

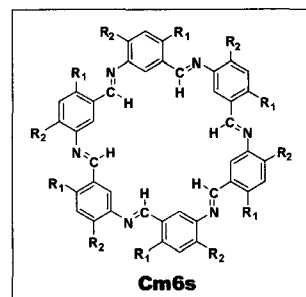
**動的共有結合化学に基づいた *m*-フェニレンイミン
大環状分子の定量合成と自己複製**
(Quantitative Synthesis and Self-replication of *m*-Phenyleneimine Macrocycles
Based on Dynamic Covalent Chemistry)

東工芸大ナノ研¹・兵庫教育大²・華東理工大学(上海)³ ○松本利彦¹・石田貢三¹・大石清太郎¹
福田光完²・Lin Jiaping³

Abstract: The yields of *hexakis* (*m*-phenyleneimine) (**Cm6**) increased with an increase in the monomer concentration. Aggregation is driven by the solvophobically favored aromatic stacking. MO calculation revealed that **Cm6** molecules aggregate in slipped-parallel by π -stacked interaction stack up and form a columnar assembly. The single crystal X-ray analysis exhibited that the **Cm6** molecules intercalate a THF molecule and a cluster of six water molecules in disorder. In the solid state, the columns aggregate with hexagonally closest-packed. Based on dynamic covalent chemistry (DCC) of imine linkage, the macrocyclization mechanism was proposed. Macrocycle is stabilized by the free energy gained from the intermolecular interactions upon aggregation and that the aggregates therefore became the thermodynamically most stable species and precipitated. The trans-imination equilibrium was shifted in favor of cyclization and the macrocycle was afforded as the predominant product. The macrocycles were interchanged with the soluble linear polymers having a wide range of molecular weights by a heat stimulus. The collapse-regeneration of the macrocycle was a reversible process. The regeneration rate was dramatically accelerated by the addition of a small amount of **Cm6**, which displays a self-replication phenomenon.

1. 緒言

共有結合は一旦生成すると切断しないということが材料設計の基本原理であるが、最近、可逆的に生成-切断する動的共有結合を用いた精密高分子合成と高分子複合化が話題になっている¹⁾。本研究では、イミン結合を有する鎖状高分子との可逆的相互変換に基づいた大環状化合物 **Cm6s** (*hexakis*(*m*-phenyleneimine) macrocycles) の選択的合成法、構造解析結果、および自己複製現象について報告する。



2. 実験

モノマー合成: *m*-ニトロベンズアルデヒド、2-あるいは4-ヒドロキシ誘導体から出発して水酸基のアルキル化、次いでアルデヒド基をジエチルアセタールに変えて保護した後、ニトロ基を還元する経路

で AB-type モノマーである *m*-ニトロベンズアルデヒドジエチルアセタールおよび類縁体を合成した。重合：14-22 wt%の水あるいは酸を含む THF 中、室温で磁気攪拌しながら所定時間重合させ、経時変化を MALDI-TOF MS を用いて追跡した。

計算・構造解析：密度汎関数法 B3LYP/6-31 G(d,p) (Gaussian03) で最適構造を予測し、NMR、単結晶 X-線回折、粉末 X-線回折、SEM を用いて生成物の構造解析および形態観察を行なった。

3. 結果と考察

モノマーの合成経路および重合プロセスを *Scheme 1* に示した。大環状分子は通常、 $1 \times 10^{-3} \text{M}$ 以下のモノマー濃度で合成され、収率は 10% を超えることは稀である。しかし、この系ではモノマー濃度が高い程 (1M 以上) 短時間でしかも高収率で生成する (*Table 1*)。適切な条件下では定量的に大環状分子 **Cm6** が得られる可能性がある。また、エタノールが脱離しながら重合するので、エタノール中での反応は化学平衡上不利なはずであるが、THF や dioxane 中と同様な反応性を示す。これにはイミン結合の動的共有結合性と **Cm6** の形状異方性が大きく関与している。すなわち、*Fig.1* に示したように、ランダムコイル状に伸びたポリマー鎖が、ある瞬間部分的に形成するヘリックス部において分子内イミン交換が起こり、熱力学的に安定な **Cm6** が生成する。扁平板状の **Cm6** は π - π スタッキングによりカラム状に積み重なって沈澱し、モノマーおよび鎖状高分子が消失するまで平衡が大環状分子生成に移動する“沈澱駆動重合 (合成)”である。

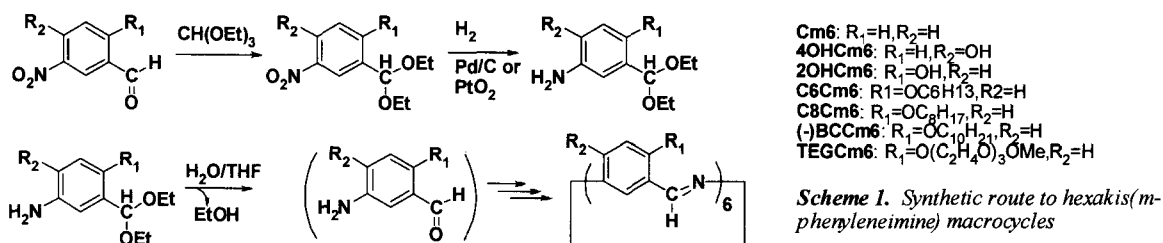


Table 1. Synthesis of hexakis(m-phenyleneimine) macrocycle Cm6

run	monomer (g)	conc. (M)	solvent/ml	initiator/ml	time (d) ^{a)}	yield (%) ^{b)}
1	1.00	1.28	THF/3.5	H ₂ O/0.5	6	66
2	1.01	1.29	Dioxane/3.5	H ₂ O/0.5	6	73
3	1.01	1.29	EtOH/3.5	H ₂ O/0.5	11	c)
4	1.01	1.29	THF/3.5	AcOH/0.5	6	45
5	1.00	1.28	THF/3.5	1M-AcOH/0.5	8	70
6	12.99	0.67	THF/80	H ₂ O/20	30	71
7	9.02	0.46	THF/80	H ₂ O/20	36	61
8	7.00	0.36	THF/80	H ₂ O/20	38	52
9	5.00	0.26	THF/80	H ₂ O/20	60	8
10	4.01	0.20	THF/80	H ₂ O/20	120	c)
11	3.02	0.15	THF/80	H ₂ O/20	d)	-
12	2.00	0.10	THF/80	H ₂ O/20	d)	-
13	0.99	0.05	THF/80	H ₂ O/20	d)	-

a) time until precipitates appear. b) isolated yield. c) not collected yet. d) precipitates not appeared

Cm6 の化学構造には、**Fig. 2** のようにイミン水素が環の内側 (inwards) あるいは外側 (outwards) を向いた二つの異性体があり、さらに安定構造として椅子型 (chair form) と舟形 (boat form) とが考えられる。分子軌道計算 (密度汎関数法 B3LYP/6-31 G(d,p)) の結果から、1) イミン水素が環の内側を向いた、すなわち窒素原子がリム (輪) の外側に配列した構造が安定である、2) 椅子型が舟形に比べてわずかに ($\Delta E=1.7$ kcal/mol) に安定であり、室温では相互変換しうる、3) 二分子の最適構造は積層してナノカラムを形成する slipped-parallel 構造である、ことがわかった。

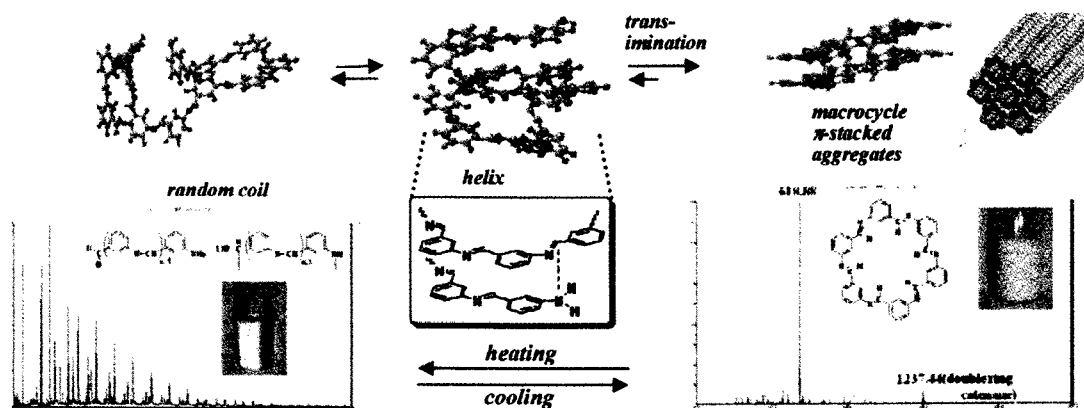


Fig. 1. Macrocyclization mechanism based on dynamic covalent chemistry (DCC).

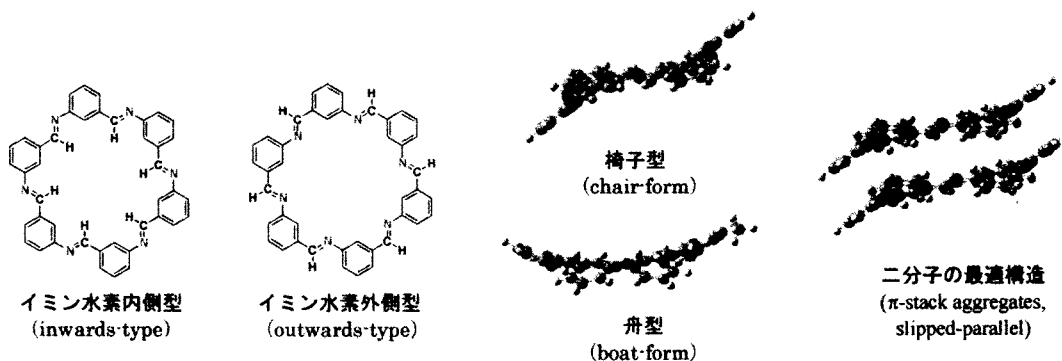


Fig. 2. Chemical structure and two-molecule optimized structure of **Cm6** (DFT(B3LYP/6-31 G(d,p)))

THF 溶液から作製した単結晶 ($0.15 \times 0.05 \times 0.05$ mm) の X-線構造解析データを **Table 2** に、結晶構造と ORTEP 図を **Fig. 3** にそれぞれ示した。**Cm6** の分子構造は計算で予想したとおり、イミン水素が内側を向いた椅子型であり、柱状に積層してナノカラムを形成している。その後の二次元 NMR (NOESY) 測定によって、結晶固体中だけではなく溶液中でもイミン水素内側型であることが実証された。また、**Cm6** 分子間には溶媒の THF と水 6 分子クラスターが任意の層に (disorder 状態) インタカレートし、そのモル比は **Cm6** : THF : H₂O = 2 : 1 : 6 である。ORTEP 表示では、disorder 状態が平均化されて THF 1 分子と水 6 分子クラスターが **Cm6** 分子間の同じ空間を占有しているように見えている。**Fig. 4** の粉末 X-線回折測定結果から、0.54nm 間隔で積層した **Cm6** が形成するカラムの外径は 1.67nm であり、カラムがヘキサゴナル充填していることがわかった。DFT 計算などから、空洞の径は約 0.7nm と見積もられる。1 万倍に拡大した **Cm6** 粉末の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を **Fig. 5** に示した。**Cm6** 分子の

形成するカラムがヘキサゴナル状に集積して太さ数百 nm に成長している。単結晶 X-線構造解析からカラムが針状結晶長軸方向に配列していることもわかった、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いたナノカラム 1 本の直接観察を試み

ているが、現時点では成功していない。
C8OCm6 はディスコチック液晶性を示唆する熱挙動を示した。トリエチレングリコール鎖を導入したモノマーの重合では重合溶液がゲル化し、チクソトロピー性を示した。これは π - π スタッキングと水素結合ネットワークによって大環状分子 **TEGCm6** が自己組織化してナノ線維を形成したためだと考えている (Fig. 6)。

Table 2. Crystal data and structure refinement.

Empirical formula	$C_{42}H_{30}N_6 \cdot 0.5THF(C_4H_8O) \cdot 3H_2O$
Formula weight	710.82
Temperature	100(2) K
Wavelength(Mo K α)	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P1
Unit cell dimensions	a = 3.7348(9) Å α = 119.426(3) deg. b = 16.541(4) Å β = 94.368(3) deg. c = 16.546(4) Å γ = 94.269(3) deg.
Volume	880.3(4) Å ³
Z, Calculated density	1, 1.341 g/cm ³
Absorption coefficient	0.087 mm ⁻¹
F(000)	376
Crystal size	0.15 x 0.05 x 0.05 mm
Theta range for data collection	2.47 to 27.09 deg.
Reflections collected / unique	4890 / 4207 [R(int) = 0.0174]
Goodness-of-fit on F ²	0.969
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0726, wR2 = 0.1959
R indices (all data)	R1 = 0.1098, wR2 = 0.2396

Fig.1 の下部分に示したように、**Cm6** の懸濁溶液 (THF+H₂O) を加熱環流すると、環構造が崩壊して数~十数モノマーユニットから成る分子量分布の広い鎖状高分子になり、室温で放置すると **Cm6** が再生する。この崩壊-再生プロセスは可逆的であり、再生時に微量の **Cm6** を添加すると再生速度が劇的に向上する自己複製現象が観察される。**Cm6** と **C8OCm6** を混合した懸濁溶液の場合、加熱によって両者の環が崩壊するが、室温まで冷却して長時間放置すると **Cm6** と **C8OCm6** がそれぞれ独立して再生し、二つが複合した大環状分子が生成することはなかった。

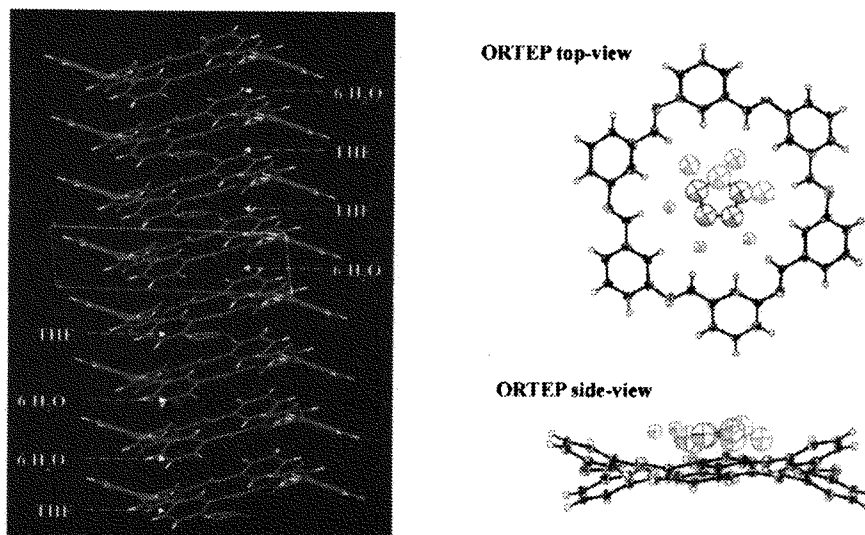


Fig.3. Single crystal X-ray analysis of **Cm6** ORTEP drawing and the packed structure: columnar packing, intercalation of one molecule of THF(solvent) and six molecules of H₂O in disorder.

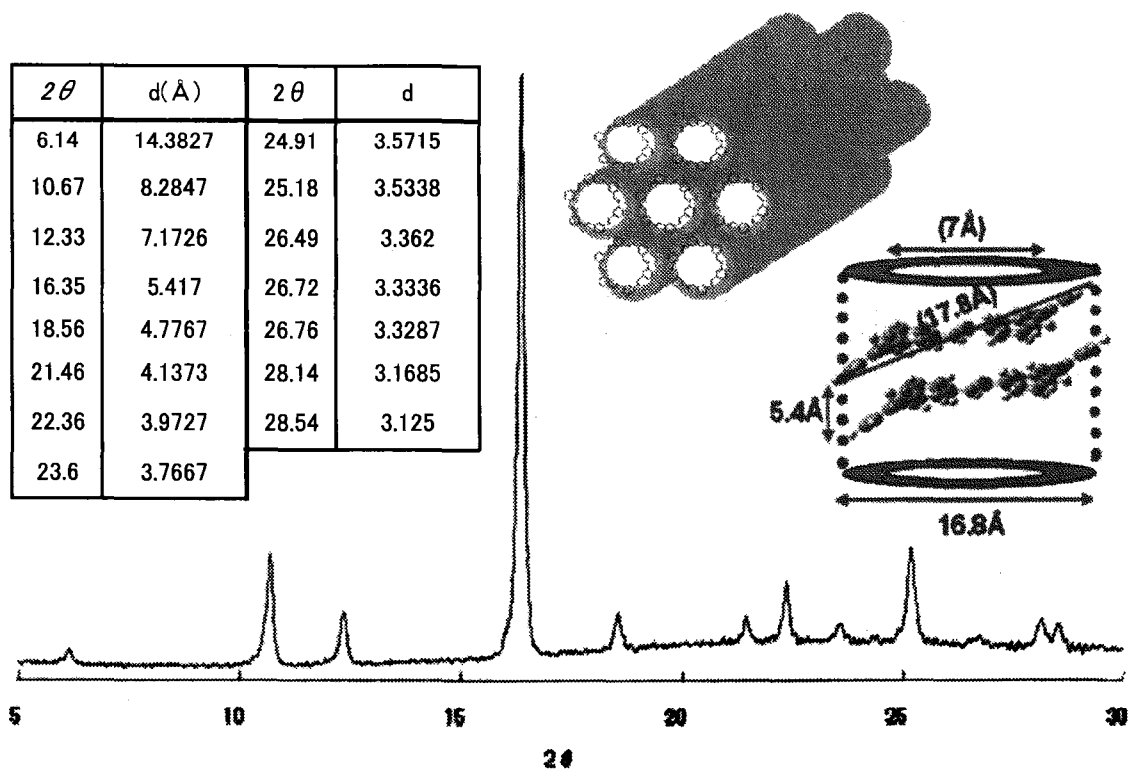


Fig. 4. Wide angle X-ray diffraction pattern of Cm6 and the estimated nanocolumn structure.

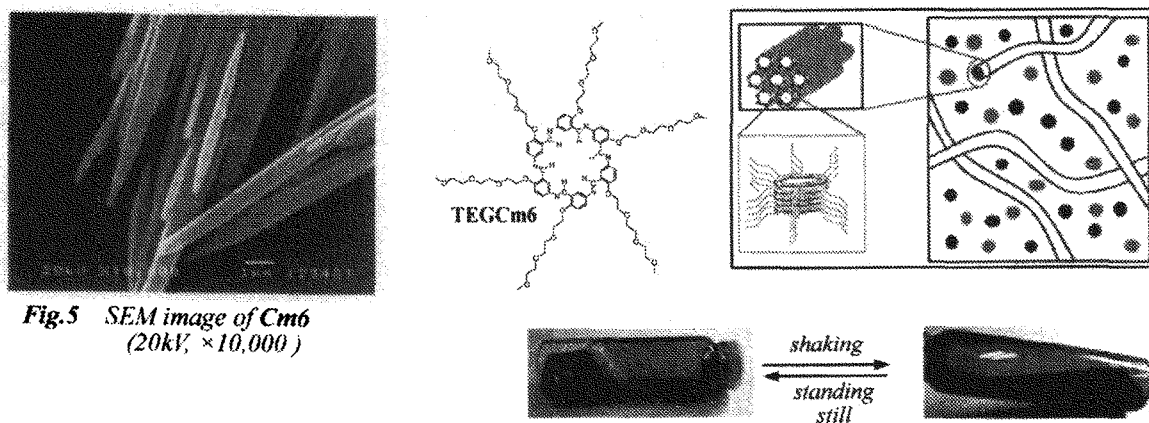


Fig.5 SEM image of Cm6
(20kV, ×10,000)



Fig. 6 Thixotropic property of TEG-Cm6 hydrogel due to nanofiber formation caused by π -stacking and hydrogenbond network)

参考文献

- 1)大塚英幸,化学と工業,62(6),626-29(2009).