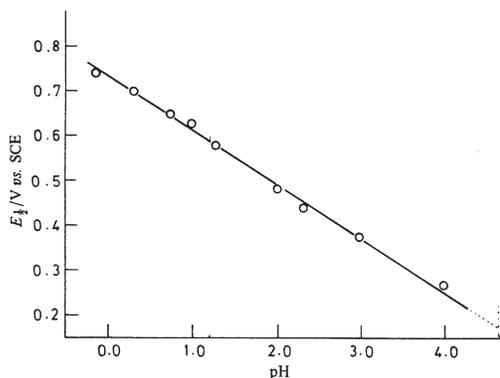


図 3.26: ポリアニリン第 2 ピークの pH 応答性 (-120mV/pH)

これは酸化還元反応に電子以外にプロトンが関与している場合に見られる挙動である。図. 3.25(b)、3.26 の傾きを Nernst 式を用いて解析することにより酸化還元反応に関与する電子とプロトンの比 h/n が算出可能である。次に Nernst 式を用いた解析法について説明する。



式 (3.3) のような酸化還元反応において Nernst 式は式 (3.4) のようになる。

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{a}_{\text{red}}]}{[\text{a}_{\text{ox}} \times (\text{a}_{\text{H}^+})^h]} \quad (3.4)$$

低濃度において活量は濃度に置き換えられることにより

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \frac{h}{n} \ln[\text{H}^+] - \frac{RT}{F} \frac{1}{n} \ln \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]} \quad (3.5)$$

$$= E^0 + 0.0592 \left(\frac{h}{n} \right) \log[\text{H}^+] - 0.0592 \left(\frac{1}{n} \right) \log \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]} \quad (\text{at } 25^\circ\text{C})$$

$$= E^0 - 0.0592 \left(\frac{h}{n} \right) \times \text{pH} - 0.0592 \left(\frac{1}{n} \right) \log \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]} \quad (3.6)$$

酸化還元電位においては、 $[\text{Red}] = [\text{Ox}]$ であるので、

$$E = E^0 - 0.0592 \left(\frac{h}{n} \right) \times \text{pH} \quad (3.7)$$

となり、酸化還元電位 E は pH に対し直線関係を示し、その傾きより反応に関与するプロトン/電子比 h/n が算出可能であり、その理論値はプロトン/電子比が 1:1 のときには -59mV/pH 、2:1 のときには -118mV/pH である。

3.6.3 CPA4-a₂b₂ の電気化学特性

アゾメチン化合物は従来全くレドックス不活性な化合物と考えられてきたが合成した環状物のうち、A₂B₂ タイプは酸をドーピングすることで可逆な酸化還元特性を発現することをつきとめた。

CPA4-a₂b₂ の電気化学特性を調べるために Cyclic Voltammetry (CV) 測定を行った。条件は以下の通りである。

【CV 測定】

溶媒:	acetonitrile	基質:	CPA4-a ² b ² 1mM
酸:	トリフルオロ酢酸 (TFA) 4mM		
支持塩:	0.2M TBABF ₄		
作用極:	φ3.0mm GC 電極	参照極:	Ag / Ag ⁺
対極:	Pt coil	掃引速度:	100mV/sec

測定結果を図. 3.27(a) に示す。CV 測定では 2 段の可逆な酸化還元波が観測され、A₂B₂ 型環状フェニルアゾメチンが優れたレドックス特性を有していることが明らかとなった。ところで、酸である TFA の濃度を変えると、酸化還元ピークのシフトが見られたことから、Nernst プロットよりこのレドックスに関与しているプロトンと電子数を求めることにした。

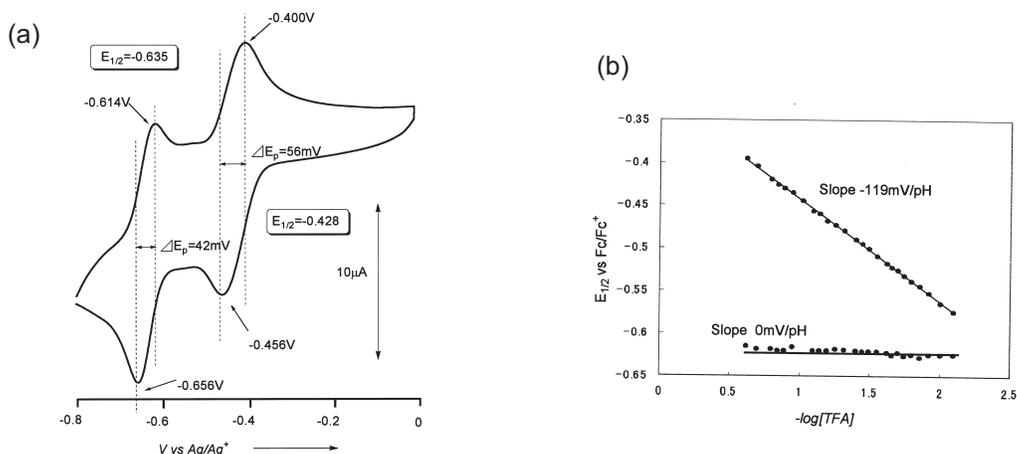


図 3.27: (a) CPA4-a²b² の CV 波形. (b) CPA4-a₂b₂ の Nernst Plots.

【Nernst Plot】 TFA の量を、イミンに対する当量で 1 ~ 30 当量変化させて、その時の酸化還元電位を調べた。その結果を図. 3.27(b) に示す。酸化還元電位のシフトが見られたのは、高電位側のレドックス波で、2 段目の低電位側のレドックス波はシフトしなかった。よって、還元過程では、1 段目の還元はプロトン : 電子 = 2 : 1、2 段目は電子のみの還元過程であることが判明した。

【分光電気化学測定法】 電極と溶液との海面や電極表面の状態、そこで起こる電気化学的現象を、現象が起こっているその場で、かつまたその時間内で測定することは、表面や海面を理解する上で重要である。電気化学系と、分光学的な分析法などを併用した系を構成すれば、電極電位を変えることで化合物の酸化状態を任意に変化させた状態で、同時に電極表面や電極近傍の溶液の分光測定を行うことができる。分光電気化学法を用いることで、電極反応に参与する反応物、生成物または中間体などのスペクトルや redox 電位の測定、中間体や生成物の化学反応などを調べることができる。分光学的分析としては、透過光や反射光の UV-vis スペクトルやレーザーラマン散乱光・蛍光・ESR や NMR など様々な方法あり、それぞれの測定に適したセル (図. 3.28) を用いることで測定できる。

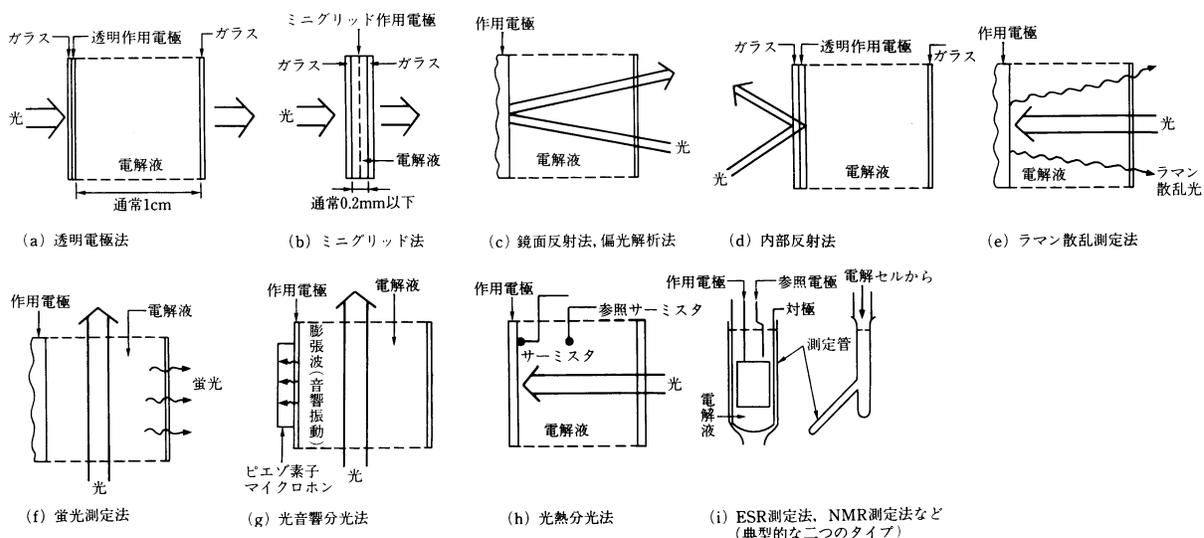


図 3.28: 分光電気化学セル

【分光電気化学測定セルの構造】

電解同時 UV-vis 測定は電解をしながら UV-vis 測定を行うので電解中に発生する化学種の同定に役立つ。電解同時 UV-vis 測定に用いる装置は市販品も知られている¹⁾。今回は特注の石英セル (図. 3.29) を用いて測定を行った。

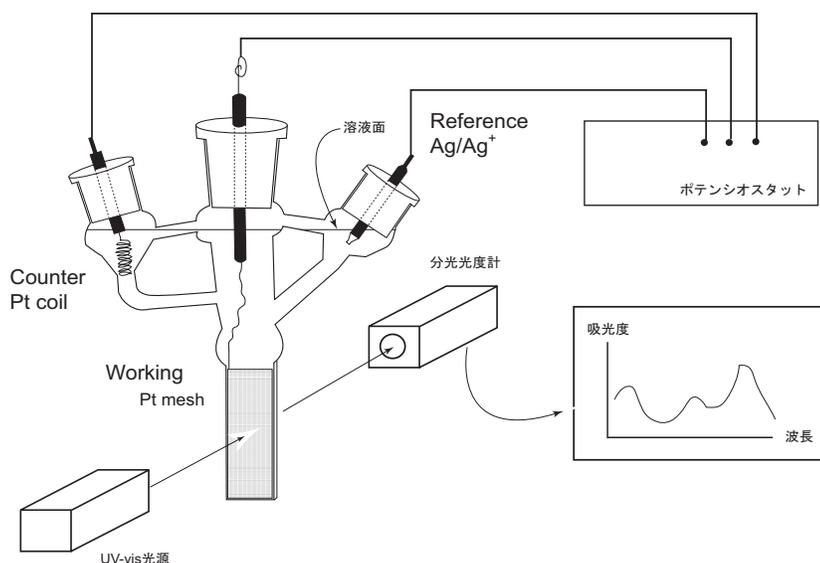


図 3.29: 特注分光電気化学セルの構造と周辺機器

UV-vis 測定は基本的に通常の測定装置を用い、いつも石英セルを差し込んでいるホルダー部分にこの特注のセルを差し、通常測定することで吸収スペクトルを得る。特注セルは作用極部分に白金のメッシュ電極を用いて光が通るようにする。メッシュが差し込まれている部分は 1mm の光路長である。電解の方法は、通常の CV 測定と同様に配線し所定の電位を印加して測定を始める。バブリングが必要な時は、メッシュ電極を抜いて先の尖っていないシリンジ針を差し込んで脱気する。以降、電解同時 UV-vis 測定はこのセルを用いて行った。

【環状フェニルアゾメチンの分光電気化学特性】 CPA4-a₂b₂ の分光電気化学測定を行った。条件は以下に示す通りである。

溶媒:	acetonitrile	基質:	CPA4-a ² b ² 0.2mM
酸:	トリフルオロ酢酸 (TFA) 1mM		
支持塩:	0.2M TBABF ₄		
作用極:	白金メッシュ電極	参照極:	Ag / Ag ⁺
対極:	Pt coil	光路長:	1mm
掃引電位:	0 から -0.8V		
掃引電位ステップ:	-50mV / 10min		

測定は、光路長が 1mm の石英セルを用い光路に白金メッシュ電極を挿入して電圧を加えながら UV-vis 測定を行った。その測定結果を図. 3.30 に示す。

電解同時 UV-vis スペクトル測定では、まず電位を負側に掃引すると開始のスペクトルの吸光度が等吸収点をもって減少した。-0.5V まで掃引すると等吸収点を持った変化が止まり、かわりにそれよりも長波長側で新しい吸収が現れた。この長波長側での吸収は、アゾメチンよりも長波長側であるので共役長のより長いキノイド構造に帰属できると考えられる。

3.6.4 環状フェニルアゾメチン CPA4-a₂b₂ の酸化還元機構

以上の電気化学測定と分光電気化学測定の結果から CPA4-a₂b₂ の酸化還元機構を図. 3.30 のように推定した。

¹⁾BAS 株式会社 (<http://www.bas.co.jp>)

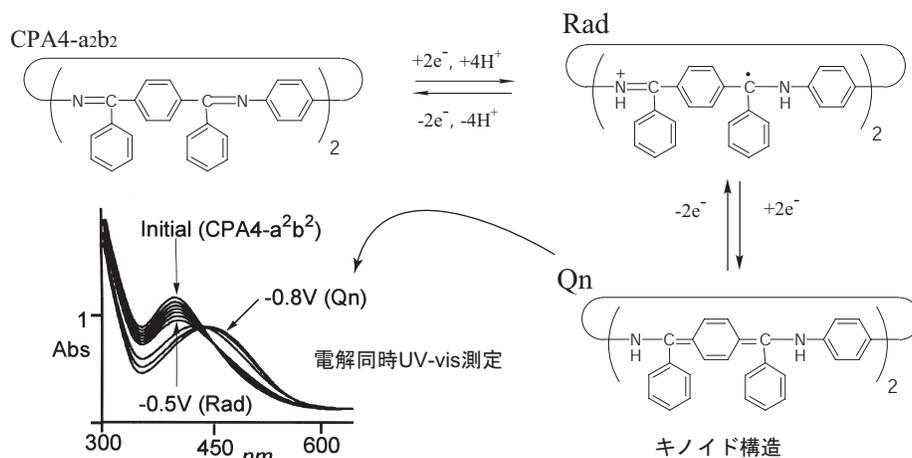


図 3.30: CPA4-a₂b₂ の酸化還元機構と電解同時 UV-vis 測定

すなわち、一段目のレドックスは 2 電子、4 プロトンの過程でラジカル (Rad) 種へ、2 段目では 2 電子のみの過程でキノイド (Qn) 種に変換されるというルートである。このように、CPA4-a₂b₂ はトータル 4 電子 4 プロトンでキノイド種に還元された。これは、環を構成する 2 個のベンゼン環がベンゼノイドからキノイドへ構造変化することであり、CPA4-a₂b₂ はレドックスの過程でキャビティー構造を可逆的に変換できる環状化合物である。この電気応答性環状体を用いることで分子認識のレドックスによるスイッチングが期待できる。

Section 3.7

イミンの還元による [2]ⁿ アザシクロファンへの誘導

アゾメチンは加水分解反応を起こし、ケトンとアミンに戻るためそれらの保護基として用いられることはすでに述べた。さらに有機合成化学の観点からは、オキシムの還元による光学活性なアミノ酸合成は工業的にも極めて重要な反応であるが、このときプロキラルとなるのがアゾメチンの炭素である。また、アゾメチンが還元されると活性なアミンが生成する。これは、アゾメチン化合物の更なる化学修飾という点で有効である。ここでは、環状フェニルアゾメチンの還元反応について述べる。

酸性溶液中でのアゾメチン還元反応はイミンがプロトン化、NH結合ができる。Cにカチオンがたち上がるが、そこへヒドリドイオンが付加し、アミンへと変換される。

3.7.1 還元反応

定量的でなおかつ速やかな還元反応には、酸を活性化剤として添加しておく必要がある。酸がアゾメチンの窒素に配位すると、アゾメチン炭素がヒドリドイオンの攻撃を受けやすくなり還元反応が進行する。酸が共存した中での還元反応なので、酸に強い還元剤としてシアノ水素化ホウ素ナトリウムを用いることにした。反応溶媒には、ヒドリド還元剤の反応で良く用いる THF-MeOH を選んだ。

環状フェニルアゾメチンの還元反応は、速やかに定量的に進行する。

【合成と同定】 CPA4-a₂b₂ の還元 CPA4-a₂b₂(400mg,0.558mmol) を THF225ml、メタノール 75ml に溶解させる。そこへ、トリフルオロ酢酸 (763mg,6.70mmol) を加え攪拌する。そこに、シアノ水素化ホウ素ナトリウム (561mg,8.93mmol) を加え 5 分間攪拌する。反応液を体積パーセントで 1% のトリエチルアミンを含む、イオン交換水 300ml で 2 回分液操作を行い、硫酸ナトリウムで乾燥させる (ACP4-a₂b₂、400mg、99%)。

ACP4-a₂b₂: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS) 7.78 (d, 8H, J=6.8 Hz), 7.65 (s, 8H), 7.42 (t, 8H, J=6.8, 6.8), t, 4H, 6.8 Hz), 6.35 (s, 8H), 5.55 (d, 4H, 6.5Hz), 5.25(d, 4H, 6.5Hz); ¹³CNMR(100 MHz, CDCl₃, TMS) 143.64, 140.83, 139.05, 128.63, 127.85, 127.44, 114.42, 63.60, 45.82; IR (KBr, cm⁻¹) 3402(NH), 1591(phenyl), 1488, 849, 692; TOF-MS 724 [M]⁺. Anal. Calcd for C₅₂H₄₄N₄: C, 87.12; H, 5.06; N, 7.82. Found: C, 87.18, H, 4.76; N, 7.80

3.7.2 NMR による構造解析

CPA4-a₂b₂ の還元体 (ACP4-a₂b₂) の ¹H NMR スペクトルを図. 3.31 に示す。

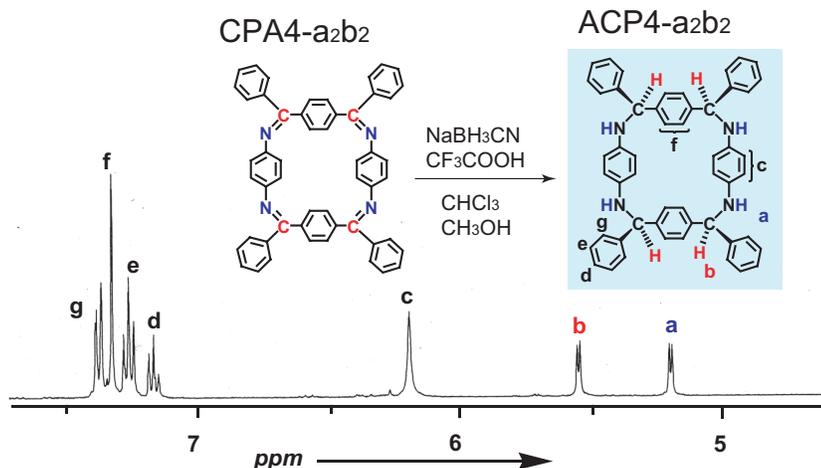


図 3.31: ACP4-a₂b₂ の ¹H NMR スペクトル

【ジアステレオ選択的還元反応】 ACP4-a²b₂ の ¹H NMR スペクトルは極めて単純であり単一構造の化合物が得られてきたことを示唆している。つまり、この還元反応がジアステレオ選択的な反応である可能性がある^[58, 59]。

3.7.3 X線結晶解析

そこで、還元体の立体を直接決定するために、還元体の単結晶を作成した。結晶作成は溶媒拡散法で行い、環状物のクロロベンゼン溶液に、メタノール蒸気を拡散させて黄色の単結晶を得ることができた。X線結晶構造解析の結果を図. 3.32 示す。

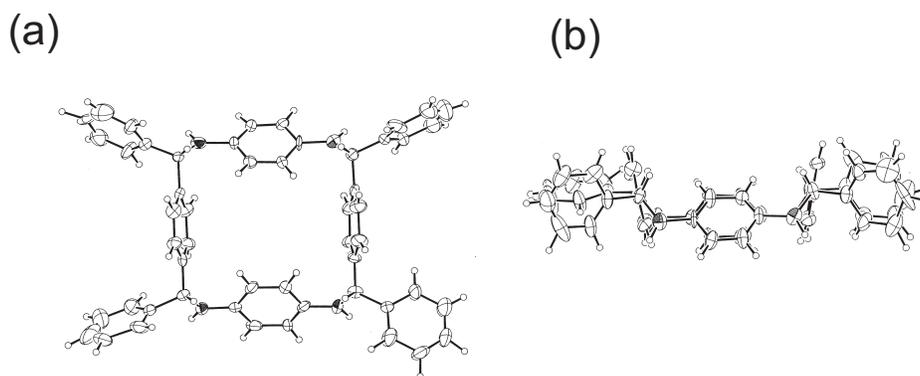


図 3.32: ORTEP drawing of ACP4-a₂b₂ with 20 % ellipsoid. (a) top view, (b) side view. Crystal Data; crystal description, prism; monoclinic; Space group, P 21/c; Crystal color, yellow; a=15.4227 (33), b=14.5049 (28), c=23.5273 (45), $\beta=90.9014(43)^\circ$, U=5263.16(82) ³ R=0.0764, wR=0.2402, Z=4, GOF=1.050 .

X線結晶構造解析から、炭素上の水素は全て手前側に出ていることが判明した。ACP4-a₂b₂ の立体は、RSRS, meso であった。

【ジアステレオ選択性の発現メカニズムは？】

CPA 分子は剛直なイミン骨格からなるが、特に 4 量体はイミンの幾何異性が 1 種類であるし、最も小さな環員数であることから歪が大きい。4 量体のうち、1 つのイミンが還元されるとこの歪の一部が解消される。イミンの還元反応はこの歪を解消する方向に進むものと考えられる。すなわち、一カ所還元されたあと次のイミンが還元される時、還元剤の接近する方向が一意的に定まり、立体構造が 1 つの還元体が得られるものと推測できる。

3.7.4 環状ポリフェニルアミンの分光・電気化学的特性

ACP4-a₂b₂ の電気化学特性を CV で調べた。CV の測定条件は、以下の通りである。

溶媒:	acetonitrile	基質:	ACP4-a ₂ b ₂ 1mM
酸:	トリフルオロ酢酸 (TFA) 4mM		
支持塩:	0.2M TBABF ₄		
作用極:	φ3.0mm GC 電極	参照極:	Ag / Ag ⁺
対極:	Pt coil	掃引速度:	100mV/sec

測定結果を図. 3.33(a) に示す。CV 測定では 2 段の可逆な酸化還元波が観測され、A₂B₂ 型環状フェニルアゾメチンの還元体も優れたレドックス特性を有していることが明らかとなった。しかし、レドックスする電位は CAP4-a²b² が負の電位であるのに対して、ACP4-a₂b₂ は正側の電位でレドックスする。CAP4-a₂b₂ は化学的に 8 電子、8 プロトンで還元され、ACP4-a₂b₂ に変換し、2 級アミンまで達した。この系での最高還元状態まで到達したことになる。また、レドックス波は酸の濃度とともに、2 つのピークともシフトしたことから、2 段の酸化還元のどちらにもプロトンが関与している系である。

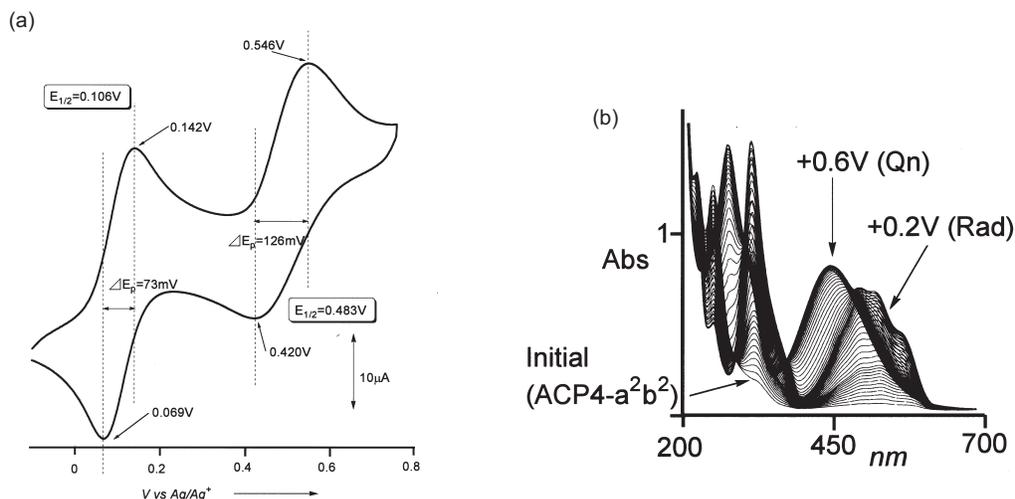


図 3.33: ACP4-a₂b₂ の CV 波形

ACA4-a₂b₂ の分光電気化学測定を行った。条件は以下に示す通りである。

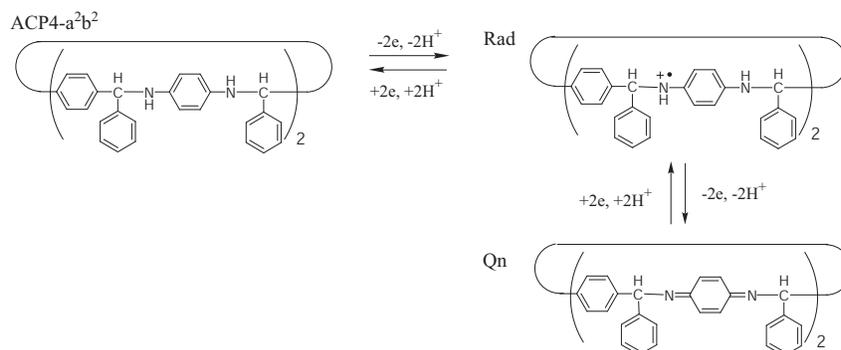
溶媒:	acetonitrile	基質:	ACP4-a ² b ² 0.2mM
酸:	トリフルオロ酢酸 (TFA) 1mM		
支持塩:	0.2M TBABF ₄		
作用極:	白金メッシュ電極	参照極:	Ag / Ag ⁺
対極:	Pt coil	光路長:	1mm
掃引電位:	0 から 0.75V		
掃引電位ステップ:	-50mV / 10min		

測定は、光路長が 1mm の石英セルを用い光路に白金メッシュ電極を挿入して電圧を加えながら UV-vis 測定を行った。その測定結果を図. 3.33(b) に示す。

電解同時 UV-vis スペクトル測定では、50mV の定電位電解において 520nm 付近を中心として 3 つのピークを持った波形が出現した。この時の電解液は紫であった。その後、電位を 500mV までかけると、その 3 つのピークを持った吸収が消え、それよりも短波長側に 1 つのピークをもつ吸収が生じてくる。このときの電解液は赤に近い黄色であった。このことから、ACA4-a₂b₂ は、ラジカル種を経て今度は N 側でキノイド構造を取っていると考えられる。

3.7.5 環状フェニルアミン ACP4-a₂b₂ の酸化還元機構

以上の電気化学測定と分光電気化学測定の結果から ACP4-a₂b₂ の酸化還元機構を Scheme. 3.34 のように推定した。

図 3.34: ACP4-a²b² の酸化還元機構

すなわち、一段目の酸化は 2 電子、2 プロトンの過程でラジカル種が生成しさらに酸化すると、こちらも 2 電子、2 プロトンの過程で NN のキノイドが生成するという酸化還元ルートであると推定した。ACP4-a₂b₂ についても、レドックの過程でキャビティー構造を可逆的に変換できることが明らかとなった。この電気応答性環状体を用いることで環状ポリフェニルアミンについても分子認識をレドックスによってスイッチングすることが期待できる。

3.7.6 電気応答性環状フェニルアゾメチンの多重キャビティー変換

環状フェニルアゾメチン 4 量体について電気化学的特性を調べ、さらにその還元体についても電気応答を検討してきた。ここで、環状フェニルアゾメチンのレドックスによるキャビティー構造変換をまとめると、図. 3.35 のようになる。

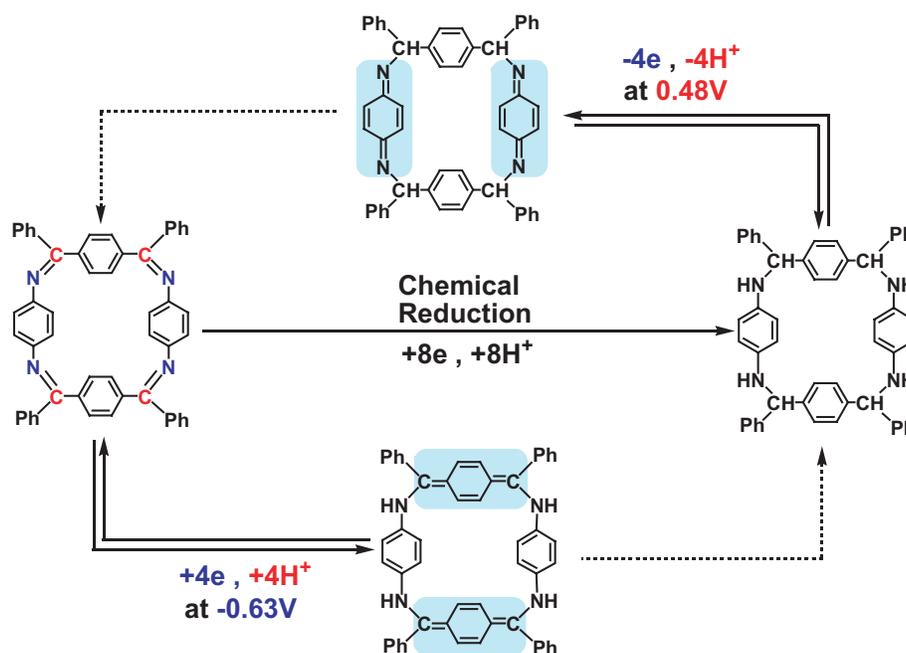


図 3.35: 環状フェニルアゾメチンの 4 重変換キャビティー

環状フェニルアゾメチン 4 量体一骨格を元に、それぞれキャビティー構造の異なる合成 4 つのシクロファン誘導体に変換できた。環状フェニルアゾメチンは -0.63V v.s. Ag/Ag⁺ までの負の電位域で 4 電子 4 プロトン還元されキノジメンタン構造変化した。さらにヒドリド還元剤により 8 電子 8 プロトン還元され対応する飽和型のシクロファンに変換された。さらにこの還元体は、+0.48V v.s. Ag/Ag⁺ までの正の電位域で 4 電子 4 プロトン酸化されキノジイミン構造に変化した。すなわち、キャビティーの構造がキノイド・ベンゼノイド型に 4 重に変換されたことに

なる。現在、電気化学的にフェニルアゾメチン構造を対応するアミン型に、さらにそのアミン型からキノジイミン構造を経由して元のフェニルアゾメチン骨格に変換するプロセスについて検討中である。

Section 3.8

スペーサー導入を導入した環状フェニルアゾメチン

これまで、合成してきた環状物は全芳香族系の化合物であったがスペーサーとして脂肪族骨格を導入した環状フェニルアゾメチンを合成した。

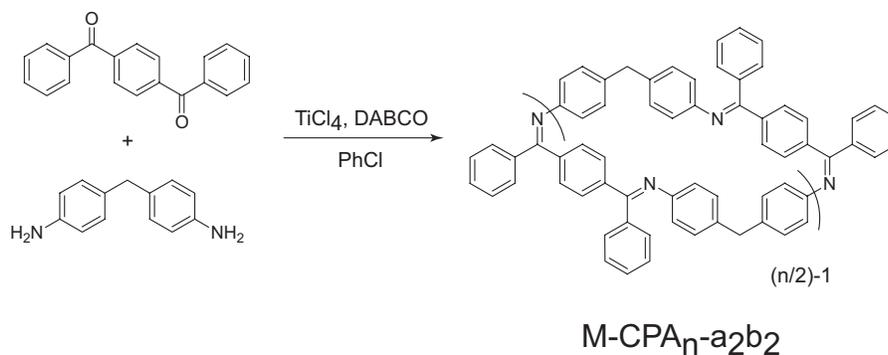
3.8.1 メチレンスペーサーを導入した環状体の合成

合成は今までの方法と同様に四塩化チタンによる脱水反応を利用した。スペーサーはアミン側に導入し、1,4 - Dibenzoylbenzene と 4,4' - Methylenedianiline を用いて A_2B_2 型重合を行った (Scheme. 3.10)。

【合成】 1,4-dibenzoylbenzene (2.75 g, 9.60 mmol), 4,4'-methylenedianiline (1.90 g, 9.60 mmol), and 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO) (6.46 g, 57.6 mmol) were dissolved in chlorobenzene (600mL). $TiCl_4$ (2.73 g, 14.4 mmol) was added in a dropwise manner. The dropping funnel was rinsed with chlorobenzene (5 mL). The reaction mixture was heated in an oil bath at 125 °C for 4 h. After cooling, $TiCl_4$ (1.37 g, 7.20 mmol) and DABCO (2.15 g, 19.2 mmol) were further added in the reaction mixture, and the solution was heated again at 125 °C for 12 h. Disappearance of the monomers was confirmed on TLC, and the precipitate was removed by filtration. The filtrate was concentrated; M-CPAn- a^2b^2 ($n = 4, 6, \text{ and } 8$) were isolated in (1762, 590, and 427 mg (41, 14, and 10 % yields), respectively, by gel permeation chromatography.

3.8.2 NMR による M-CPA4- a^2b^2 の構造解析

1H 及び ^{13}C NMR によって構造解析を行った。 1H においては一見複雑なシグナルが出現し、CPA4- a_2b_2 とは様子がなかり異なる。 ^{13}C NMR からはイミン部位の炭素が 2 本観測されていることから 2 種類のイミン炭素を有していることが判明した (図 . 3.36)。



Scheme 3.10: メチレンスペーサーを導入した M-CPAn- a_2b_2 の合成

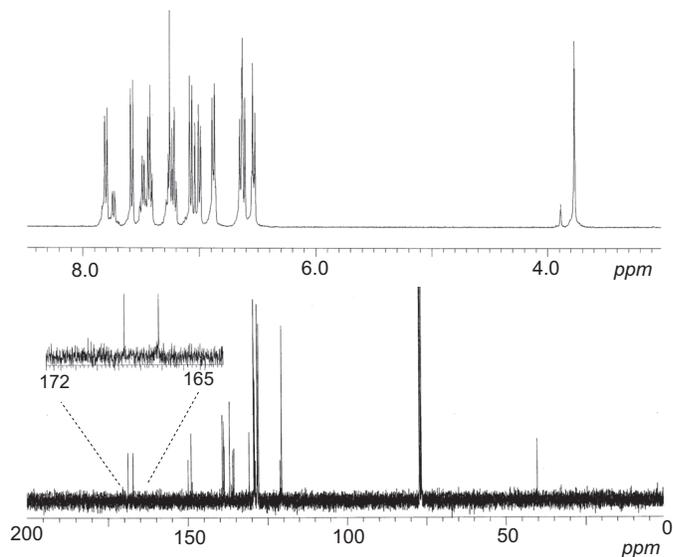


図 3.36: M-CPA4-a₂b₂ の ¹H 及び ¹³C NMR

3.8.3 X線結晶構造解析

M-CPA4-a₂b₂ についても結晶構造を得ることに成功した。結晶作成は溶媒拡散法で行った。環状物の THF 溶液に、メタノール蒸気を拡散させて黄色の単結晶を得ることができた。X線結晶構造解析の結果を図. 3.37 示す。

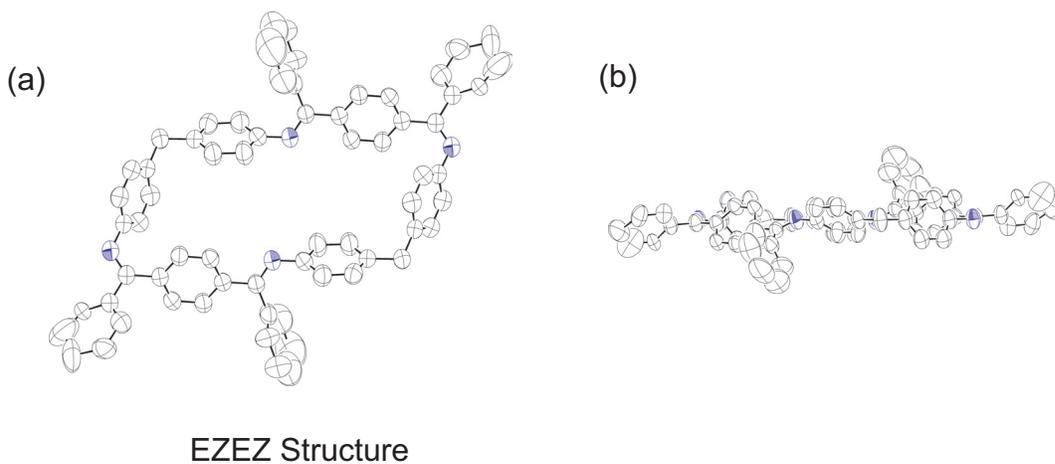


図 3.37: ORTEP drawing of M-CPA4-a₂b₂ with 50 % ellipsoid. (a) top view, (b) side view. Crystal Data; crystal description, prism; monoclinic; Space group, P21/n; Crystal color, yellow; a=19.992 (4), b=9.684 (4), c=24.33 (6), U=3198.3(19) Å³. $\beta = 104.023(10)^\circ$. $R=0.074$ w $R=0.225$. Z=2, GOF=0.809. The H atoms were omitted for clarity.

シクロファンによるレドックス駆動型 分子モジュールの構築

レドックスに応答して構造を可逆に変化させるシクロファンは、一見するとナノメートルレベルでの機械のようである。この章では、レドックスに付随した分子構造の変化を電気化学的測定だけでなく X 線結晶構造解析などのもっと積極的な手段で解明する。

Section 4.1

A₂B₂ 型重合による環状キノイミンの合成

小型化への望みは分子の世界まで達しており、ナノメートルレベルで機械的な出力を与えるいわゆる分子機械に関する研究に多くの注目が集まっている^[60-63]。これまで、多くの分子機械に関する研究がなされ、分子モーター・分子ラッチ・分子シャトルなどが報告されてきた^[64, 65]。生物にある天然の分子機械は複雑すぎてボトムアップでは作成できそうもない。だから、単純なプロトタイプとなる分子設計をして、テストをしてみるしかない。分子機械に利用できそうな分子骨格に関する研究を積み重ねることで、より高度な分子機械を構築できるはずである。この論文では、分子機械構築のための基本的でかつ汎用性のある分子骨格の一つを提案したい。それは、自由回転軸を固定・開放する分子モジュールである。そして、その骨格を用いた簡単な系(シクロファン)を構築し動的な機能を発現するかどうかテストを行ったので報告したい。

4.1.1 分子機械の基本的要件

熱浴中で等方的な熱振動に打ち勝って、能動的な力学的出力を与えることを分子機械が作動すると定義すれば、分子機械を動作させるために必要な要件は「エネルギーの供給」・「可逆性」・「異方性」の3つである。我々は可逆なレドックス特性を有するパラシクロファン構造が実はこの3つの要件を本質的に満たしていると考えて、シクロファンを用いた分子動作機構の構築を試みた。最初にエネルギーの供給について考えよう。分子は熱浴の中で振動しているわけだが、等方的な熱振動に打ち勝って能動的な動きを発現させるためには、熱力学第2法則から明らかなように分子にエネルギーを供給しなければならない。電気化学的なエネルギーは最も適した方法であると考えられる。レドックスは系に大きな構造上の変化をもたらすし、作動サイクルを重ねても廃棄物が出てこない。また、電極という装置を用いることで実現可能だ。対象とする分子が可逆なレドックス特性を有していれば電位は自由に制御できるから「可逆性」についても満たすことができる。次にどうしてパラシクロファンなのか考えてみよう。シクロファンは芳香環を環状に連結した化合物の総称だ。環状構造は環状の中と外という「異方性」を本質的に有している。さらに1つのパラ置換の芳香環を考えてみる。パラ置換の芳香環はパラ位方向を軸としてある範囲で自由回転振動をしている。パラ位の置換基上のレドックスに対応してベンゼノイド構造からキノイド構造に変化し、回転軸が二重結合になる。すなわち、回転が固定される。もしこれが環状主鎖を構成するならば、環状構造全体に大きなコンホメーション変化が生じるはずである。パラフェニレンジアミン構造はこのように目的に適している。パラフェニレンジアミンは代表的なレドックス高分子であるポリアニリン^[66]の構成単位であり、2電子酸化されるとベンゼノイドからキノイド構造を持つパラキノジイミンに変換され、さらに2電子還元によりもとのフェニレンジアミン構造に戻る。この変換は、可逆でありかつ安定である。以上のことから、本論文では、1,4-フェニレンジアミン構造を有するパラシクロファンを合成し、レドックスによるシクロファンのコンホメーション変化について報告する。

4.1.2 デュロキノン骨格を有する環状体の合成

パラフェニレンジアミン構造をもつ最も簡単なシクロファンとしてポリアニリンの基本骨格を1つのメチレンで架橋した構造をデザインした。この構造はすでに Hall, Jr らによってその存在が確認されていた。彼らはキノイミン構造をもつ高分子の合成において環状体が直鎖の高分子に混じって若干生成することを MS スペクトルから明らかにしている。合成は彼らの論文を参考にした^[67, 68]。

モノクロロベンゼン中、デュロキノンと 4,4'-メチレンジアニリンを 30mM の濃度で四塩化チタンによる脱水反応にかけた (Scheme. 4.11)。所定量の四塩化チタンを加えたあと反応系の TOF-MS スペクトルを測定すると直鎖のオリゴマーに混じって環状物に帰属できるピークが見える (図. 4.1(a))。これでは単離が困難である。そこで、さらに四塩化チタンを加え TOF-MS 測定を行った。すると、環状化合物にのみ帰属できるピークが観測され、系が収束した (図. 4.1(c))。オリゴマー同士あるいはオリゴマーの末端同士が脱水し環状体が選択的に生成したのだ。

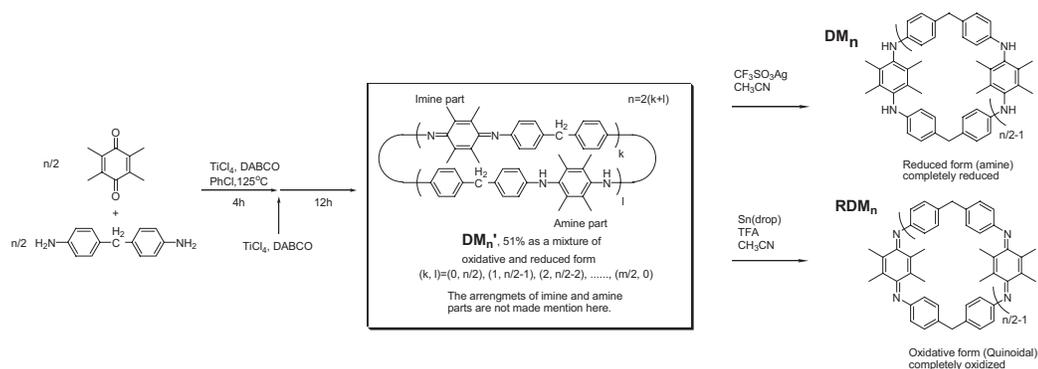
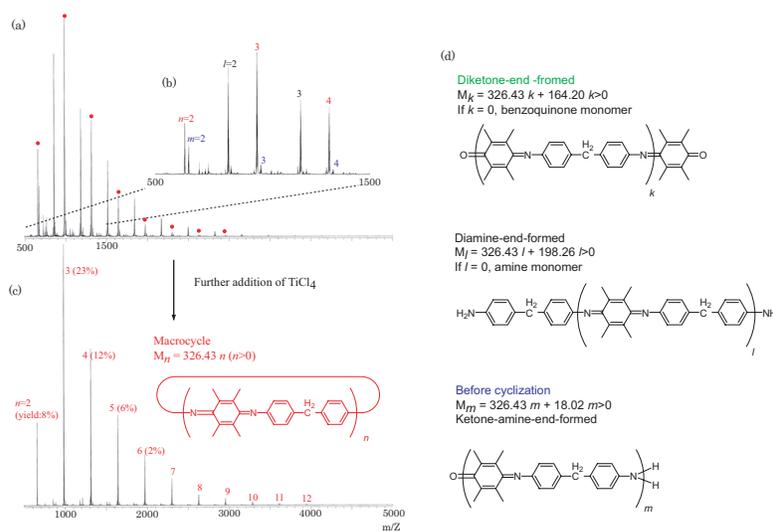
Scheme 4.11: Synthesis of DM_n Series

図 4.1: MALDI-TOF-MS spectra of the crude product in the polycondensation of duroquinone with 4, 4'-methylenedianiline. (a) The spectrum after the first addition of TiCl₄. Marked peaks attributed to the macrocyclic compound are located among the peaks attributed to the different types of linear oligomeres. (b) Expanded spectrum in the region from 500 to 1500 (m/Z). (c) The spectrum after the further addition of TiCl₄. Only the peaks attributed to the paracyclophanes were observed. (d) The molecular structure of linear oligomers. The diketone-end-formed oligomers were not detected.

4.1.3 アントラキノン骨格を有する環状体の合成

パラフェニレンジアミン部分つまり可動部の側鎖が立体的により大きいアントラキノンを用いて重合した AM の系では (Scheme. 4.12) TOF-MS スペクトルで環状体のみ 4~32 量体まで見えている (図. 4.1(c))。これで、単一サイズの環状体の単離が可能になり HPLC により環状体を単離した。DM series では系では、キノジイミンあるいはフェニレンジアミン構造を持つ環状体の混合物として得られたので、さらにトリフルオロメタンスルホン酸銀で酸化することにより酸化型 (DM) を、金属スズで還元することにより還元型 (RDM) を得た。AM series では酸化型を金属スズによって還元し、対応する還元型のフェニレンジアミン構造を持つ環状体 (RAM series) を定量的に得ることができた。

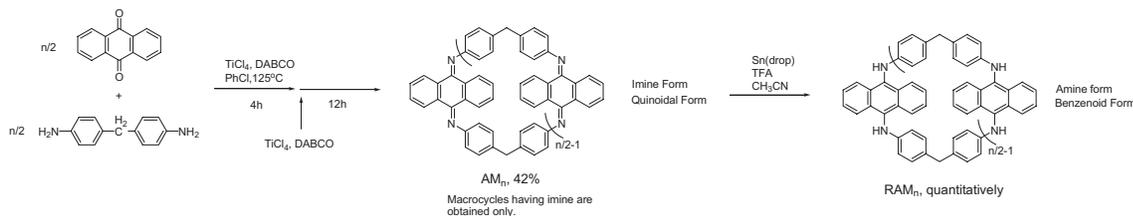
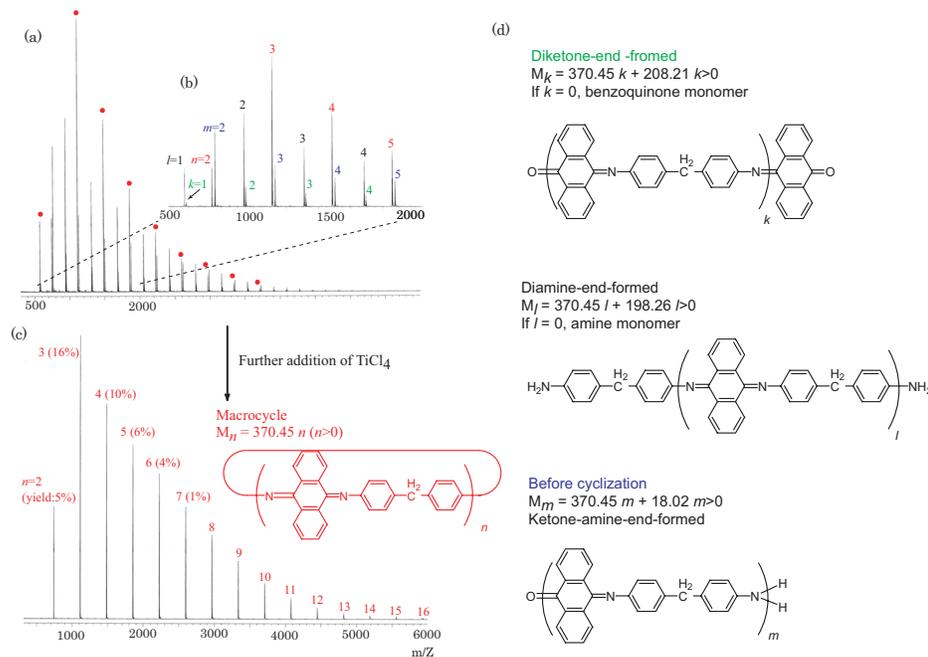
Scheme 4.12: Synthesis of AM_n Series

図 4.2: MALDI-TOF-MS spectra of the crude product in the polycondensation of anthraquinone with 4,4'-methylenedianiline. (a) The spectrum after the first addition of $TiCl_4$. Marked peaks attributed to the macrocyclic compound were located among the peaks attributed to different types of linear oligomers. (b) Expanded spectrum in the region from 500 to 2000 (m/z). (c) The spectrum after the further addition of $TiCl_4$. Only the peaks attributed to the paracyclophanes were observed. (d) The molecular structure of the linear oligomers.

【合成と同一】

【AM series の合成】 Anthraquinone(937mg, 4.50mmol), 4,4'-methylenedianiline(892mg, 4.50mmol), and 1,4-diazabicyclo [2.2.2]octane(DABCO)(3.03g, 27.0mmol) were dissolved in chlorobenzene(300ml). $TiCl_4$ (1.28g, 6.80mmol) was added in a dropwise manner. The dropping funnel was then rinsed with chlorobenzene(5ml). The reaction mixture was heated in an oil bath at 125 for 4h. After cooling, $TiCl_4$ (1.28mg, 6.80mmol) and DABCO (3.03g, 27.0mmol) were further added to the mixture, and the solution was heated again at 125 for 12h. Disappearance of the monomers was confirmed by TLC, and the precipitate was removed by filtration. The filtrate was concentrated; AM_n ($n=4, 6, 8, 10, 12, 14$) were isolated in 89, 263, 164, 103, 64, and 21mg (5, 16, 10, 6, 4, and 1 % yields), respectively, by gel permeation chromatography.

AM_4 : 1H NMR (400MHz, $CDCl_3$, TMS): 8.31 (dd, 4H, $J=5.8, 3.6Hz$), 7.61 (dd, 4H, $J=5.8, 3.6Hz$), 7.08 (d, 8H, 8.4Hz), 6.90 (dd, 4H, $J=5.8, 3.6Hz$), 6.85 (dd, 4H, $J=5.8, 3.6Hz$), 6.82 (d, 8H, 8.4Hz), 4.11 (s, 4H). ^{13}C NMR (100MHz, $CDCl_3$, TMS): 158.36, 150.38, 136.15, 135.58, 132.77, 130.37, 129.91, 129.36, 128.13,

125.28, 119.65, 39.68. IR (KBr, cm⁻¹): 3445, 3020, 2907, 1668, 1619, 1604, 1587, 1498, 1304, 1281, 1229, 947, 826, 787, 668. MALDI-TOF-MS: calcd for [M] = 740.29. Found: [M+H]⁺ = 741.78. Anal. Calcd for C₅₄H₃₆N₄: C, 87.54; H, 4.90; N, 7.56. Found: C, 87.35, H, 4.92; N, 7.40.

The reductive AM₄ (RAM₄) was easily obtained by the following procedure. AM₄ (200 mg, 0.27 mmol), and Sn (320mg, 2.7 mmol, drop) were dissolved in MeCN (30mL). Trifluoroacetic acid (308mg, 2.7 mmol) was added, and the reaction mixture was stirred at room temperature for 12h. The precipitate was collected by filtration and dissolved in acetone (100ml). The solution was filtrated again and concentrated. The RAM₄ (yellow powder) was isolated in quantitative yield. RAM₄: ¹H NMR (400MHz, THF-d₆, TMS) 8.23 (dd, 8H, J=6.4, 3.6Hz), 7.29 (dd, 8H, J=6.4, 3.6Hz), 6.69 (d, 8H, 8.4Hz), 6.41 (d, 8H, 8.4Hz), 3.75 (s, 4H); ¹³C NMR (100MHz, THF-d₆, TMS) 147.87, 134.52, 131.13, 130.55, 129.86, 125.72, 125.33, 115.13, 39.86. IR (KBr, cm⁻¹): 3382, 3015, 2898, 2837, 1708, 1613, 1509, 1385, 1300, 1245, 1176, 1060, 794, 764. MALDI-TOF-MS: calcd for [M] = 744.33. Found: [M+H]⁺ = 745.88. Anal. Calcd for C₆₀H₅₂N₄O₂ (RAM₄ · 2 acetone): C, 83.69; H, 6.09; N, 6.51. Found: C, 83.68, H, 5.98; N, 6.85.

【DM series の合成】 Duroquinone (739mg, 4.50mmol), 4,4'-methylenedianiline(892mg, 4.50mmol), and 1,4-diazabicyclo [2.2.2]octane(DABCO)(3.03g, 27.0mmol) were dissolved in chlorobenzene(300ml). TiCl₄ (1.28g, 6.80mmol) was added in a dropwise manner. The dropping funnel was rinsed with chlorobenzene (5ml). The reaction mixture was heated in an oil bath at 125 °C for 4h. After cooling, TiCl₄ (1.28g, 6.80mmol) and DABCO (3.03g, 27.0mmol) were further added to the mixture, and the solution was heated again at 125 °C for 12h. Disappearance of the monomers was confirmed by TLC, and the precipitate was removed by filtration. The filtrate was concentrated; DMn' (as a mixture with partially and / or completely reduced macrocycles in the same ring size) (n=4, 6, 8, 10, 12) were isolated in 120, 352, 182, 85, and 37mg (8, 23, 12, 6, and 2 % yields), respectively, by gel permeation chromatography. The DM₄' was the mixture of DM₄ (containing two quinoidal parts), H DM₄ (having both quinoidal and amine parts), and RDM₄ (containing two amime parts). By using HPLC, the mixture was isolated to each macrocycle. The ratio was DM₄: HDM₄: RDM₄ = 7: 4.5: 1.

The oxidative DM₄' (DM₄) was easily obtained using the following procedure. DM₄' (0.20 g, 0.32 mmol), and silver trifluoromethanesulfonate (0.82 g, 3.2 mmol) were dissolved in the mixed solvent of MeCN (10mL) and CHCl₃ (20mL). The reaction mixture was stirred at room temperature for 12 h and then triethylamine was added for quenching. The precipitate was removed by filtration and concentrated. The reduced DM₄ (dark red powder) was purified by silica gel chromatography (hexane, ethyl acetate), and then isolated in quantitative yield.

DM₄: ¹H NMR (400MHz, CDCl₃, TMS): 7.22 (d, 8H, J=8.0Hz), 6.68 (d, 8H, J=8.0Hz), 3.94 (s, 4H), 2.23 (s, 12H), 0.91 (s, 12H). ¹³C NMR (100MHz, CDCl₃, TMS): 162.98, 150.93, 138.08, 136.81, 128.71, 119.96, 41.23, 16.22, 14.41. IR (KBr, cm⁻¹): 3445, 2921, 1576, 1497, 1455, 1377, 1227, 1173, 1106, 1036, 811, 680, 516. MALDI-TOF-MS: calcd for [M] = 652.36. Found: [M+H]⁺ = 653.86. Anal. Calcd for C₄₆H₄₄N₄: C, 84.63; H, 6.79; N, 8.58. Found: C, 84.23, H, 6.94; N, 8.30.

The reductive RDM₄ was easily obtained using the following procedure. Sn (0.29 g, 1.5 mmol) was added to the solution of DM₄' (100 mg, 0.15 mmol) in MeCN (20mL). Trifluoroacetic acid (0.17 g, 1.5 mmol) was added, and the reaction mixture was stirred at room temperature for 1 h and then triethylamine added for quenching. The precipitate was removed by filtration and concentrated. The reduced DM₄ (almost colorless powder) was purified by silica gel chromatography (hexane, ethyl acetate), and was isolated in a quantitative yield.

RDM₄: ¹H NMR (400MHz, CDCl₃, TMS) 6.99 (d, 8H, J=8.0Hz), 6.41 (d, 8H, J=8.0Hz), 5.15 (br, 4H), 3.85 (s, 4H), 2.19 (s, 24H) ; ¹³C NMR (100MHz, CDCl₃, TMS) 145.17, 137.78, 132.62, 130.56, 129.48, 114.16, 39.32, 15.53 ; I R (KBr, cm⁻¹) 3388, 3009, 2921, 1614, 1510, 1464, 1288, 1245, 1179, 1077, 808, 737,

491. MALDI-TOF-MS: calcd for $[M] = 656.39$. Found: $[M+H]^+ = 657.91$. Anal. Calcd for $C_{54}H_{64}N_4O_2$ ($RDM_4 \cdot 2THF$): C, 80.69; H, 8.05; N, 6.99. Found: C, 81.05, H, 7.78; N, 6.95.

HDM₄ was isolated by HPLC from DM₄'. HDM₄: ¹H NMR (400MHz, CDCl₃, TMS) 7.16 (d, 4H, J=8.0Hz), 6.89 (d, 4H, J=8.8Hz), 6.71(d, 4H, J=8.0Hz), 6.33 (d, 4H, J=8.8Hz),] 5.13 (br, 2H), 2.25 (s, 6H), 2.15 (s, 12H), 1.07(s, 6H) ; ¹³C NMR (100MHz, CDCl₃, TMS) 161.81, 151.41, 145.45, 138.23, 137.41, 136.70, 135.37, 133.29, 130.82, 130.09, 128.70, 119.10, 113.74, 39.65, 16.71, 15.23, 14.68 ; IR (KBr, cm⁻¹) 3371, 3018, 2919, 1916, 1575, 1510, 1496, 1458, 1269, 1230, 889, 813, 789, 516. MALDI-TOF-MS: calcd for $[M] = 654.37$. Found: $[M+H]^+ = 655.94$.

Section 4.2

環状キノニミンの電子機能

AM₄ 及び DM₄ の電気化学特性を CV で調べた。CV の測定条件は、以下の通りである。

溶媒:	acetonitrile	基質:	AM ₄ 及び DM ₄	0.2mM
酸:	トリフルオロ酢酸 (TFA)			
支持塩:	0.2M TBABF ₄			
作用極:	φ3.0mm GC 電極	参照極:	Ag / Ag ⁺	
対極:	Pt coil	掃引速度:	100mV/sec	

測定結果を図. 4.3 に示す。CV 測定では 1 段の可逆な酸化還元波が観測され、合成した環状キノニミンが優れたレドックス特性を有していることが明らかとなった。DM₄ は AM₄ に比べて 0.15V ほど高電位側でレドックス波が観測されたがこれは、デロキノン部分の 4 つのメチル基による電子供与効果のためであると考えられる。

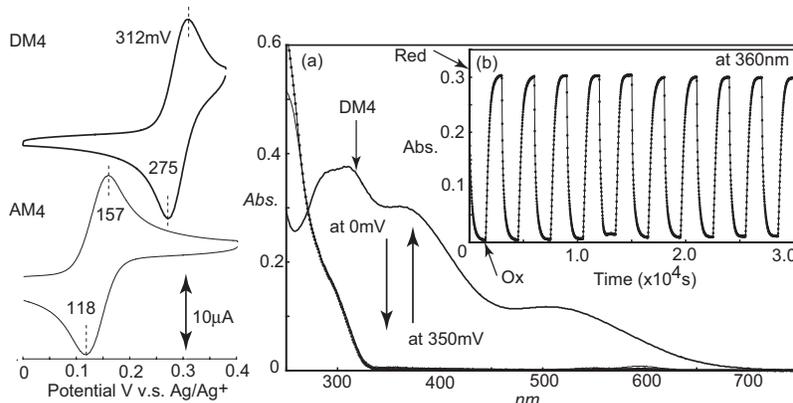


図 4.3: Cyclic voltammograms of DM₄ (0.2 mM), and AM₄ (0.2 mM) in MeCN solution containing 0.2 M TBABF₄, and TFA (trifluoroacetic acid). Spectroelectrochemical analysis of DM₄ in MeCN. (a) Electro UV-vis spectral changes. The applied potentials were between 0 and 0.35 V vs. Ag/Ag⁺. [DM₄] = 0.2mM, [TFA] = 130mM, [TBABF₄] = 0.2M, Working; Pt mesh. Path length = 1mm. The bold line is DM₄, the normal line is after the electrochemical reduction at 0 V vs. Ag/Ag⁺, and the line with dots is after the chemical reduction of DM₄ by Sn drops. (b) Absorption changes recorded at intervals of 17 sec monitoring at 360nm during the 10 redox cycles.

CV 波形は電位掃引を 100 回繰り返しても崩れることはなく、安定であった。次に、この CV 波形がどのような化学種の変換に対応しているのかを調べるために、電解同時 UV-vis 測定を行った。始状態として単離した DM₄ を用いた (図. 4.3(a) 太線部)。DM₄ はキノン部分の共役に応じて可視から紫外域に広範な吸収を示した。ここに、先ほどの CV 測定での還元電位に対応する 0V を印加すると直ちに可視域での吸収が消失した (図. 4.3(a) 細線部)。このときの UV 吸収は DM₄ をスズで化学的に還元した還元生成物つまり RDM₄ の吸収波形 (図. 4.3(a) 丸付き実線) と完全に一致した。さらにこの状態において、酸化電位に対応する +0.35V を印加と可視域での吸収が復活しもとの DM₄ のスペクトルと一致した。この印加電位と UV-vis 吸収の変化サイクルは 10 回繰り返してもなお安定であった (図. 4.3(b))。これらの結果から、DM₄ について CV 波形に対応する化学種の変換は可逆であり DM₄ と RDM₄ の相互の変換過程であることが明らかとなった。

また、AM₄ についても同様に分光電気化学測定を行った。条件は以下に示す通りである。

溶媒:	acetonitrile	基質:	AM ₄ 0.2mM
酸:	トリフルオロ酢酸 (TFA) 4M		
支持塩:	0.2M TBABF ₄		
作用極:	白金メッシュ電極	参照極:	Ag / Ag ⁺
対極:	Pt coil	光路長:	1mm
掃引電位:	-0.1V へ		
掃引電位ステップ:	-50mV / 10min		

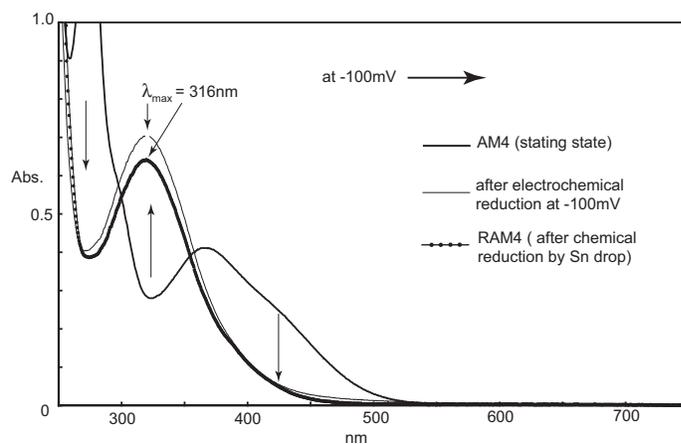


図 4.4: Electro UV-vis spectral changes. The applied potentials was -0.1V vs. Ag/Ag^+ . $[\text{AM}_4] = 0.2\text{mM}$, $[\text{TFA}] = 4\text{M}$, $[\text{TBABF}_4] = 0.2\text{M}$, Working; Pt mesh. Path length = 1mm .

始状態の AM₄(図. 4.4(太線部)) は 360nm に吸収極大を持ち 500nm 付近に吸収端が存在する。ここに、還元電位である -0.1V を印加すると 450nm 付近の吸収が減少し新たに 316nm に吸収極大が現れる (図. 4.4(細線部))。これは、AM₄ をスズで化学的に還元して得た RAM₄ のスペクトル (図. 4.4(丸付き実線)) と一致した。

【まとめ】 以上、電気化学的及び分光化学測定から CV 波形に対応する化学種の変換は、キノイドからベンゼノイドへの可逆な相互変換であることが判明した。

Section 4.3

 ^1H NMR による環状キノイミンの構造解析4.3.1 AM_4 Series

AM_4 の ^1H NMR スペクトルを図. 4.5 に示す。 AM_4 の ^1H NMR ではアントラセン部分のプロトンに着目したい。つなわち、 AM_4 においてはアントラキノン部分のプロトンは2組観測(図. 4.5(a) の a,b 及び c,d) されており一方はおよそ 1ppm も高磁場シフトしている。これは、キャビティー内部にこのプロトンが存在しジフェニルメタン骨格からの遮蔽効果によりシフトが誘起されていることを示唆している。還元体の RAM_4 ではアントラセン部分のプロトンは1組しか観測されない。

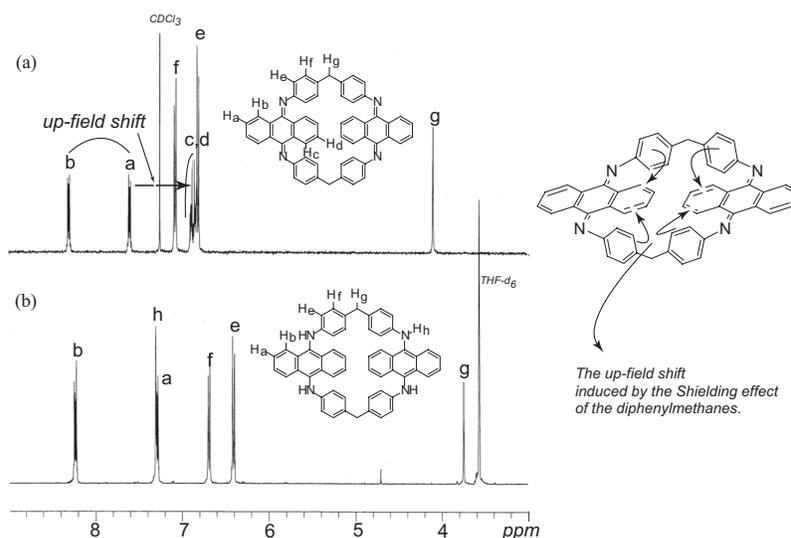


図 4.5: ^1H NMR spectrum of AM_4 and RAM_4

4.3.2 DM_4 Series

DM_4 においても NMR のシグナルの出方は同様である。すなわち、キノン部分に属するプロトンは必ず両側で区別されて2組観測されるということである。 RDM_4 ではテトラメチルフェニレン部分のメチルプロトンはシングレットで観測されている(図. 4.6(a)c)。 DM_4 ではデウロキノン部分のメチルプロトンは2本(図. 4.6(c)a,b) 観測されやは一方向(c)a) が 1ppm 以上高磁場に位置している。さらにパラフェニレンとキノジイミンユニットを同時に有する HDM_4 ではメチルプロトンは3本のシングレット((b)a,b,c) として観測されている。

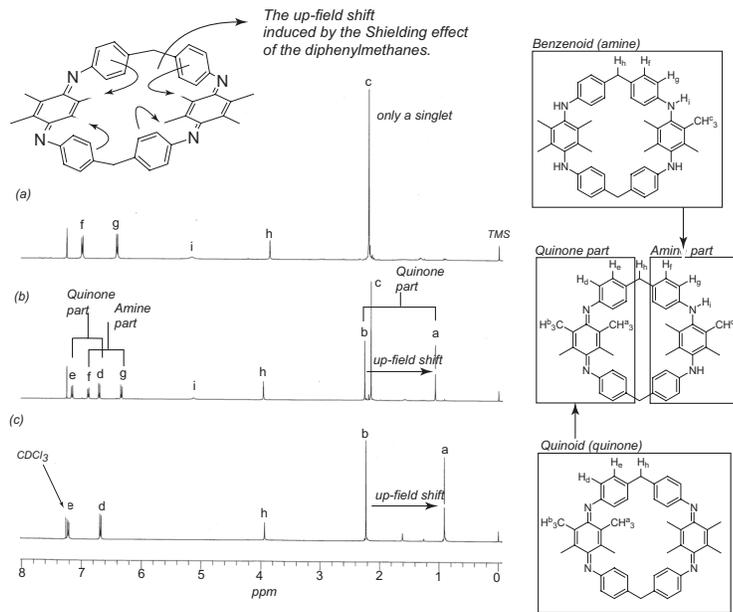


図 4.6: ^1H NMR spectrum of DM_4 series

以上の NMR の結果から、シクロファンのコンホメーションについて酸化体のシクロファンではキノニン部分の側鎖がキャビティー内部に存在していることが示唆される。

Section 4.4

X線結晶構造解析

NMRの結果をさらに詳細に考察するために、それぞれのシクロファンの単結晶を作成しX線結晶構造解析からその三次元構造を直接明らかにした。

4.4.1 環状キノイミン4量体のX線結晶構造解析

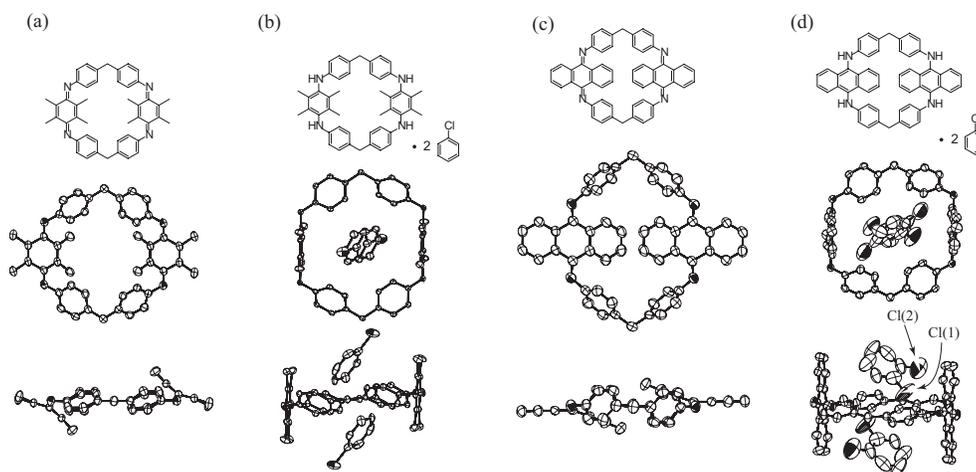


図 4.7: Molecular structures and the ORTEP diagrams of (a) DM_4 , (b) RDM_4 , (c) AM_4 , and (d) RAM_4 . The two crystal solvent molecules were included in the cavity of RDM_4 , whereas the cavity of DM_4 was closed. Although AM_4 had no cavity space, the cavity of RAM_4 was opened, and two disordered monochlorobenzenes was included inside as crystal solvent molecules (the site occupancy factors of the chlorine atoms were Cl(1): 0.70, and Cl(2):0.30, respectively)

1H NMRの結果からも示唆されていたように、酸化体である DM_4 と AM_4 についてはキノジミン部分がキャピティー方向に倒れこんでいる。特に、側鎖の大きい AM_4 に関してはキャピティーが完全に塞がれている。一方、還元体である RDM_4 と RAM_4 のキャピティーは開いており内部に結晶溶媒であるモノクロロベンゼンがそれぞれ2分子内包されていた。このように、環状キノイミン四量体はレドックスに対応してその構造をベンゼノイドからキノイドに可逆に変換させることでキャピティーを開閉させることができる。

4.4.2 AM_6 の結晶構造解析

AM_4 よりも一回り環の大きな6量体の構造をX線結晶構造解析から求めた。

図4.8のORTEP図には描かれていないが、 AM_6 ではキャピティー内に再結晶溶媒であるトルエンが存在していた。環が大きくなったことで相対的にアーム部分(アントラキノン部分)が小さくなりキャピティーを塞げなくなった。異方性という意味では環が大きくなった分矢われ、酸化状態においても AM_4 と異なりキャピティーが一部開いてしまっている。

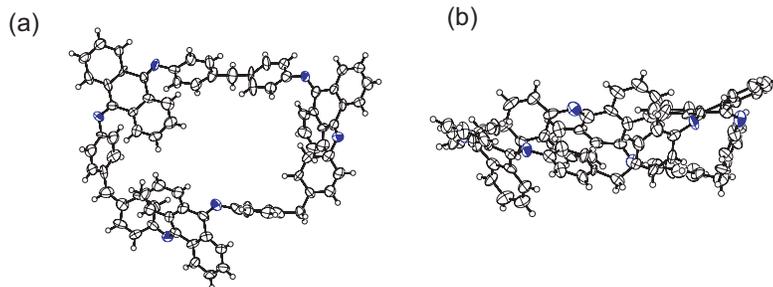


図 4.8: ORTEP drawing of AM₆ with 50 % ellipsoid. (a) top view, (b) side view. Crystal Data; crystal description, prism; monoclinic; Space group, P21/a; Crystal color, red; a=27.46(1) Å, b=21.819(6) Å, c=11.311(5) Å, U=6773(4) Å³. $\beta=91.68(4)^\circ$. $R=0.070$ $wR=0.127$. GOF=0.878. Z=4.

4.4.3 Redox 中間体の結晶構造解析

4量体において片方のキノン部分だけ還元された環状キノンイミン-アミンの結晶構造についても解析することができた。

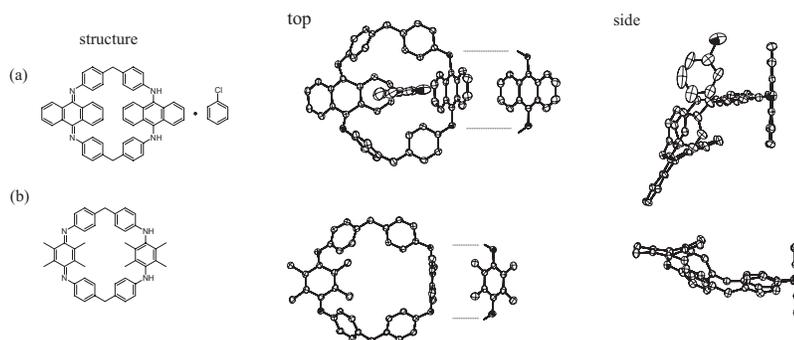


図 4.9: The intermediate structures of the cyclophanes. Molecular structures and the ORTEP diagrams and the atom site labels. The protons were omitted for clarity. (a) HAM₄ has both the quinone and amine parts in the same annular frame. The cavity of the HAM₄ was half-open, in other words, half-close. A monochlorobenzene was included in the cavity as a crystal solvent molecule. (b) HDM₄. There was no molecule inside the annular frame of HDM₄. In the crystal of HDM₄, there were no other molecules except for HDM₄ itself.

【Crystal Data】

【HAM₄】 crystal description, platelet; triclinic; Space group, P-1; Crystal color, yellow; a=11.562(12) Å, b=13.764(13) Å, c=15.698(14) Å, U=2275(4) Å³. $\alpha=81.07(3)^\circ$, $\beta=71.43(3)^\circ$, $\gamma=74.45(3)^\circ$. $R=0.076$ $wR=0.238$. GOF=1.001. Z=2.

【HDM₄】 crystal description, platelet; monoclinic; Space group, C 2/c; Crystal color, red; a=23.641(12) Å, b=7.220(3) Å, c=41.687(19) Å, U=7111(6) Å³. $\beta=91.97(3)^\circ$. $R=0.076$ $wR=0.238$. GOF=1.001. Z=2.

Section 4.5

レドックスによる構造変化を利用した分子認識スイッチング

これまでに明らかにしてきた環状キノイミン四量体のキャビティー開閉について模式的に示すと図. 4.10 のようになる。このキャビティーの開閉機構はパラフェニレンの自由回転がキノイド構造になることで禁制となることと、環状構造から派生する異方性の2つの要素で実現している。すなわち、パラフェニレンはパラ位方向を軸とする回転子として考えることもできるが、それ単独では例え酸化されてキノイド構造が生成したとしても大した出力は得られない。しかし、この自由回転の固定開放をレドックス刺激でスイッチできるパラフェニレンジアミン構造を環状に配置することでキャビティーの開閉という出力を得ることができたのである。このように、分子レベルでの機械的な動きを考えると特に重要なのがいかにして系に異方性を付与するかである。今回、環状構造をうまく使うことでこのような分子モジュールを実現したがこのパラフェニレンジアミンは合成化学者なら誰でも知っている汎用性のある分子骨格であることから、パラシクロファンに限らずに広く他の分子系^[69-73]においても利用できるもの考えられる。

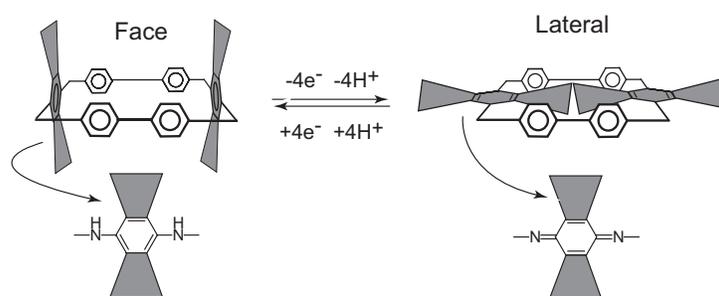


図 4.10: Connection of the active module in an annual manner, and two conformations (face and lateral) of a paracyclophane.

【NMR タイトレーションによるキャビティーコンホメーションの探索】

さて、このキャビティーの開閉はゲスト分子との相互作用からも観測することができる。具体的な実験方法は以下に記述する通りである。ゲストには芳香族カチオンである、1,4-dimethylpyridinium を選んだ。これは、アントラセンの広く広がった電子雲とカチオンと相互作用を期待してのことである。最初に、重クロロホルムを用いてホストの溶液を作成し NMR チューブ管に導入する。ここで、一度 NMR 測定を行い初期状態とする。測定した NMR チューブに、ゲストのストック溶液を 2 μ リットル¹ 刻みでシリンジで加え、ふたをして良く混合させる。ここで、再び NMR 測定を行い 1 当量での測定値とする。これを繰り返し、10 当量すなわち合計 20 μ リットル加えて測定を終了した。この実験において、ホスト側のメチレン水素のシグナル変化をプロットしたのが図. 4.11 である。キャビティーの閉じている AM₄ とのタイトレーションではシクロファンのメチレンプロトンのシフトは全く見られなかった。ところが、キャビティーの開いている RAM₄ においては明確なシフトが観測され相互作用が見られた。DM₄ はキャビティーが閉じているからゲストとの相互作用がないことも予想できるが、キャビティーの開いている RDM₄ においてもゲストとの相互作用は観測されなかった。また、それぞれの直鎖モデル化合物 (図. 4.11 中) と同様に NMR タイトレーションを行ったがシグナルのシフトは全く観測できなかった。以上の結果を総合すると、この系におけるゲストとの相互作用にはアントラセン部分が重要であることが、判明した。比較的広い電子雲をもつアントラセン部分がピリジニウムとカチオン - 相互作用類似の引力により NMR シフトの変化が観測されたものと考えられる。このように、溶液中においてホストのコンホメーション変化すなわちキャビティーの開閉によりゲスト分子との相互作用が All-or-Nothing にコントロールされた。このように、キャビティーをレドックス刺

¹⁾ ちょうどこの体積で NMR チューブ中のホストとゲストが同濃度になるようにあらかじめ調整しておく。このストック溶液はかなり濃厚なゲストの溶液になる

激で可逆に開閉できる全く新しいインテリジェントマテリアルの創製に成功した。

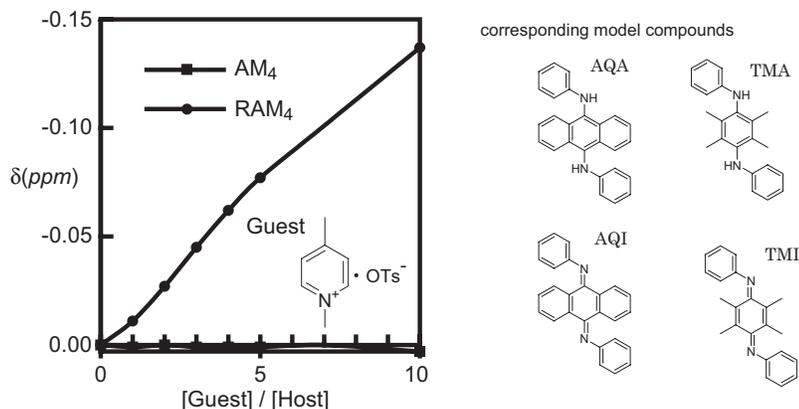


図 4.11: The structure of model compounds and the changes in the chemical shift value of the methylene groups of the cyclophanes during the ^1H NMR titration with a aromatic cationic guest (1,4-dimethylpyridinium p-toluenesulfonate).

【結晶データ】

【Crystal data of AM₄】 C₅₄H₃₆N₄, M = 740.91, triclinic, space group P-1, a = 8.0043(16) Å, b = 9.5872(18) Å, c = 14.335(3) Å, α = 72.281(12)°, β = 74.376(13)°, γ = 66.928(12)°, U = 949.8(3) Å³, Z = 1, D_{calc} = 1.295 g/cm³, μ = 0.587 mm⁻¹, crystal size 0.35 x 0.35 x 0.05 mm, 3346 reflections measured, S = 0.918, R = 0.043, and R_w = 0.137. Red prism crystals of AM₄ were obtained by the slow diffusion of hexane vapor into a chlorobenzene solution of AM₄. A suitable crystal was mounted in a cryoloop. The intensity data were collected at 93.1K on a Rigaku RAXIS-RAPID diffractometer with graphite monochromatized Cu Kα radiation (λ = 1.5419 Å). The structure was solved by a direct method (SHELXS97) on a Dell workstation with the program system CrystalStructure. The structure was refined on F² by full-matrix least square methods using 2863 reflections within I>2.0 (I) and the final R value was 0.043.

【Crystal data of RAM₄】 C₇₂H₅₅Cl₃N₄, M = 1082.61, triclinic, space group P-1, a = 10.093(8) Å, b = 11.144(11) Å, c = 14.14(2) Å, α = 112.39(4)°, β = 107.69(4)°, γ = 94.44(7)°, U = 1367(3) Å³, Z = 1, D_{calc} = 1.315 g/cm³, μ = 0.217 mm⁻¹, crystal size 0.4 x 0.2 x 0.2 mm, 6131 reflections measured, S = 1.892, R = 0.091, and R_w = 0.114. Yellow block crystals of RAM₄ were obtained by the slow diffusion of methanol vapor into a chlorobenzene solution of RAM₄. A suitable crystal was mounted in a cryoloop. The intensity data were collected at 243K on a Rigaku RAXIS-RAPID diffractometer with graphite monochromatized Mo Kα radiation (λ = 0.71069 Å). The structure was solved by direct method (SIR92) on a Dell workstation with the program system CrystalStructure. The structure was refined on F by full-matrix least square methods using 2888 reflections within I>2.0 (I) and the final R value was 0.091. The atomic parameters are listed in the CIF file.

【Crystal data of DM₄】 C₄₆H₄₄N₄, M = 652.88, monoclinic, space group P 21/n, a = 12.215(11) Å, b = 10.101(7) Å, c = 15.761(18) Å, α = 90°, β = 104.25(4)°, γ = 90°, U = 1885(3) Å³, Z = 2, D_{calc} = 1.150 g/cm³, μ = 0.067 mm⁻¹, crystal size 0.6 x 0.2 x 0.2 mm, 3447 reflections measured, S = 0.896, R = 0.063, and R_w = 0.209. Red prism crystals of DM₄ were obtained by the slow diffusion of methanol vapor into a chlorobenzene solution of DM₄. A suitable crystal was mounted on a glass fiber. The intensity data were collected at 298K on a Rigaku RAXIS-RAPID diffractometer with graphite monochromatized Mo Kα radiation (λ = 0.71069 Å). The structure was solved by direct method (SHELXS97) on a Dell workstation with the program system Crystal Structure. The structure was refined on F² by full-matrix least square

methods by using 2546 reflections within $I > 2.0$ (I) and the final R value was 0.063. The atomic parameters are listed in the CIF file.

【Crystal data of RDM₄】 C₅₈H₅₈Cl₂N₄, M = 882.03, orthorhombic, space group Pccn, a = 22.8640(11) Å, b = 20.6713(10) Å, c = 9.9936(5) Å, U = 4723.3(4) Å³, Z = 4, D_{calc} = 1.240 g/cm³, μ = 0.156 mm⁻¹, crystal size 0.60 x 0.50 x 0.25 mm, 4309 reflections measured, S = 1.001, R = 0.068, and R_w = 0.228. Colorless platelet crystals of RDM₄ were obtained by the low diffusion of hexane vapor into a chlorobenzene solution of RDM₄. A suitable crystal was mounted in a cryoloop. The intensity data were collected at 93K on a Rigaku RAXIS-RAPID diffractometer with graphite monochromatized Mo Kα radiation (λ = 0.71069 Å). The structure was solved by direct method (SHELXS97) on a Dell workstation with the program system Crystal Structure. The structure was refined on F₂ by full-matrix least square methods by using 3611 reflections within $I > 2.0$ (I) and the final R value was 0.068. The atomic parameters are listed in the CIF file.

CHAPTER

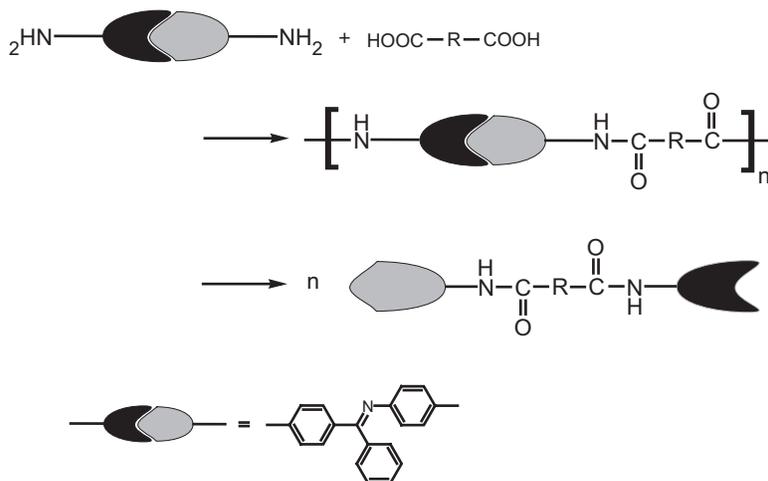
5

イミン結合を主鎖に有する芳香族ポリ
アミドの合成

Section 5.1

芳香族ポリアゾメチンアミドの合成

アミンとジカルボン酸からポリアミドを得るには様々な方法がある。その方法について少し調べてみたい。66 - ナイロンのような脂肪族ポリアミドは、脂肪族ジアミンと脂肪族ジカルボン酸からのナイロン塩を加熱して脱水反応を進めることにより容易に得られる。この場合には、ジカルボン酸の反応性は低い、脂肪族ジアミンが適度の求核性をもっているため、反応が進行する。しかし、芳香族ジアミンは求核性が低く、芳香族ジカルボン酸との組合せから、加熱により高分子量のアラミドを得ることは困難である。芳香族アミノ酸の場合も同様である。ここでカルボン酸誘導体のなかでもっとも反応性に富む酸クロリドを用いると、芳香族ジアミンとも室温内外の温和な条件下で反応するようになる。アラミドはこの組合せから合成するのが常法である。具体的な合成法としては、低温溶液重縮合法と改良界面重縮合法が古典的な方法として 1950 年代末以来知られており、工業的にもこれらの方法によりアラミドが製造されている。低温溶液重縮合法は、DMAc、NMP、ヘキサメチルホスホルアミド (HMPA) などのアミド系溶媒中で室温以下の温度でかき混ぜて反応させる方法であり、これらの溶媒は酸受容剤 (脱離する HCl の捕捉剤) としても機能している。ここで高分子量のアラミド poly(p-phenyleneterephthalamide) を製造するために、当初は NMP - HMPA 系 (2 : 1) を用いて重合が行われていたが、HMPA に発がん性の懸念が生じたため、現在では、NMP - CaCl₂ 系により製造が行われている (アラミドがゲル状に生成する)。改良界面重縮合法は、水と混合しうる有機溶媒 - アルカリ水溶液系で反応を行う方法であるが、テトラヒドロフラン (THF) やシクロヘキサノンなどが好適な溶媒として使用されている。これらのうちとくに低温溶液重縮合法が、実験室的なアラミドの簡便な合成法としてのみならず工業的にも重要性が高い。この他、酸クロリド法に関しては、いくつかの改良法や変法が提案されている。アラミド poly(p-phenyleneisophthalamide) は、クロロホルム - トリエチルアミン塩酸塩系を用いる低温溶液重縮合法によっても容易に合成することができる。先の低温溶液法によるアラミド poly(p-phenyleneterephthalamide) の合成を DMAc - ピリジン - LiCl 系で行うと、生成ゲル中からアラミドが結晶成長し、繊維状のアラミドが得られる。アラミド 17 の合成は、テトラメチル尿素のようなアミド系溶媒 - LiCl 系を用いる低温溶液重縮合法によって達せられるが、このほかにモノマーの針状結晶をそのまま 100 ~ 300 °C に加熱して固相重縮合させる方法や、ヘキサンのような溶媒中にモノマーを分散させ、ピリジンと接触させて固相重縮合を進める低温懸濁法が提案されており、いずれによっても高重合体を得られている。酸クロリド以外のカルボン酸誘導体を用いる活性カルボン酸誘導体法が、反応論的見地から詳細に検討されている。アラミド生成反応において、副生する脱離成分 HX に着目して、酸性度が強く (pKa < 7) かつ分子内一般塩基触媒作用の期待できる脱離成分をジカルボン酸誘導体中に導入すると、酸クロリドに匹敵する高反応性をもち、温和な条件下で反応しうる一群の活性ジエステルや活性ジアミドなどが分子設計できることが明らかにされている。この種の活性ジカルボン酸誘導体の探索はその後も続けられているが、単純なアラミドの合成の際に本法を積極的に利用する場面はほとんどないといえる。上述のように、芳香族ジアミンと芳香族ジカルボン酸からは、加熱のみによって直接アラミドを合成することは困難であるが、この系に適当な縮合剤 (カルボン酸の活性化剤) を加えて反応させると、高分子量のアラミドを得ることができる。縮合剤 Y の役割はカルボン酸を活性化させることであり、この段階で活性カルボン酸誘導体を生成する。引き続き芳香族ジアミンとの反応により、アラミドを生成する。芳香族アミノ酸からの自己重縮合の場合も同様である。このような直接重縮合に関する基礎的研究は、この 10 年余りの間に、主として日本の研究者 (東福次ら、緒方直哉ら、上田充らのグループ) によって展開されてきた。なかでも、東らによって提案された亜リン酸トリフェニル - ピリジン系の縮合剤はもっとも著名であり、これを用いるアラミドの生成反応は “Yamazaki-Higashi 反応” とよばれる。この反応は活性カルボン酸誘導体としてピリジン - N - ホスホニウム塩を経由して進行すると推定されている^[74]。最近、この縮合剤を用いるカルボン酸の活性化機構について別の機構が提案されている。この直接重縮合に適した縮合剤を、ビス (4 - アミノフェニル) エーテルとイソフタル酸からのアラミド 20 と p - アミノ安息香酸からのアラミド 17 の合成を例にとり示すと、(PhO)₃、(PhO)₂PCl₂、PhPOCl₂、[C₃H₇P(O)]₀、POCl₃、SOCl₂ - Et₃N 系、Ph₃P - C₂Cl₆ 系、SiCl₄、Me₂SiCl₂ などがあげられ、これらとピリジンやピリジン - NMP 系などの重合溶媒が組み合わせて好んで使用される。このよう



Scheme 5.13: Hydrolysis of Aromatic Polyamide Containing Phenylazomethine Bonds

に、直接重縮合法により古典的な酸クロリド法に匹敵する高重合体の合成が容易に達せられるようになった。この合成法は実験室的な手段として有用性が高いが、工業的見地からは、高価な縮合剤を多量に使用することや副生物の処理の点で問題を残している。単純な量産型のアラミドの製造には不向きといえる。しかし、目的とする官能基とのみ反応する化学選択性をもつリン系縮合剤の開発が進められていることから、機能性官能基をもつ独特のアラミドを製造する際には本法が生かされる可能性がある。この直接重縮合法の究極は、触媒量の活性化剤を用いて芳香族ジアミンと芳香族ジカルボン酸から高分子量のアラミドを合成することである。典型的なアラミドではないが、ビス(4-アミノフェニル)メタンと脂肪族ジカルボン酸の組合せから熔融重縮合により高分子量のポリアミドが得られることや、亜リン酸トリフェニルが高温下でのポリアミド生成反応を触媒的に促進することなどが知られており、これらを考えあわせると、この周辺からアラミド生成反応に有効な触媒が見出される可能性があり、これによってもっとも合理的なアラミドの製造法が開発、確立されることになろう。ここでは、アラミドの生成反応として“Yamazaki-Higashi 反応”を用いることにする^[75, 76]。

5.1.1 多官能性直鎖モノマーの合成

直鎖状高分子を合成するための二官能性直鎖モノマーを合成した。このモノマーには、後の解重合のことを考えても、2つのアミノ基が1つのアゾメチン結合で連結されているような構造で十分である。そこで、以下のようなモノマーを合成した。

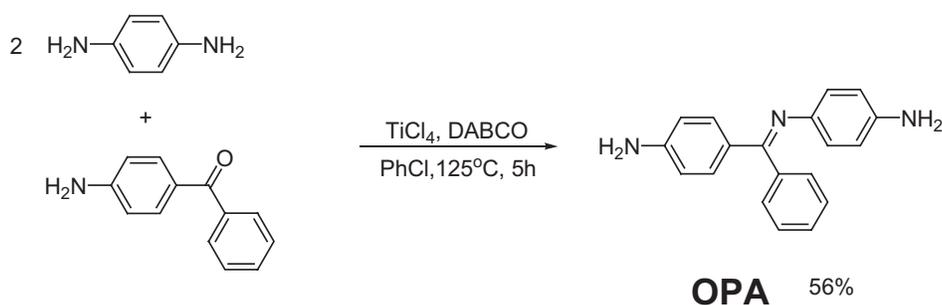


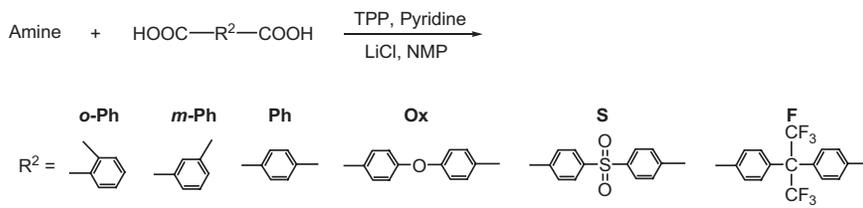
図 5.1: 直鎖二官能性フェニルアゾメチンモノマー

Synthesis of OPA. 4-aminobenzophenone (4.00 g, 20.3 mmol), p-phenylenediamine (4.89 g, 40.6mmol), and DABCO (6.82 g, 60.8 mmol) were dissolved in chlorobenzene (400 mL). Titanium(IV) tetrachloride (2.89 g, 15.2 mmol) was added in a dropwise manner. The addition funnel was rinsed with chlorobenzene (2 mL). The reaction mixture was heated in an oil bath at 125 °C for 5 h. The precipitate was removed by filtration. The

filtrate was concentrated; OPA (3.24 g, 11.3 mmol, 56 %) was isolated by silica gel column chromatography (ethyl acetate:hexane = 1:1-3:1, $R_f = 0.24$ in the solution of ethyl acetate:hexane = 1:1). OPA: $^1\text{H NMR}$ (270 MHz, DMSO-d_6 , TMS atandard, ppm): E isomer : 7.34-7.26(m, 5H), 7.05 (d, $J = 7.6\text{Hz}$, 2H), 6.52 (d, $J = 8.6\text{Hz}$, 2H), 6.32 (d, $J = 8.9\text{Hz}$, 2H), 6.27 (d, $J = 8.9\text{Hz}$, 2H), 5.63 (s, 2H), 4.68 (s, 2H). Z isomer: 7.59 (d, $J = 7.8\text{Hz}$, 2H), 7.41(t, $J = 7.8\text{Hz}$, 1H), 7.38 (dd, $J = 7.4\text{Hz}$, 2H), 6.72 (d, $J = 8.4\text{Hz}$, 2H), 6.45 (d, $J = 8.6\text{Hz}$, 2H), 6.42(d, $J = 8.9\text{Hz}$, 2H), 6.36 (d, $J = 8.9\text{Hz}$, 2H), 5.35 (s, 2H), 4.80 (s, 2H). $^{13}\text{C NMR}$ (67.5 MHz, DMSO-d_6 , TMS standard, ppm): E isomer: 164.89, 151.03, 143.88, 140.74, 137.68, 129.93, 128.91, 127.87, 127.00, 122.38, 113.96, 112.78. Z isomer: 165.25, 148.91, 144.44, 141.02, 140.91, 130.53, 129.73, 128.73, 127.66, 122.38, 113.96, 112.9. IR (KBr): 3410 (asNH_2), 3335 (sNH_2), 1632 (C=N), 1589 (phenyl), EI-MS 287 $[\text{M}]^+$. Anal. calcd for C, 79.41, H, 5.96, N, 14.62. Found: C, 79.12, H, 6.11, N, 14.26. OPA is mixture of E/Z geometric isomers. The ratio E/Z=3.6/1 was confirmed by the integration of the amine protons in $^1\text{H NMR}$ spectra.

5.1.2 ハイパーブランチポリマーの合成

三官能性と二官能性モノマーの重合では分子鎖が高度に分岐したハイパーブランチポリマーが生成するが、ある反応率に達するとゲル化することが統計的研究により説明されている。ここで行う重合ではゲル化することなく重合を進めるための反応条件を検討した。表に示すように反応濃度、反応時間、反応温度を押さえることでゲル化させることなく重合を進めた。アミンモノマーはCPA3aを用いた。



Run	Amine	Carboxylic acid	Yield/%	Mw/x10 ⁴	Td _{10%} /°C	DR /x10 ⁻² s ⁻¹
1	OPA	o-Ph	5	—	—	
2	OPA	m-Ph	94 (polyOPA-m-Ph)	3.0	459	
3	OPA	Ph	99 (polyOPA-Ph)	12.1	464	6.5
4	OPA	Ox	99 (polyOPA-Ox)	5.7	440	
5	OPA	S	99 (polyOPA-S)	4.8	437	
6	OPA	F	94 (polyOPA-F)	4.1	446	14
7	CPA2	Ph	98 (polyCPA2-Ph)	2.0	521	2.6
8	CPA2	Ox	99 (polyCPA2-Ox)	4.5	490	
9	CPA2	S	99 (polyCPA2-S)	5.1	457	
10	CPA2	F	99 (polyCPA2-F)	5.3	450	2.8
11	CPA3	Ph	79 (polyCPA3-Ph)	4.8	538	1.7
12	CPA3	Ox	86 ^a (polyCPA3-Ox)	3.8	518	

図 5.2: Synthesis of Polyamide Having Phenylazomethine Units

【polyCPA3-Ph】 Synthesis of polyCPA3-Ph. In a flask, CPA3a (0.200 g, 0.343 mmol), terephthalic acid (0.057 g, 0.343 mmol), and LiCl (0.306 g) were dissolved in N-methyl-2-pyrrolidinone (NMP) (5.0 mL), then pyridine (3.7 mL) and triphenyl phosphite (TPP) (0.213 g, 0.686 mmol) were charged into the flask under nitrogen atmosphere. The solution was stirred at just 80 °C for 75m exactly. After the temperature was decreased to room temperature, the solution was poured into methanol (400 mL) to precipitate the polymer. The polymer was collected by filtered and washed with methanol. PolyCPA3-Ph (0.179 mg, 79 %) was obtained after drying at 85°C under vacuum for 12 h. IR (KBr): 3337 (NH), 1661 (C=N), 1591

(phenyl), 1523 (C=O), 845, 689.

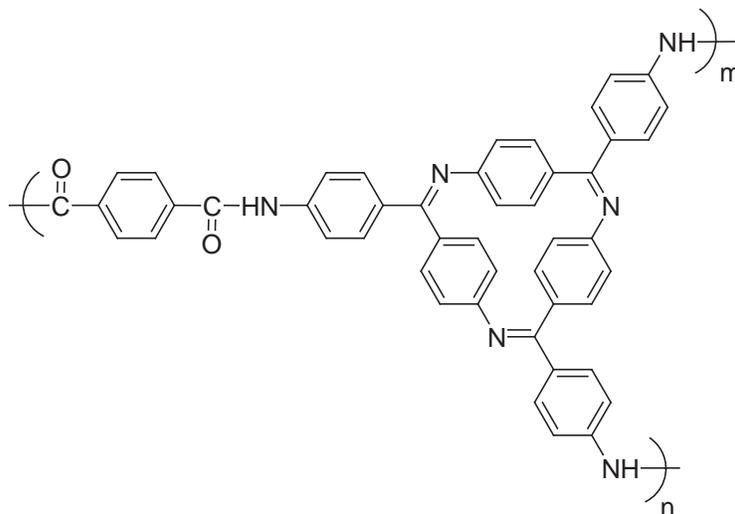


図 5.3: polyCPA3-Ph

【polyCPA3-Ox】 Synthesis of polyCPA3-Ox. In a flask, CPA3 (0.150 g, 0.257 mmol), 4,4'-oxybis(benzoic acid) (0.066 g, 0.257 mmol), and LiCl (0.230 g) were dissolved in N-methyl-2-pyrrolidinone (NMP) (3.8 mL), then pyridine (2.8 mL) and triphenyl phosphite (TPP) (0.160 g, 0.515 mmol) were charged into the flask under nitrogen atmosphere. The solution was stirred at just 80 °C for 2h25m exactly. After the temperature was decreased to room temperature, the solution was poured into methanol (400 mL) to precipitate the polymer. The polymer was collected by filtered and washed with methanol. PolyCPA3-Ox (0.207 mg, 86 %) was obtained after drying at 85 °C under vacuum for 12 h. IR (KBr): 3344 (NH), 1654 (C=N), 1593 (phenyl), 1515 (C=O), 1237 (- O -), 845, 700.

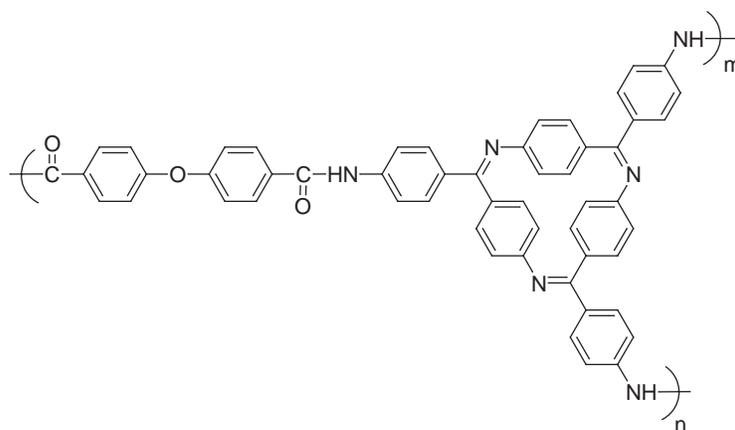


図 5.4: polyCPA3-Ox

5.1.3 直鎖ポリマーの合成

直鎖状のポリマー合成にあたって、持ちいたモノマーは環状モノマーの CPA2a と直鎖モノマーの OPA である。

【polyOPA-m-Ph】 Synthesis of polyOPA-m-Ph. In a flask, OPA (0.200 g, 0.696 mmol), isophthalic acid (0.116 g, 0.696 mmol), and LiCl (0.098 g) were dissolved in N-methyl-2-pyrrolidinone (NMP) (1.4 mL), then

pyridine (1.0 mL) and triphenyl phosphite (TPP) (0.432 g, 1.39 mmol) were charged into the flask under nitrogen atmosphere. The solution was stirred at just 95 °C for 3h. After the temperature was decreased to room temperature, the solution was poured into methanol (400 mL) to precipitate the polymer. The polymer was collected by filtered and washed with methanol. PolyOPA-m-Ph (0.263 mg, 90 %) was obtained after drying at 85 °C under vacuum for 12 h. IR (KBr): 3318 (NH), 1656 (C=N), 1594 (phenyl), 1516 (C=O), 841, 702.

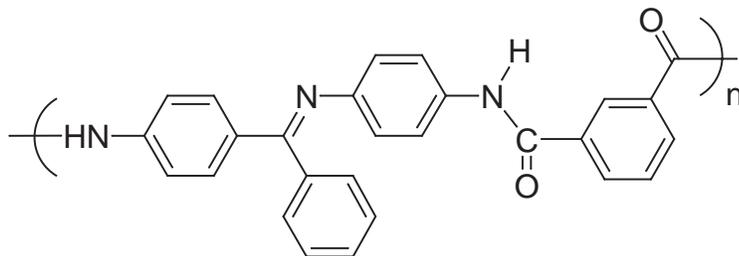


図 5.5: polyOPA-m-Ph

【polyOPA-Ph】 Synthesis of polyOPA-Ph. In a flask, OPA (0.200 g, 0.696 mmol), terephthalic acid (0.116 g, 0.696 mmol), and LiCl (0.098 g) were dissolved in N-methyl-2-pyrrolidinone (NMP) (1.4 mL), then pyridine (1.0 mL) and triphenyl phosphite (TPP) (0.432 g, 1.39 mmol) were charged into the flask under nitrogen atmosphere. The solution was stirred at just 95 °C for 3h. After the temperature was decreased to room temperature, the solution was poured into methanol (400 mL) to precipitate the polymer. The polymer was collected by filtered and washed with methanol. PolyOPA-Ph (0.288 mg, 99 %) was obtained after drying at 85 °C under vacuum for 12 h. IR (KBr): 3398 (NH), 1650 (C=N), 1594 (phenyl), 1514 (C=O), 922, 772, 693.

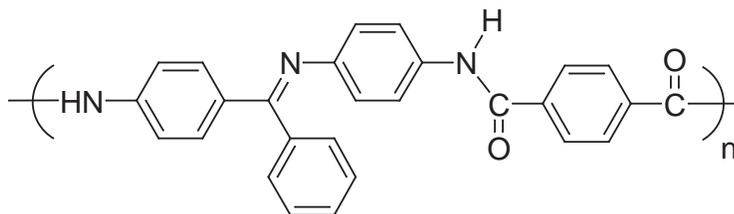


図 5.6: polyOPA-Ph

【polyOPA-Ox】 Synthesis of polyOPA-Ox. In a flask, OPA (0.200 g, 0.696 mmol), 4,4'-oxybis(benzoic acid) (0.180 g, 0.696 mmol), and LiCl (0.141 g) were dissolved in N-methyl-2-pyrrolidinone (NMP) (2.0 mL), then pyridine (1.5 mL) and triphenyl phosphite (TPP) (0.432 g, 1.39 mmol) were charged into the flask under nitrogen atmosphere. The solution was stirred at 100 °C for 5h. After the temperature was decreased to room temperature, the solution was poured into methanol (500 mL) to precipitate the polymer. The polymer was collected by filtered and washed with methanol. PolyOPA-Ox (0.350 mg, 99 %) was obtained after drying at 85 °C under vacuum for 12 h. IR (KBr): 3309 (NH), 1654 (C=N), 1595 (phenyl), 1512 (C=O), 1239 (Ar-O-Ar), 844, 759, 700

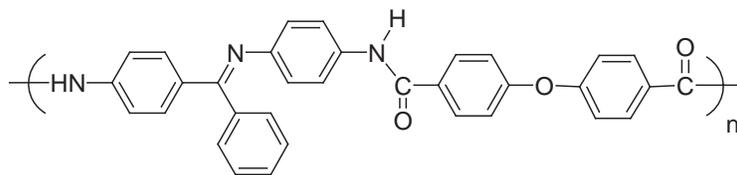


図 5.7: polyOPA-Ox

【polyOPA-S】 Synthesis of polyOPA-S. In a flask, OPA (0.200 g, 0.696 mmol), 4,4'-Dicarboxydiphenyl Sulfone (0.213 g, 0.696 mmol), and LiCl (0.098 g) were dissolved in N-methyl-2-pyrrolidinone (NMP) (5.0 mL), then pyridine (1.0 mL) and triphenyl phosphite (TPP) (0.432 g, 1.39 mmol) were charged into the flask under nitrogen atmosphere. The solution was stirred at 100 °C for 3h. After the temperature was decreased to room temperature, the solution was poured into methanol (500 mL) to precipitate the polymer. The polymer was collected by filtered and washed with methanol. PolyOPA-S (0.377 mg, 97 %) was obtained after drying at 85 °C under vacuum for 12 h. IR (KBr): 3353 (NH), 1656 (C=N), 1596 (phenyl), 1516 (C=O), 1320 (SO₂), 844, 703

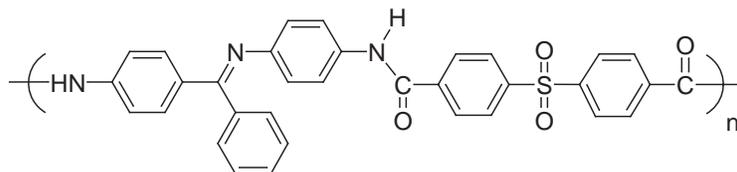


図 5.8: polyOPA-S

【polyOPA-F】 Synthesis of PolyOPA-F. In a flask, OPA (0.200 g, 0.696 mmol), 2,2-bis(4-carboxyphenyl)-hexafluoropropane 273 g, 0.696 mmol, and LiCl (0.098 g) were dissolved in N-methyl-2-pyrrolidinone (NMP) (10 mL), then pyridine (1.0 mL) and triphenyl phosphite (TPP) (0.432 g, 1.39 mmol) were charged into the flask under nitrogen atmosphere. The solution was stirred at 100 °C for 3h. After the temperature was decreased to room temperature, the solution was poured into methanol (500 mL) to precipitate the polymer. The polymer was collected by filtered and washed with methanol. PolyOPA-F (0.357mg, 80 %) was obtained after drying at 85 °C under vacuum for 12 h. IR (KBr): 3317 (NH), 1656 (C=N), 1597 (phenyl), 1515 (C=O), 849, 701.

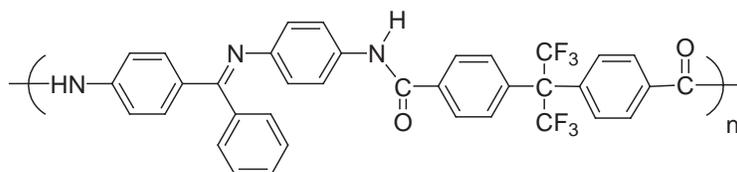


図 5.9: polyOPA-F

【polyCPA2-Ph】 Synthesis of polyCPA2-Ph. In a flask, CPA2 (0.150 g, 0.264 mmol), terephthalic acid (0.044 g, 0.264 mmol), and LiCl (0.353 g) were dissolved in N-methyl-2-pyrrolidinone (NMP) (5.0 mL), then pyridine (3.8 mL) and triphenyl phosphite (TPP) (0.164 g, 0.529 mmol) were charged into the flask under nitrogen atmosphere. The solution was stirred at 95 °C for 3h. After the temperature was decreased to room temperature, the solution was poured into methanol (400 mL) to precipitate the polymer. The polymer was

collected by filtered and washed with methanol. PolyCPA2-Ph (0.142 mg, 77 %) was obtained after drying at 85 °C under vacuum for 12 h. IR (KBr): 3335 (NH), 1664 (C=N), 1593 (phenyl), 1521 (C=O), 962, 846, 700.

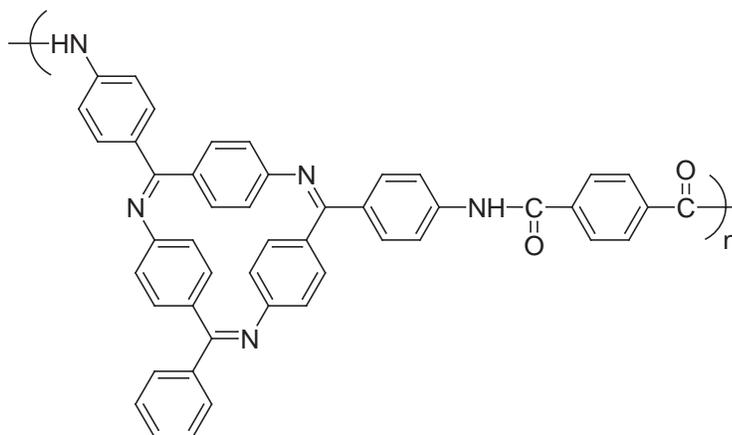


図 5.10: polyCPA2-Ph

【polyCPA2-F】 Synthesis of polyCPA2-F. In a flask, CPA2 (0.150 g, 0.26 mmol), 2,2-bis(4-carboxyphenyl)-hexafluoropropane (0.104g, 0.26 mmol), and LiCl (0.353 g) were dissolved in N-methyl-2-pyrrolidinone (NMP) (5.0 mL), then pyridine (3.8 mL) and triphenyl phosphite (TPP) (0.164 g, 0.52 mmol) were charged into the flask under nitrogen atmosphere. The solution was stirred at just 100 °C for 7h. After the temperature was decreased to room temperature, the solution was poured into methanol (500 mL) to precipitate the polymer. The polymer was collected by filtered and washed with methanol. PolyCPA2-F (0.226 mg, 92 %) was obtained after drying at 85 °C under vacuum for 12 h. IR (KBr): 3364 (NH), 1670 (C=N), 1594 (phenyl), 1514(C=O), 848, 701.

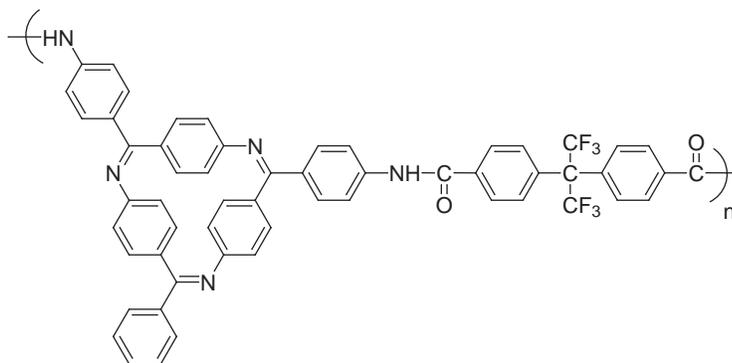


図 5.11: polyCPA2-F

【polyCPA2-S】 Synthesis of polyCPA2-S. In a flask, CPA2 (0.150 g, 0.26 mmol), 4,4'-Dicarboxydiphenyl Sulfone (0.081 g, 0.26 mmol), and LiCl (0.306 g) were dissolved in N-methyl-2-pyrrolidinone (NMP) (5.0 mL), then pyridine (3.7 mL) and triphenyl phosphite (TPP) (0.213 g, 0.686 mmol) were charged into the flask under nitrogen atmosphere. The solution was stirred at just 80 °C for 75m exactly. After the temperature was decreased to room temperature, the solution was poured into methanol (400 mL) to precipitate the polymer. The polymer was collected by filtered and washed with methanol. PolyCPA2-S (0.204 mg, 92 %)

重量平均分子量で 20,000 ~ 120,000 であり、高分子量のポリマーが得られている。分岐型高分子では、40,000 前後の分子量がでていたが先も述べたようにこれは実際よりも小さな値である (図. ??)。

5.1.5 ポリマーの構造解析

合成したポリマーの ^1H NMR を測定した。アミド結合の生成は、10 ~ 11ppm に生じるピークの存在により NMR 測定からはっきりと同定できる。ここに示したポリマーではアミドプロトンに帰属できるピークが観測できている。また、5.95ppm に観測されていたアミンモノマーのアミノ基のプロトンは消失していることから、重合反応により高分子化されたことがここでも確認された。このアミドプロトンに帰属されるピークを詳しく見てみると、三官能性モノマーから合成したハイパーブランチポリマーでは 1 つのピークのみが観測されが、OPA モノマーから合成したポリマーでは多くのピークが観測された。用いたカルボン酸はすべて対称な化合物であるので、このことは、OPA モノマーが非対称な化合物であることを示している。OPA の合成でも記述したように、OPA にはイミン結合由来の E/Z 幾何異性が存在する。これは、Head - Tail の結合様式が生じる原因にもなる。この 2 つの効果で、polyOPA-Ox のアミドプロトンは 8 つのピークとなって出現しているのである。CPA3a モノマーは単一の構造であるために、このように対称なモノマーと重合させたときのアミドプロトンは 1 つしか観測されない。

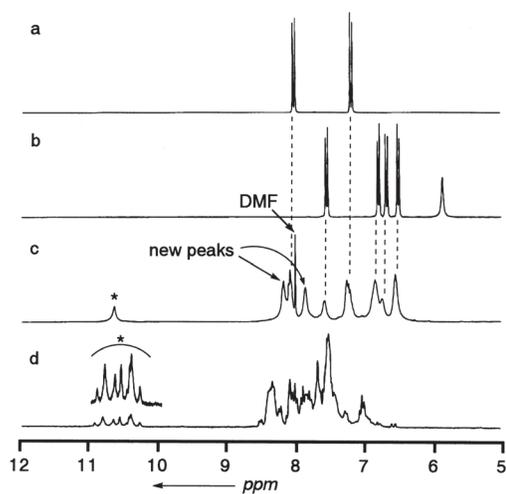


図 5.14: ^1H NMR spectra of (a) oxibis(benzoic acid), (b) CPA-3a, (c) polyCPA3-Ox, and (d) polyOPA-Ox. The indicated peaks (*) are attributed to amide protons.

Section 5.2

ポリアミドアゾメチンの熱特性と化学分解

5.2.1 ポリフェニルアゾメチンの耐熱性評価

合成したポリマーの熱特性を評価するために、差動型示差熱天秤で 10 % 熱重量減少温度を測定した。ここで差動型示差熱天秤の原理を述べるが、これは簡単に言えば電気炉の中に天秤があるようなものである。天秤の片方にはポリマー試料を置き、片方に熱的に不活性な物質（たいていはアルミナを用いる）をリファレンスとして載せる。このとき、試料を入れるパンは高温化でも変成しない白金製の物を用いる。最初室温下で試料の重さを測定しておく。電気炉の温度が上昇し、ポリマーを構成する分子が切断され空中に飛んでいくとポリマーの重量が次第に軽くなる。始めの重量から 10 % 減少したときの電気炉の温度を 10 % 熱重量減少温度と言い、 $Td_{10\%}$ と表示する。熱重量減少温度の測定条件を示す。

昇温速度: 20 / min
 リファレンス: アルミナ
 雰囲気: N_2 フロー
 温度測定範囲: 25 ~ 1000

【ポリフェニルアゾメチンの耐熱性】

Polymer	TGA weight loss /°C 10%	Polymer	TGA weight loss /°C 10%
	330		521
	493		538
	500	$X = \begin{cases} SO_2 & 457 \\ C(CF_3)_2 & 450 \\ O & 490 \end{cases}$	
	410		
	m- 459 p- 464		
	$X = \begin{cases} SO_2 & 437 \\ C(CF_3)_2 & 446 \\ O & 440 \end{cases}$		

図 5.15: 各種ポリマーの TG

実際の測定結果を以下に示す。他のビニルポリマーやエンブラのデータも合わせて示す。耐熱性に関しては最高で $Td_{10\%}$ が 538 であり他のエンブラと比較しても遜色ない。耐熱性という尺度ではエンブラとしての性能を有していると考えられる。合成したポリアミドは、表に比較のために示してあるエンジニアリングプラスチックのポリアミドやスーパーエンジニアリングプラスチックのポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィドと同等の耐熱性を示すことが判明した。また、耐熱性について環状構造が入ることで直鎖のものに比べて約 60 の耐熱性が向上している。環状構造を持つ直鎖状、樹状高分子を比較するとこちららも約 20 の耐熱性の向上が見られる。これは、架橋にもと基づくものと考えられる。

【構造と耐熱性の関係】

- (1) 立体的に大きな環状ユニットが入ると耐熱性が向上する。($Td_{10\%}$: polyOPA-Ph; 463 , polyCPA2-Ph; 521)。

- (2) 分岐構造が入ると、より熱安定性が増すが、これは架橋にもと基づくものと考えられる ($Td_{10}\%$: polyCPA2-Ph; 521, polyCPA3-Ph; 538)。
- (3) アミンモノマーが同じならば、用いるジカルボン酸のうちテレフタル酸を用いたポリマーの耐熱性の方が高い。
- (4) エーテル結合が入ると対応するテレフタル酸ポリマーよりも 20~30 耐熱性が下がる。

アゾメチン結合がちょうど解重合するように、加水分解されてもとのアミンとケトンに戻るといふ反応は、合成したポリマーのケミカルリサイクルの鍵反応となる。ここでは、この加水分解について詳細に検討し、合成したポリマーが加水分解を受けケミカルリサイクルに耐えうるのかについて述べる。

5.2.2 加水分解反応速度定数の測定

アゾメチン結合の加水分解反応機構において、アゾメチン結合の加水分解は酸によって触媒される。アゾメチン結合 1 つに水 1 分子が付加し、水素結合はアミンが側に、酸素原子はケトン側に供給され、脱水前のモノマーに戻る。

アゾメチンの加水分解機構は判明したが、それではこの加水分解反応をどのように評価すればよいのか。具体的には加水分解反応速度定数を算出する方法を見出さなければならない。加水分解反応の評価にあたっては、紫外可視吸収スペクトルを用いることにした。アゾメチン結合は、中性から塩基性下では 300 から 350nm 付近にアゾメチン結合由来の吸収を有しているが、酸性下では、イミンのプロトン化に伴う red shift が生じ、400~450nm に吸収が移る。実際の加水分解は酸性溶液中で行うので、このプロトン化した吸収は、アゾメチン結合が加水分解をし消失していけば、減少、さらには消失するはずである。そこで、このプロトン化したイミンの吸光度の経時変化から加水分解反応速度や分解率を決定した。

測定条件分解後、生成すると思われる物質の濃度で $4 \times 10^{-5}M$ の高分子溶液を調製した。用いた溶媒は THF : DMF=1:1 混合溶媒を用いた。この溶液を正確に 3ml 計りとり、ふた付の UV セルに導入後、濃硫酸:水=1:2 の希硫酸を 200 μ l 加え測定を開始した。すると図に示すように、400nm 付近の吸光が出現し等吸収点を持って消失した。吸光が消失したことからイミン部位の加水分解は、定量的に速やかにモノマーユニットに分解されることが明らかとなった。この吸光度変化から、加水分解速度定数を擬一次条件に基づいて算出した。

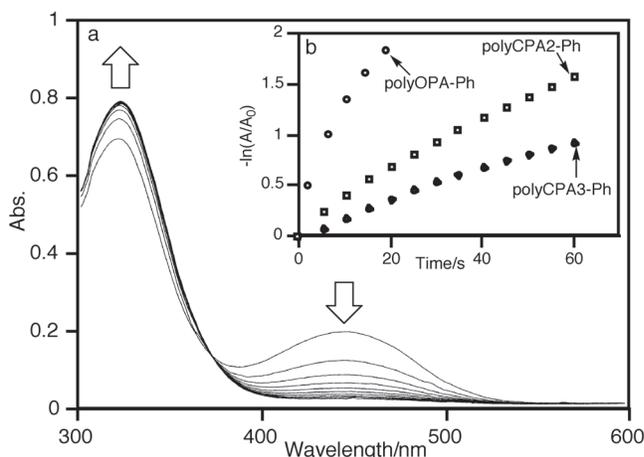


図 5.16: (a) UV-vis spectral change in polyCPA3-Pf in an acidic solution (DMF/THF = 1:1 including 0.4M sulfuric acid). (b) Relationship between $-\ln(A/A_0)$ and time.

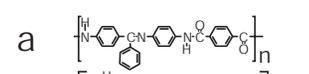
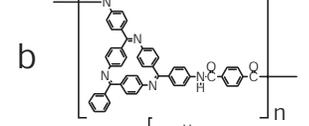
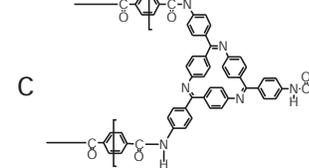
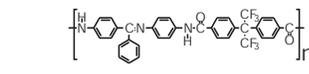
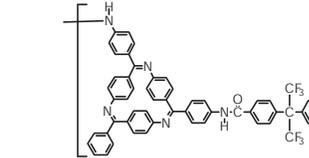
Polymer	rate constant of hydrolysis ($\times 10^{-2} \text{sec}^{-1}$)
	6.5
	2.6
	1.7
	14
	2.8

図 5.17: 加水分解反応速度定数

直鎖ポリマーは環状構造の入ったポリマーよりも最高で 8 倍加水分解反応速度が大きく、分解しやすいことが判明した。環状構造の入ったポリマー同士では大きな差異は見られなかった。イミンの個数に対する酸濃度を合わせてあるので、直鎖ポリマーではポリマー濃度が環状構造が入ったポリマーよりも 3 倍濃い状態である。

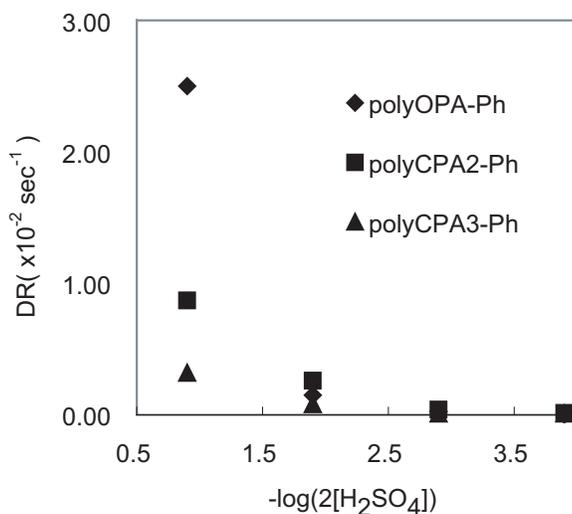


図 5.18: Relationship between the concentration of sulfuric acid and degradation rate(DR) of each polymer in the area $-\log[2(\text{H}_2\text{SO}_4)]$ is less than 10^{-7}s^{-1}

【加水分解生成物の構造解析】 スペクトル上では、定量的な加水分解の様子が観測されたが、実際に加水分解生成物の構造を調べた。バルクでの分解反応条件を書く。PolyCPA3-Ph 1g を THF : H₂O = 9:1 の混合溶媒 100ml に溶解させ、濃硫酸 3ml を加えて 15 時間攪拌した。濃硫酸を投入すると、溶液が赤く染まったが、やがて減少し 15 時間後には淡い黄色となった。

【加水分解生成物の同定】 パルクで加水分解させたポリマーを精製工程なしに、crude の状態で NMR を観測したところ、実際に予想された分解生成物であると同定できた。重要なのは、アミド結合はそのまま無傷で残っているということである。アミド結合は切断されずに、アゾメチン結合のみが切断された。すなわち、ここでいう分解とは無秩序な分解ではなく規則的な分解であるということである。ケミカルリサイクルを考えたときにはこのことは、非常に重要である。このように、加水分解反応は速やかに定量的に、部位特異的に進行した。

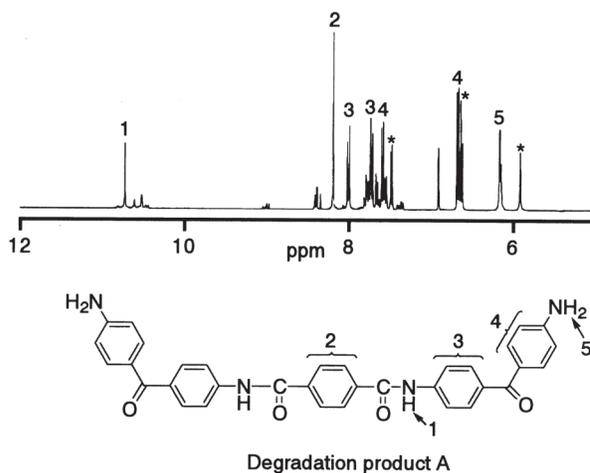


図 5.19: ¹H NMR spectra of the crude products during the hydrolysis of polyCPA3-Ph. The preferential formation of hydrolysate A was confirmed by the spectrum, and the marked peaks(*) were attributed to 4,4'-diaminobenzophenone.

【リサイクルエンブラとしての見通し】 さて、ここまでケミカルリサイクルできるエンブラを目指して分子設計から実際の合成、そして物性の評価を行ってきたが、ケミカルリサイクルできるエンブラとしての見通しを述べたい。エンブラの1つの機能である耐熱性に関しては、十分にクリアできると考えられる。他のエンブラとの比較でも遜色のない結果を示している。ケミカルリサイクルに供することができるかと考えれば、これも速やかで定量的、また室温下温和な条件下で加水分解が進行したことから、ケミカルリサイクルは可能であると考えられる。

将来展望

環状構造は分子トポロジーそのものが化学者の創造性を刺激してくれる。それは、分子認識への応用という点だけではなく、構造そのものが興味の対象になる。シクロファンは定義が芳香環が環状に連結された化合物であることを考えるとかなり広範な環状化合物に対してシクロファンと呼ぶことができる。しかし、シクロファンの研究において過去に系統的な研究が行われているとはいえ、それはシクロファンの分子機能という点においてはまだ十分であるとはいえない。例えば、本研究で扱った環状フェニルアゾメチンは不飽和結合による連結形式のシクロファンであると考えることができる。本研究のシクロファンの分子機能という点において最も重要な役割を果たしているのが窒素原子である。これまで不飽和連結型のシクロファンは炭素と水素からなるホモ系がほとんどであったがホモ系は分子の機能化という点においては不利であると言わざるを得ない。レドックス活性化や超分子化を考えたとき窒素原子が極めて魅力的な構成単位であると思われる。本研究のフェニル型の環状フェニルアゾメチンは窒素炭素不飽和結合連結のみによるシクロファン化合物として過去に例がなかった。これは環状アゾメチン自体の溶解性が極めて低いために構造解析がこれまでほとんど進んでいなかったことや、環状化が困難であったためである。本研究では、脱水剤として四塩化チタンやその錯体と反応基質としてフェニル型の構造を用いれば容易に環状化が進行することを初めて明らかにした。さらに、反応条件を検討することにより環状化合物だけを選択的に合成する方法を見出した。これは、環状化合物の単離に有利であることだけではなく、環状物の収率向上にも決定的であった。さらに、得られた環状フェニルアゾメチンは 1位の芳香環がレドックスの安定化に寄与し優れたレドックス応答性環状体であることと、そのレドックス機構を電気化学および分光化学的測定から明らかにした。また、二重結合連結に基づく幾何異性は環状体の形を決める上で重要な要因であるが、2つの重合形式において得られた環状体のうちそれぞれ8量体までの構造をすべてX線結晶構造解析により決定することができた。また、配位性のイミンを足場とした高分子金属錯体の構造や結晶中での分子パッキングも明らかになり、バルクでの分子集積における精密制御に関しての知見が得られた。以上の構造解析は今後この物質から機能を引き出す上で重要な基礎データを与えた。この他に、イミンの還元反応を用いた飽和型のシクロファンを合成し、レドックス特性を制御することも明らかにした。電気化学計測から環状フェニルアゾメチンはそのキャビティー構造を4重に変換できるスイッチ材料であることを突き止めた。

これをさらに突き進め、環状キノイミンに展開した。環状キノイミンについても高選択的合成を達成した。環状キノイミンの部分構造であるキノジイミン構造は優れたレドックス性能と導電性を有するポリアニリンの酸化型構造であるが、この環状キノイミンも極めて安定で可逆性の高いレドックス性能を示した。環状フェニルアゾメチンにおいてキャビティーの構造変換を明らかにしたが、環状キノイミン4量体においてはレドックスに連動したキャビティー構造変換をX線結晶解析とNMR測定から直接明らかにした。その結果、この環状体は電気でキャビティーを開閉できる新規インテリジェントマテリアルであることを実証した。シクロファンにおけるキャビティーの開閉は分子認識の最も直接的な制御につながるが、ゲストとの相互作用がこの開閉によりAll-or-Nanoにスイッチングできた。これは、外部刺激に応答してシクロファンキャビティーを開閉させた分子認識をスイッチングできた初めての例である。

本研究を下記のように総括する。

- (1)新規シクロファンとして環状フェニルアゾメチンに着目し、高選択的高収率な合成法を開発した
- (2)2種類の環状フェニルアゾメチンについてそれぞれ8量体までの結晶構造を明らかにした
- (3) A_2B_2 環状体の可逆な酸化還元特性を見出し、レドックス機構を明らかにした
- (4) A_2B_2 環状フェニルアゾメチンはレドックスに連動してキャビティーを4重に構造変化させることが判明した
- (5)環状キノイミン構造を用いてレドックス開閉型キャビティーの構築に初めて成功した
- (6)キャビティーの構造変換によりゲスト分子認識能をAll-or-Nanoに制御できた
- (7)高分子材料における耐熱性と加水分解特性とを両立させるコンセプトを提唱し実証した

【将来展望】 ナノテクノロジーに大きな注目が集まっており、今なおデバイスの小型化に関する要求は絶えない。

デバイスの小型化においてその究極は分子機械にあると考えている。分子機械は、ナノメートルレベルで機械的な出力を与える分子のことである。これまで、分子動作モジュールとしてアルケンの異性化を利用した光駆動の分子動作機構 (図. 5.20(a)) やロタキサンを利用した分子シャトル (図. 5.20(b)) などが提唱され実証されている。

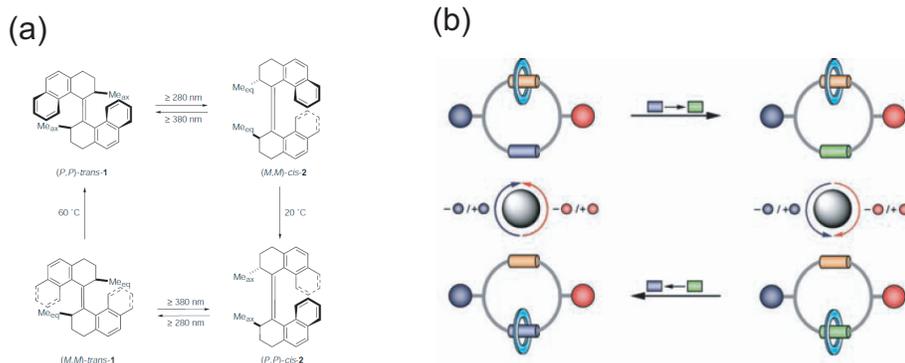


図 5.20: (a)Light-driven monodirectional molecular rotor.^[62] (b) A Reversible Synthetic Rotary Molecular Motor.^[61]

生体内にある分子機械はまさに超精密精巧に作られているが (図. 5.21) これを我々のボトムアップ的手法で合成できる可能性は現状においては厳しい。今必要なことは、外部刺激に应答して機械的な動きを与える基本的な分子骨格を探索構築し、実際に試してみるしかない。このような基本てきなパーツが揃えばあるいはより複雑な機能を出力できる分子機械を構築することができるはずである。この基本的なパーツが今不足しているといって良い。分子機械をつくる分子パーツに関する探索は遅々として進んでいないのが現状であろう。しかし、本研究のように誰もが知っているパラフェニレンジアミンという分子パーツから分子ゲートの最も基本的なプロトタイプを構築できることは、実は見方を変えて分子の構造変化を観察すれば分子機械のパーツになりうることを実証していると考えている。すなわち、分子機械の法則である「異方性」「可逆性」「エネルギー供給」を満たす分子系はどれも分子機械として資格を持っている。単結合自由回転は昔から我々に分子モーターを想像させてきたが、これは自発的な回転であり仕事を取り出すことはできない。パラパラフェニレンは軸構造をもっておりその共役内でレドックスが生じるとキノイド構造をとり軸構造が壊れる。このパラフェニレンのベンゼノイド・キノイド構造変換こそこの論文で紹介した分子ゲート構築の肝である。もしこれに「異方性」「可逆性」「エネルギー供給」という要素が加われば分子機械の構築ができるからだ。私は、このようにありふれた分子骨格の中から分子機械構築のための分子パーツ・分子モジュールがかなり存在していて、それを用いた分子動作機構が近いうちに研究トピックのぼり、より複雑な分子機械が出現することを将来の展望としている。今後、この分野から実際にデバイスとして実用化がなされる研究成果が挙がることを願ってやまない。

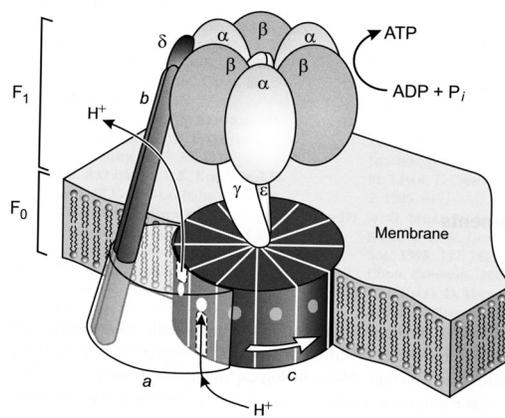


图 5.21: Natural molecular-level machine. F₀F₁ ATP Synthase.^[77]

参考文献

- [1] CHANG, T.-C.; Li, C.-H. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **1993**, *31*, 1423.
- [2] Yang, C.-J.; Jenekhe, S. A. *Macromolecules* **1995**, *28*, 1180.
- [3] 高分子学会 (編), 高分子の合成と反応 2, 共立出版.
- [4] Teasley, M. F.; Wu, D. Q.; Richard L. Harlow *Macromolecules* **1998**, *31*, 2064.
- [5] Tobe, Y.; Utsumi, N.; Kawabata, K.; Nagano, A.; Adachi, K.; Araki, S.; Sonoda, M.; Horose, K.; Naemura, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5350.
- [6] Zhao, D.; Moore, J. S. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3548.
- [7] Melson, G. A.; Busch, D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 4834.
- [8] Melson, G. A.; Busch, D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1706.
- [9] Cantrell, G. K.; Meyer, T. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8035.
- [10] Cantrell, G. K.; Geib, S. J.; Meyer, T. Y. *Organometallics* **1999**, *18*, 4252.
- [11] Cantrell, G. K.; Geib, S. J.; Meyer, T. Y. *Organometallics* **2000**, *19*, 3562.
- [12] Tezuka, Y.; Oike, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11570.
- [13] Oike, H.; Mouri, T.; Tezuka, Y. *Macromolecules* **2001**, *34*, 6592.
- [14] 日本化学会 (編), 季刊化学総説 超分子を目指す化学, 学会出版センター, 1997.
- [15] Odashima, K.; Itai, A.; Iitaka, Y.; Koga, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2504.
- [16] Odashima, K.; Itai, A.; Iitaka, Y.; Arata, Y.; Koga, K. *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 4347.
- [17] Odashima, K.; Koga, K. *Hererocycles* **1981**, *15*, 1151.
- [18] 木下一彦, 日本分光学会測定法シリーズ 蛍光測定 - 生物化学への応用, 学術出版センター, 1983, 第3巻.
- [19] Haino, T.; Yanase, M.; Fukuzawa, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 997.
- [20] Tashiro, K.; Aida, T.; Zheng, J.; Kinbara, K.; and S. Sakamoto, K. S.; Yamaguchi, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9477.
- [21] Tabushi, I.; Yamada, H.; Kuroda, Y. *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 1946.
- [22] Baker, W.; McOmie, J. F. W.; Norman, J. M. *J. Chem. Soc.* **1951**, 1114.
- [23] Pierre, J. L.; Baret, P.; P. Chautemps; Armand, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2986.
- [24] Deans, R.; Niemz, A.; Breinlinger, E. C.; Rotello, V. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10863.
- [25] Nabeshima, T.; H. Furusawa; Y. Yano *Angew. Chem., Int. Ed.* **1994**, *33*, 1750.
- [26] Y. Liu; Flood, A. H.; Stoddart, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9150.
- [27] Kaifer, A. E. *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 62.
- [28] Ariga, K.; Y. Terasaka; Sakai, D.; Tsuji, H.; Kikuchi, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7835.
- [29] Shinkai, S.; Honda, Y.; Y. Kusano; Manabe, O. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 848.
- [30] Shinkai, S.; Kouno, T.; Kusano, Y.; Manabe, O. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1982**, *1*, 2741.
- [31] Jr, J. R.; Trend, J. E.; Wattley, R. V.; Chakravorti, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4333.
- [32] Deans, R.; Niemz, A.; Breinlinger, E. C.; Rotello, V. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10863.
- [33] Boal, A. K.; Rotello, V. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 5019.
- [34] Hua, M.; Hwang, G.; Chuang, Y.; Chen, S.; Tsai, R. *Macromolecules* **2000**, *33*, 6235.
- [35] Yang, G.; Jikei, M.; Kakimoto, M. *Macromolecules* **1999**, 2215.
- [36] Flory, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2718.
- [37] Burgath, A.; Sunder, A. F. H. *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 782.
- [38] Parker, D.; Feast, W. J. *Macromolecules* **2001**, *34*, 2048.
- [39] P. Bharathi; Moore, J. S. *Macromolecules* **2000**, *33*, 3212.
- [40] Gong, C.; Miravet, J.; Fréchet, J. M. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1999**, *37*, 3193.
- [41] Higuchi, M.; Kimoto, A.; Shiki, S.; Yamamoto, K. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 5680.
- [42] Higuchi, M.; Yamamoto, K. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1881.

- [43] Hamilton, P. M.; McBeth, R.; Becebrede, W.; Sisler, H. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 2881.
- [44] Hecht, S.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4084.
- [45] Zimmerman, S. C.; Zeng, F.; Reichert, D. E. C.; Kolotuchin, S. V. *Science* **1996**, *271*, 1095.
- [46] Percec, V.; Cho, W.; Ungar, G.; Yeardley, D. J. P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 1597.
- [47] Higuchi, M.; Shiki, S.; Yamamoto, K. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3079.
- [48] Higuchi, M.; Shiki, S.; Ariga, K.; Yamamoto, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4414.
- [49] Yamamoto, K.; Higuchi, M.; Shiki, S.; Tsuruta, M.; Chiba, H. *Nature* **2002**, *415*, 509.
- [50] Zhao, D.; Moore, J. S. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3548.
- [51] S.Lahiri; Thompson, J. L.; Moore, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11315.
- [52] Tobe, Y.; Utsumi, N.; Kawabata, K.; Nagano, A.; Adachia, K.; Araki, S.; Sonoda, M.; Hirose, K.; Naemura, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5350.
- [53] Nitschke, J. R.; Zurcher, S.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10345.
- [54] Tain, Y.; Tong, J.; Frenzen, G.; Sun, J. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1442.
- [55] Munakata, M.; Wu, L. P.; Ning, G. L.; Kuroda-Sowa, T.; Maekawa, M.; Suenaga, Y.; Maeno, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4968.
- [56] 藤島昭 相澤益男 井上徹, 電気化学測定法 (上) (下), 技報堂, 1984.
- [57] Huang, W.-S.; Humphey, B. D.; MacDiarmid, A. G. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1986**, 2385.
- [58] Hamaya, T.; Hayamizu, K.; Goto, M.; Komatsuzaki, N.; Masuda, T. *Chem. Lett.* **2001**, 570.
- [59] Thanh, G. V.; Celerier, J. P.; Fleurant, A.; Grandjean, C.; Rosset, S.; Lhommet, G. *Heterocycles* **1996**, *43*, 1381.
- [60] Hawthorne, M. F.; Zink, J. I.; Skelton, J. M.; Bayer, M. J.; Liu, C.; Livshits, E.; Baer, R.; D.Neuhauser *Science* **2004**, *303*, 1849.
- [61] Hernandez, J. V.; Kay, E. R.; Leigh, D. A. *Science* **2004**, *306*, 1532.
- [62] Koumura, N.; Zijlstra, R. W. J.; van Delden, R. A.; Harada, N.; Feringa, B. L. *Nature* **1999**, *401*, 152.
- [63] Shima, T.; Hampel, F.; Gladysz, J. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 5537.
- [64] Balzani, V.; Venturi, M.; Credi, A. In *Molecular Devices and Machines: A Journey into the Nanoworld* Wiley-VCH, **2003**.
- [65] Gleiter, R.; Hopf, H. In *Modern Cyclophane Chemistry* Wiley-VCH, **2004**.
- [66] Boyer, M. I.; Quillard, S.; Louarn, G.; Froyer, G.; Lefrant, S. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 8952.
- [67] Williams, P. A.; Ellzey, K. A.; Padias, A. B.; H. K. Hall, J. *Macromolecules* **1993**, *26*, 5820.
- [68] H. K. Hall, J.; Padias, A. B.; Williams, P.; Gosau, J. M.; Boone, H. W.; Park, D. K. *Macromolecules* **1995**, *28*, 1.
- [69] Deans, R.; Niemz, A.; Breinlinger, E. C.; Rotello, V. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10863.
- [70] Kaifer, A. E. *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 62.
- [71] Nabeshima, T.; Furusawa, H.; Yano, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1994**, *33*, 1750.
- [72] Liu, Y.; Flood, A. H.; Stoddart, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9150.
- [73] Ariga, K.; Terasaka, Y.; Sakai, D.; Tsuji, H.; Kikuchi, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7835.
- [74] Yamazaki, M.; Higashi, F. *Adv. Polym. Sci.* **1981**, *38*, 1.
- [75] CHAN, K.-C.; CHANG, T.-C. *Polymer Journal* **1998**, *30*, 897.
- [76] Yang, C.-P.; Chen, R.-S. *Polymer* **1999**, *40*, 1025.
- [77] Boyer, P. D. *Biochem. Biophys. Acta* **1993**, *1140*, 215.

研究業績

研究論文

- (1) Higuchi, M.; Kanazawa, H.; Tsuruta, M.; Yamamoto, K.
"Controlled Cyclotrimerization in Hyperbranched Polymer Synthesis"
Macromolecules **2001**, *34*, 8847.
- (2) Yamamoto, K.; Higuchi, M.; Kanazawa, H.
"Novel Hyperbranched Aromatic Polyamide with Cyclic Phenylazomethine Trimer: Synthesis and Chemical Recycle"
Chem. Lett. **2002**, 692.
- (3) Higuchi, M.; Kanazawa, H.; Yamamoto, K.
"The First Electroresponsive Phenylazomethine macrocycles: Highly Preferential Formation and Regular Molecular Packing"
Org. Lett. **2003**, *5*, 345.
- (4) Kanazawa, H.; Higuchi, M.; Yamamoto, K.
"An Electric Cyclophane: Cavity Control Based on the Rotation of a Paraphenylene by Redox Switching"
J. Am. Chem. Soc. **2005**, *127*, 16404.
- (5) Kanazawa, H.; Higuchi, M.; Yamamoto, K.
"Synthesis and Chemical Degradation of Thermostable Polyamide with Imine Bond for Chemical Recycling"
Macromolecules **2006**, *39*, 138.
- (6) Kanazawa, H.; Higuchi, M.; Yamamoto, K.
"Structure and Properties of Phenylazomethine Macrocycles" submitted.

国内講演発表

- (1) 金澤洋彦、木本篤志、樋口昌芳、山元公寿
「新規多官能性環状フェニルアゾメチンモノマーを用いた芳香族ポリアミドの合成」
日本化学会第 79 回春季年会 (2001 年 3 月 甲南大)
- (2) 金澤洋彦、木本篤志、樋口昌芳、山元公寿
「新規多官能性環状フェニルアゾメチンモノマーを用いた芳香族ポリアミドの合成」
高分子学会第 50 回年次大会 (2001 年 5 月 大阪国際会議場)
- (3) 金澤洋彦、木本篤志、樋口昌芳、山元公寿
「新規多官能性環状フェニルアゾメチンモノマーを用いた分解再生型芳香族ポリアミドの合成」
高分子学会第 50 回討論会 (2001 年 9 月 早稲田大)
- (4) 金澤洋彦、樋口昌芳、山元公寿
「環状フェニルアゾメチンの高選択的合成法とその電気化学的特性」
日本化学会第 81 回春季年会 (2002 年 3 月 早稲田大)
- (5) 金澤洋彦、樋口昌芳、山元公寿
「環状フェニルアゾメチンの高選択的合成法とその構造、電気化学的特性」
高分子学会第 51 回年次大会 (2002 年 5 月 パシフィコ横浜)
- (6) 金澤洋彦、樋口昌芳、山元公寿
「環状フェニルアゾメチンの高選択的合成法と分子認識能」

- 高分子学会第 51 回討論会 (2002 年 10 月 九州工業大)
- (7) 金澤洋彦、樋口昌芳、山元公寿
「新規多官能性環状フェニルアゾメチンモノマーを用いた分解再生型芳香族ポリアミドの合成」
第 33 回中部化学関係学協会支部連合 (2002 年 10 月 名古屋工業大)
- (8) 金澤洋彦、樋口昌芳、山元公寿
「環状ポリフェニルアゾメチンの新合成法と酸化還元特性」
日本化学会第 83 回春季年会 (2003 年 3 月 早稲田大)
- (9) 金澤洋彦、樋口昌芳、山元公寿
「環状ポリフェニルアゾメチンの分子認識機能」
高分子学会第 52 回年次大会 (2003 年 5 月 名古屋国際会議場)
- (10) 金澤洋彦、樋口昌芳、山元公寿
「パラシクロファンにおける Face-Lateral コンフォメーションの電位による制御」
高分子学会第 52 回討論会 (2003 年 9 月 山口大)
- (11) 金澤洋彦、樋口昌芳、山元公寿
「環状キノイミンの合成とレドックスによるキャビティー空間制御」
日本化学会第 84 回春季年会 (2004 年 3 月 関西学院大)
- (12) 金澤洋彦、樋口昌芳、山元公寿
「環状キノイミンの合成と電気化学的キャビティー空間制御による分子認識のスイッチング」
高分子学会第 53 回年次大会 (2004 年 5 月 神戸国際会議場)
- (13) 金澤洋彦、樋口昌芳、山元公寿
「環状キノイミンの合成とレドックスに伴うキャビティー構造のスイッチング」
高分子学会第 53 回討論会 (2004 年 9 月 北海道大)
- (14) 金澤洋彦、樋口昌芳、山元公寿
「芳香族環状ポリイミンの合成とレドックスによるキャビティー構造のスイッチング」
第 53 回ポリイミド会議 (2004 年 11 月 東京工業大)
- (15) 金澤洋彦、樋口昌芳、山元公寿
「分子認識を目指したレドックス駆動型分子フラップ」
日本化学会第 85 回春季年会 (2005 年 3 月 神奈川大)
- (16) 金澤洋彦、樋口昌芳、山元公寿
「芳香族ポリ環状イミンを用いたレドックス駆動型分子フラップによる分子認識制御」
高分子学会第 54 回年次大会 (2005 年 5 月 パシフィコ横浜)
- (17) 金澤洋彦、樋口昌芳、山元公寿
「レドックス駆動型分子モジュールを環状主鎖に有するパラシクロファン」
高分子学会第 54 回討論会 (2005 年 9 月 山形大)
- (18) 樋口昌芳、木本篤志、金澤洋彦、山元公寿
「新規環状フェニルアゾメチンモノマーの選択的合成」
高分子学会第 49 回討論会 (2000 年 9 月 東北大)
- (19) 樋口昌芳、鶴田雅典、金澤洋彦、山元公寿
「共役ポリフェニルアゾメチン 新構造体 (樹状・環状) の合成と機能」
高分子学会第 50 回討論会 (2001 年 9 月 早稲田大)
- (20) 樋口昌芳、金澤洋彦、山元公寿
「環状ポリフェニルアゾメチンの構造とレドックス特性の制御」
日本化学会第 84 回春季年会 (2004 年 3 月 関西学院大)
- (21) 樋口昌芳、金澤洋彦、山元公寿
「環状ポリフェニルアゾメチンの構造とレドックス特性の制御」
高分子学会第 53 回年次大会 (2004 年 5 月 神戸国際会議場)

- (22) 樋口昌芳、鶴田雅典、千葉洋、金澤洋彦、山元公寿
「精密金属集積能を有する 共役高分子新ナノ構造体」
高分子学会第 51 回討論会 (2002 年 10 月 九州工業大)
- (23) 樋口昌芳、金澤洋彦、山元公寿
「環状ポリフェニルアゾメチンの構造と酸化還元特性の制御」
高分子学会第 53 回討論会 (2004 年 9 月 北海道大)

国際学会発表

- (1) Higuchi, M.; Kimoto, A.; Kanazawa, H.; Yamamoto, K.
"Selective Synthesis of Cyclic Phenylazomethine Trimers"
Polycondensation (Sept. 2000 in Tokyo Institute of Technology)
- (2) Kanazawa, H.; Higuchi, M.; Yamamoto, K.
"A Redox-Driven Nanomechanical Molecular Module Capable of Turning ON and OFF a Molecular Flap"
IPC2005 (Jul. 2005 in Fukuoka International Congress Center)
- (3) Kanazawa, H.; Higuchi, M.; Yamamoto, K.
"Aza-Para-Cyclophanes for a Redox-Driven Nanomechanical Module"
Pacifichem2005 (Dec. 2005 in Hawaii)

謝辞

今日、ここに博士学位論文の編纂にあたり関係各位の皆様に心より謝辞を申し上げます。

初めて研究室という世界に足を踏み入れた私に非常に興味深いテーマを与えてくださり、終始懇切なる御指導・御鞭撻を賜りました、慶應義塾大学理工学部教授山元公寿博士に深い感謝を表し、御礼を申し上げます。実験技術や知識だけに留まらず、研究に対する心構え、研究の進め方などといった多くの大切なことをこの6年間で学ばせて頂いたように感じます。また山元先生には本論文取りまとめにあたり、御助言を賜り、主査をお引き受け頂きました。本当にありがとうございました。今後のさらなるご活躍と研究の御発展を切にお祈り申し上げます。

本当にお忙しい中、本論文の審査員(副査)を快諾して下さいました慶應義塾大学教授の鈴木孝治博士、同大学助教授の吉岡直樹博士、同大学助教授の栄長泰明博士に改めて感謝の意を表したいと存じます。

本研究において、御指導、御助言を賜りました、物質材料研究機構の樋口昌芳博士に、心より感謝をし、厚く御礼を申し上げます。今後のさらなるご活躍と研究の御発展を切にお祈り申し上げます。

研究室での活動に限らず大学内でご指導頂いた先生方、特に化学科や分子科学専修、さらには21世紀COEプログラムKEIO・LCCにご参加の先生方にも大変にお世話になりました。ここに厚く御礼を申し上げます。

山元研究室での研究生活にあたり広範にご助言を頂きました、慶應義塾大学理工学部助手今岡享稔博士に、心より感謝をし、厚く御礼を申し上げます。今後のさらなるご活躍と研究の御発展を切にお祈り申し上げます。

本論文研究の思想的な背景について大きな示唆を与えて下さいました、福井大学助手の西海豊彦博士に、感謝の気持ちを表したいと思います。

また、学部時代に実験についてご指導いただきました旭化成の志岐智さんに、感謝の気持ちを表したいと思います。初めて研究室配属になった際の、最も初期の実験についてご指導頂きました。ありがとうございました。

さらに、大日本印刷の木本篤志博士に厚く御礼申し上げます。木本さんも志岐さんと同様に最も初期の時期に実験内容について中心にご指導頂き、博士取得に至る5年間、同じ学生であり先輩としての立場からご指導頂きました。ありがとうございました。

皆さんのさらなる飛躍を祈念しております。

今回、同じ研究室で博士論文を提出する同期の榎修くんや、フジクラの千葉洋くん、旭化成の鶴田雅典くんさらに、後輩の高梨健作くん感謝の気持ちを表します。千葉くんと高梨くんとは、慶應創想館新実験室の立ち上げメンバーとして一緒に活動して来ました。また、鶴田くんとは共同研究者として一緒に研究にあたりました。ありがとうございます。研究室での生活で辛いこともありましたが、皆さんのおかげで明るく過ごすことが出来ました。研究を進める上でのヒントも多く頂きました。皆さんのさらなるご活躍と研究の発展をお祈り申し上げます。

研究活動にあたり、日本学術振興会、慶應義塾大学、KEIO-LCC・COEプログラム、日本学生支援機構から潤沢な経済的支援並びに研究支援を頂きました。ここに厚く御礼申し上げます。

未熟な私に常に親しく接し、懇切丁寧な教えを賜った学内外の諸先輩方、友人たち、後輩たちに感謝の気持ちを表したいと思います。ここまで来られたのは皆さんのお陰だと感じております。皆さんの今後の御活躍をお祈り致します。

最後に、私の研究生活に大きな理解と惜しみない協力をしてくれた家族に深く感謝を捧げたいと思います。

平成18年2月