

特異的分子間水素結合を介したポリマー

(群馬大院理工) ○手島真広、米山賢

要旨

隣接する水素結合形成部位の間隔を変えることにより発現する特異的分子間水素結合によるポリマー形成を目指して、2種類の新規なモノマー(2つの特異的水素結合形成ユニットをヘキサメチレン鎖またはオキシエチレン鎖により連結した化合物)を合成した。それらを用いてポリマー形成について検討した結果、ヘキサメチレン鎖で連結したモノマーでは特異的水素結合を殆ど形成しなかった。より柔軟なオキシエチレン鎖で連結したモノマーでは、特異的水素結合を形成するものの、その数は少なく、ポリマー形成までに至らなかった。

1 緒言

DNA などに見られる特異的な相互作用は、特定の相手を認識できるだけでなく、相互作用が崩壊しても共有結合とは異なり再構築が可能である。このような相互作用に関する研究が様々なされており、その中の1つに隣接する水素結合部位の間隔を変えることにより発現する特異的水素結合がある(図1)¹⁾。今回、この特異的な水素結合を介して直鎖状ポリマーが形成されると考え、水素結合の作用する4つの部位の間隔が異なるユニットを両末端に持つモノマー1から4を合成し(図2)、これらを用いて図3に示す特異的分子間水素結合の形成によるポリマー形成を検討した。

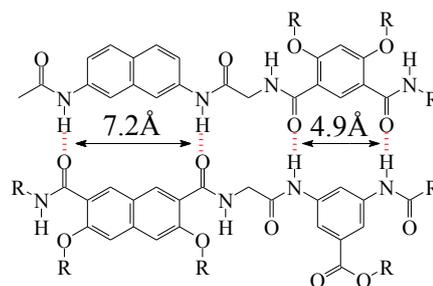


Figure 1. Specific intermolecular hydrogen bonds

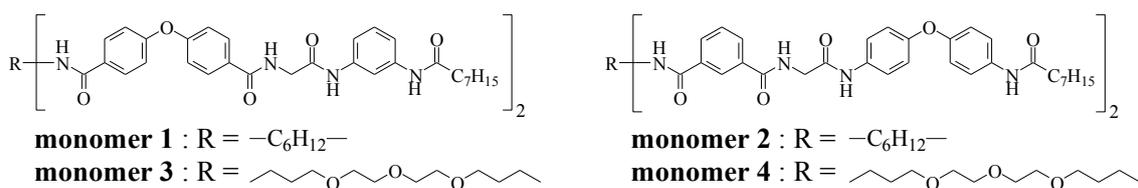


Figure 2. Structures of monomer 1 to 4

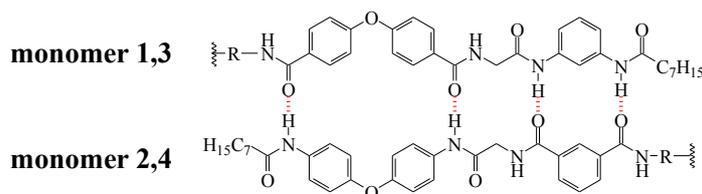
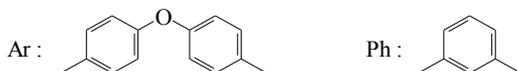
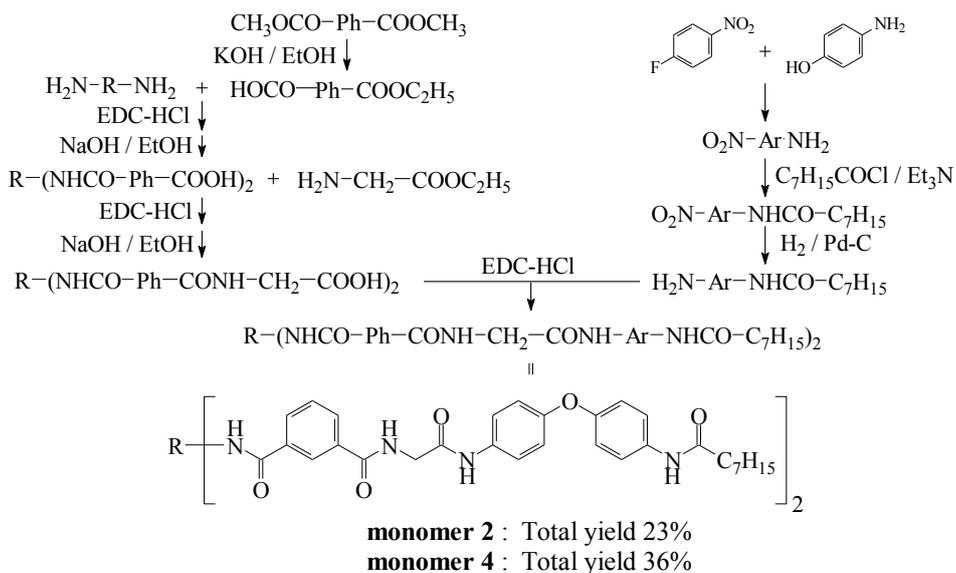
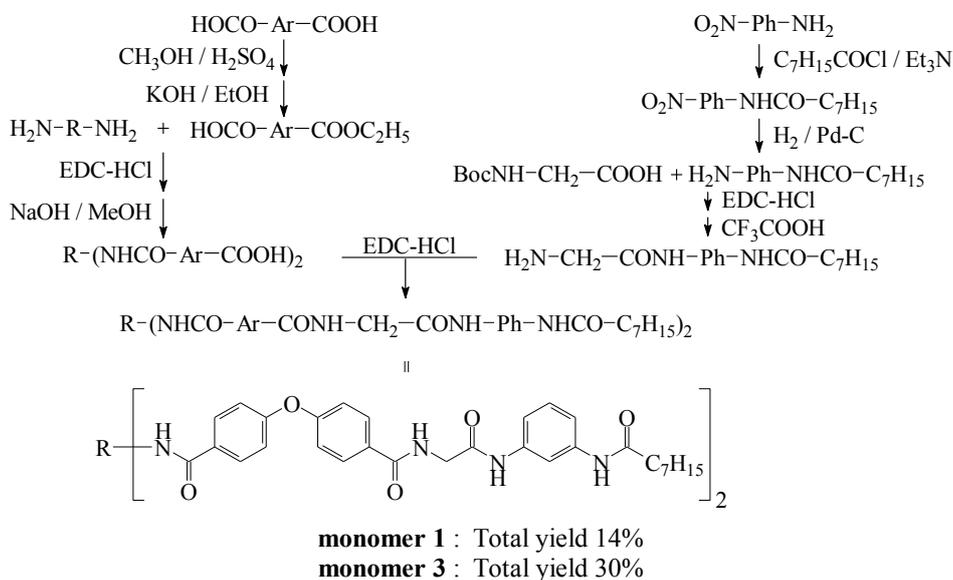


Figure 3. Structure of specific intermolecular hydrogen bonds(···) between monomer 1,3 and 2,4

2 実験

<モノマー合成> モノマー**1** から **4** は式 1 の経路で合成した。



Scheme 1. Synthetic routes for monomer **1** to **4**

<ポリマー形成> 合成したモノマー**1** と **2** あるいは **3** と **4** の当量混合物 50mg を NMP(5mL)あるいはピリジン(15mL)に溶解混合させた後、溶媒を減圧下室温で留去させて粉末試料を得た。この粉末試料について、固体 ^{13}C NMR、FT-IR スペクトルを測定した。

3 結果と考察

<モノマー**1,2**によるポリマー形成> モノマー**1**と**2**は、2つのアミド結合を両端に持つ中心部分と1つのアミド結合を含む末端部分をそれぞれ数段階で合成した後、それらをアミド結合生成反応により1つにすることで合成した。各反応段階の収率は中程度以上であり、モノマー**1**と**2**の全収率はそれぞれ14%と23%であった。得られたモノマー**1**と**2**は溶解性が低く、高極性溶媒(DMSO, CF₃COOH, NMP)にしか溶解しなかった。このような極性溶媒中では溶媒とモノマー間の水素結合が優先して形成し、目的のモノマー間での特異的水素結合が形成されにくいと考えられたため、モノマー**1**と**2**をNMPに溶解して混合した後、溶媒を留去することでモノマー間での水素結合構築を目指した。この様にして得られた粉末状試料の形状は、同様に調製されたモノマー単体の試料と比較して大きな差は見られなかった。これらの試料について各種測定を行い、ポリマー形成を検討した。両モノマーとその混合物の固体¹³C NMRスペクトルを図4に示す。これらのスペクトルでは、169ppm付近の内部アミド結合のカルボニル炭素に起因するピークには大きな違いがないのに対して、173ppm付近の最末端アミド結合のカルボニル炭素ではその観測位置が異なっていた。これはモノマー**1**と**2**の間では最末端のアミド基間のみで水素結合が形成されているためである。また、FT-IRスペクトル(図5)においても、モノマー**1**と**2**の混合によりC=OおよびN-H伸縮振動の吸収ピークの位置がシフトすることはなかった。以上の結果から、モノマー**1**と**2**の間で少量の水素結合は形成されているものの、目的の特異的水素結合は殆ど形成されていないことが考えられた。これはモノマーの剛直性が影響していると考えられ、モノマーの柔軟性をより向上させる必要がある。

<モノマー**3,4**によるポリマー形成> モノマーの柔軟性を向上させるために、水素結合形成ユニットをより柔軟なオキシエチレン鎖でつないだモノマー**3**と**4**を、モノマー**1,2**の合成経路において1,6-ヘキサンジアミンをジエチレングリコールビス(3-アミノプロピル)エーテルに変えることにより合成し、全収率はそれぞれ30%と36%であった。得られたモノマー**3,4**は期待された通りモノマー**1,2**より高い溶解性を示し、ピリジンとDMFにも可溶となった。そこで、溶解する溶媒の中で極性の低いピリジンを用いてモ

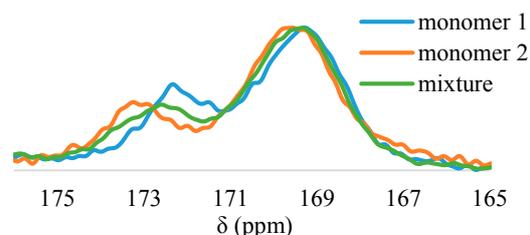


Figure 4. Solid-state ¹³C NMR spectra of monomer **1**, **2**, and mixture of monomer **1** and **2**

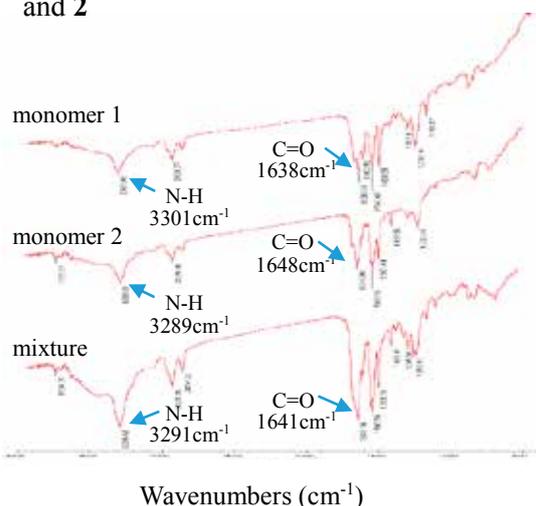


Figure 5. FT-IR spectra of monomer **1**, **2**, and mixture of monomer **1** and **2**

ノマー**1,2**と同様な方法によるポリマー形成を検討した。得られた粉末試料はモノマー単体の試料と比較して形状に違いは見られなかった。これらの固体¹³C NMR スペクトルを図6に示す。アミド基のカルボニル炭素の観測領域において、両モノマーを混合することで165ppm付近に新たなピークが観測された。このピークはモノマーの内側に存在するアミドカルボニルに起因する169ppm付近のピークの一部が高波数側へシフトしたものであり、モノマー**3**と**4**の間で特異的水素結合が僅かに形成し、それが平面的な構造をしていることを示している。また、FT-IR スペクトル(図7)でも N-H 伸縮振動の高波数側へのシフトが見られ、モノマー**3**と**4**の間で特異的水素結合の形成が示唆された。しかし、図6において新たに出現したピーク強度が弱いことから特異的水素結合を形成しているモノマーは一部であり、また、得られた試料もモノマー単体と同じ粉末状であることから、今回得られた試料は分子量が低く、ポリマーとは言い難いものであった。

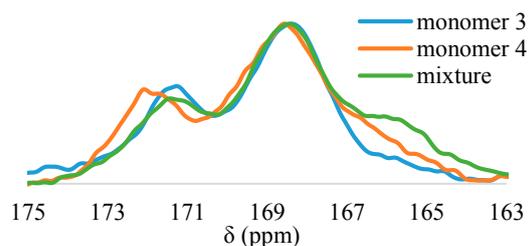


Figure 6. Solid-state ¹³C NMR spectra of monomer **3**, **4**, and mixture of monomer **3** and **4**

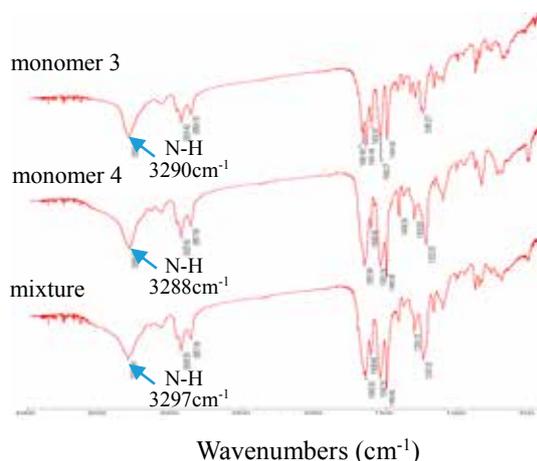


Figure 7. FT-IR spectra of monomer **3**, **4**, and mixture of monomer **3** and **4**

4 結論

隣接する水素結合形成部位の間隔を変えることにより発現する特異的分子間水素結合を介したポリマー形成を検討したところ、水素結合形成ユニットを連結する部位にヘキサメチレン鎖を用いたモノマーでは、固体¹³C NMR および FT-IR スペクトルよりモノマー間での特異的水素結合は殆ど形成されていないことがわかった。より柔軟なオキシエチレン鎖でユニットを連結させたモノマーでも、ポリマー形成には至らなかったが、モノマー間での特異的水素結合が形成されていることは確認できた。これらの結果より、モノマーの柔軟性はモノマー間での水素結合形成に大きく影響しており、今回の研究で注目した特異的分子間水素結合形成によりポリマーを得るには、用いるモノマーの構造をさらに柔軟にすることが必要であると考えられる。

5 参考文献

1) P. Zhang, H. Chu, X. Li, W. Feng, P. Deng, L. Yuan, and B. Gong, *Org. Lett.*, **13** (1), 54-57 (2011).