

テトラアザカリックスアレーン・トリアジンとポリエチレンイミンとの多重水素結合の解明と分子集合体の構築

(岩手大理工) ○鈴木智博, 塚本匡, 大石好行, 芝崎祐二

Abstract

In this study, we synthesized oligomeric compounds with one to four units of tetraazacalix[2]arene[2]triazine (ACAT), a multiply hydrogen-bondable cyclic molecule, and mixed them with hyperbranched poly(ethyleneimine) (*hb*-PEI), an electron-donating polymer, to elucidate the interaction between ACAT units and PEI homopolymer. While PEI is a viscous liquid with the T_g of -53°C , its physical mixture of ACAT oligomers turned the compound into viscous solid, which realized the formation of the solvent-cast film. The tensile modulus increased from 3.7 MPa to 141 MPa and the elongation at break decreased from 16 to 5.3%. Dynamic viscoelasticity measurements showed a relaxation of the PEI chain at -30 to -20°C and a relaxation peak of the ACAT-PEI interaction at 30 to 70°C . These results indicated that the addition of ACAT oligomers into PEI effectively suppress the thermal vibration of the PEI chain by forming the multiple hydrogen bonds between ACAT and PEI units.

【要旨】

本研究では多重水素結合性環状分子であるテトラアザカリックス〔2〕アレーン〔2〕トリアジン(ACAT)を1~4ユニット含むオリゴマーを合成し、電子ドナー性高分子化合物であるハイパーブランチポリエチレンイミン(*hb*-PEI)と物理混合し、*hb*-PEI の機能化と ACAT と *hb*-PEI 間の相互作用の解明を目指した。*hb*-PEI ホモポリマーは T_g が -53°C の粘性液状化合物であるが、ACAT オリゴマーの添加により溶媒キャストフィルムの作製が可能になった。ACAT 添加量の増加に伴い (1.5 ~ 5.0 mol%)、フィルムの引張弾性率は 3.7 MPa から 141 MPa まで増加し、破断伸びは 16 %から 5.3 %まで減少した。また、動的粘弾性測定により $-30 \sim -20^\circ\text{C}$ に *hb*-PEI 鎖の緩和、 $30 \sim 70^\circ\text{C}$ に ACAT-*hb*-PEI の相互作用の緩和ピークが認められた。以上より ACAT オリゴマーの添加により ACAT-*hb*-PEI 間での水素結合が形成され *hb*-PEI 鎖の熱振動が効果的に抑制されることを確認した。

【緒言】

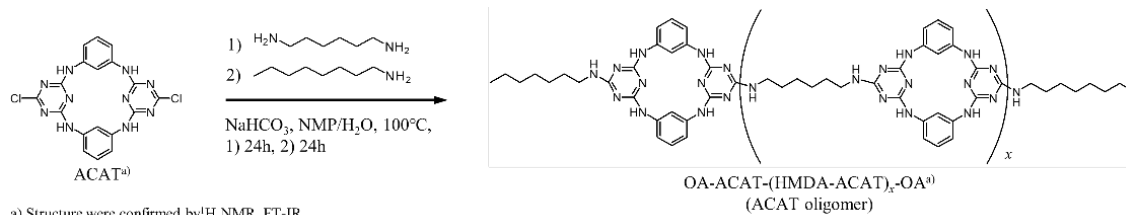
生体高分子は高度に設計された多重水素結合による高次構造に起因し、合成高分子にはない高度な機能性を発現する。このような観点から、Lehn 等が開発した 2,6-ジアミノピリジンとウラシルからなる世界初の超分子合成ポリマーは画期的であった。その後、様々なアイデアが具現化され、多くの研究者が超分子化合物の研究に足を踏み入れた。たとえばクラウンエーテルやカリックスアレーンは金属イオンや分子認識剤として利用されることから、これらを二官能とすることで超分子ポリマーの設計が可能となる。我々はアザカリックスアレーン・トリアジン (ACAT) を主鎖骨格中に含むポリマーを開発し、それが環を含まない従来型のポリマーと比べて格段に高い耐熱性と機械特性を示すことを見出し、ACAT の多重水素結合の効果を実証した。続いて *hb*-PEI の末端に多重水素結合性を有する ACAT を導入することで、柔軟な骨格を持つポリマーにおける超分子機能化を達成した。そこで本研究では、ACAT ユニットの含むオリゴマーを設計・合成し、電子ドナー性ポリマーである *hb*-PEI へ物理混合することで、ACAT の分子間相互作用によってもたらされるポリマーの熱的・機械的特性の向上などの機能の付与の可能性について考察する。

【実験】

ACAT ジクロリドは既報に従い合成した。*hb*-PEI ($M_n = 10 \text{ kDa}$) は富士フィルム和光純薬から購入しそのまま使用した。ACAT 含有オリゴマーとして、末端にオクチルアミン(OA)、スパーサーにヘキサメチレンジアミン(HMDA)を持つ化合物 OA-ACAT-(HMDA-ACAT) $_x$ -OA (ACAT oligomer)の合成を行った。合成は、ACAT ジクロリドと HMDA を NMP : $\text{H}_2\text{O} = 2 : 1$ の混合溶媒中、炭酸水素ナトリウムを塩基として 100°C 、24 時間攪拌した後、OA を加え、

Table 1. Synthesis of ACAT oligomers

x	ACAT : HMDA : OA	Yield (%)	$\bar{x}^b$
0	2 : 0 : 1	86	0
1	2 : 1 : 2	95	1.0
2	3 : 2 : 2	87	2.0
3	4 : 3 : 2	82	3.2



Scheme 1. Synthesis of ACAT oligomers.

さらに 100°C、24 時間攪拌することで行った (Scheme 1)。各試料の仕込み比を変えることで、所望の ACAT ユニット数 ($x=0\sim3$) を持つオリゴマーを合成した (Table 1)。これらのオリゴマーと分子量 10 kDa の *hb*-PEI とを *N*-メチルピロリドン(NMP)中で混合して、混合溶液をテフロンシャーレに展開し、乾燥させることで ACAT 添加フィルムを作製した。得られたフィルムの物性評価を FT-IR、動的粘弾性測定(DMA)、引張試験により評価を行った。

【結果と考察】

1. ACAT オリゴマーの合成とフィルムの作製

ACAT オリゴマーは、ACAT ジクロリドと HMDA を所望の比となるように NMP/ H_2O 混合溶媒中、炭酸水素ナトリウムを塩基として 100°C、24 時間反応させ、最後に OA を加え、さらに 100°C、24 時間反応させることで合成した。得られた ACAT オリゴマーの構造は、 ^1H -NMR により同定した。この ACAT オリゴマーと *hb*-PEI の混合溶液をテフロンシャーレに展開後、段階的に昇温し (40°C で 2 時間、60°C で 2 時間、100°C で 5 時間、150°C で 12 時間) 減圧乾燥することでフィルムを作製した。*hb*-PEI は、水あめ状の粘性液体であるが、ACAT オリゴマーの添加により粘稠から硬い固体となった。このことから、ACAT を添加することで、*hb*-PEI 鎖の熱振動が効果的に抑制されることが確認できた。Run 1~4 では、*hb*-PEI の繰り返しユニットである EI 量に対する ACAT の添加量を 1.5 mol% にそろえ、添加する ACAT オリゴマー鎖長を変えてフィルムの作製を試みた。また、Run 5, 6 では ACAT の添加量を 3.0 mol%, 5.0 mol% と増加させフィルム作製を行った。その結果、 $x=0$ のオリゴマーを添加した試料では粘性固体となったが、 $x \geq 1$ の ACAT オリゴマーを添加した試料では柔軟なフィルムとなった (Figure 2)。このことから、 $x \geq 1$ の ACAT オリゴマー (1 分子中に複数の ACAT ユニットを含む) は $x=0$ (1 分子中に 1 つの ACAT ユニットを含む) のオリゴマーと比較して、*hb*-PEI の分子運動をより効果的に抑制できることがわかった。

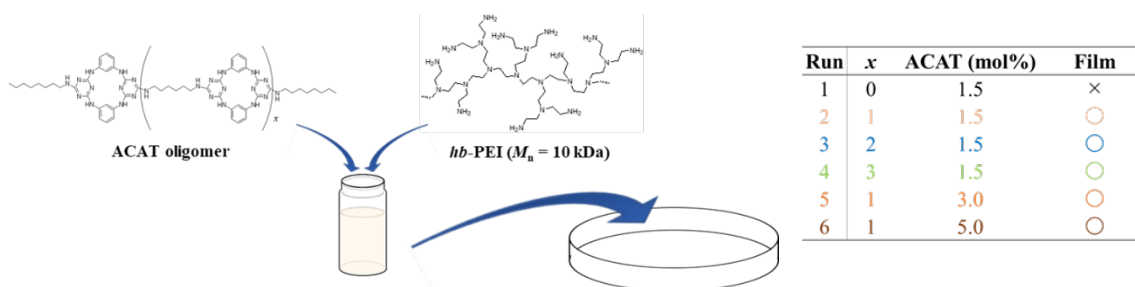


Figure 1. Physical mixture of ACAT oligomers with PEI.

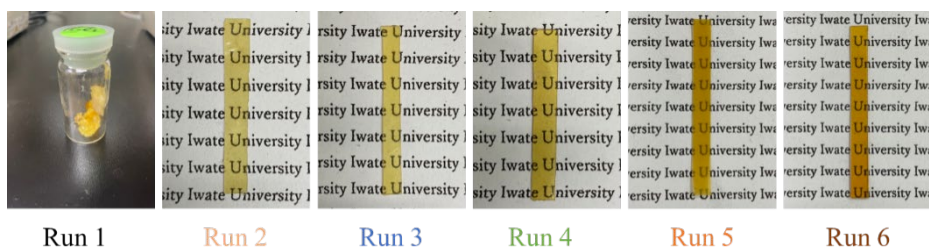


Figure 2. ACAT-reinforced PEI films

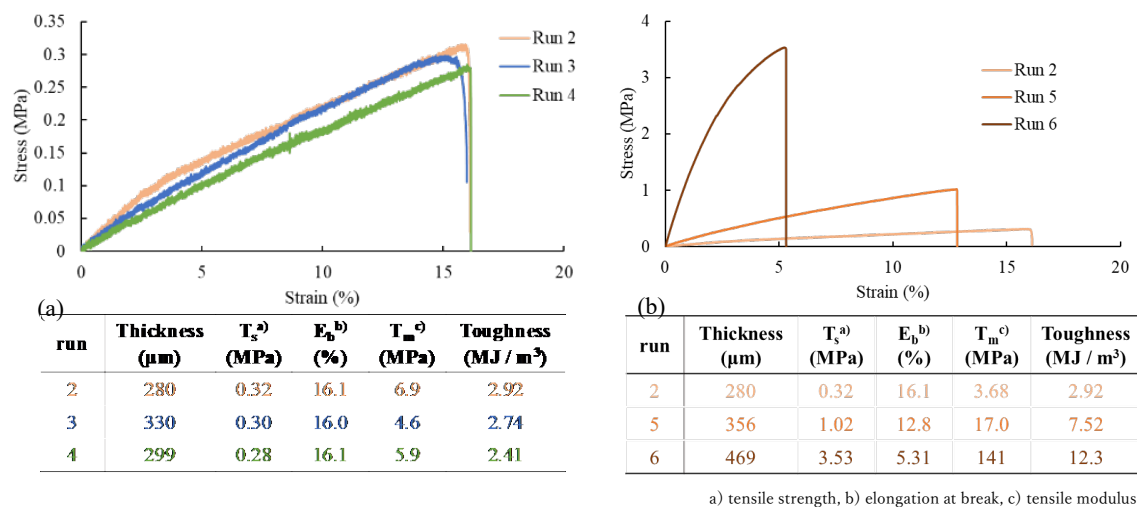
2. ACAT 添加 *hb*-PEI フィルムの機械特性

Figure 3. Stress-strain curves of the ACAT-reinforced PEI films. (a) Effect of the length of the ACAT oligomers and (b) the effect of the amounts of ACAT oligomers.

得られたフィルムの機械特性を引張試験により評価した。ACAT 添加量を 1.5 mol% に揃え、添加する ACAT オリゴマーの鎖長を変えて作製した Run 2-4 のフィルムの応力-ひずみ曲線の比較を Figure 3a に示した。いずれの場合も機械的特性に大きな変化は見られなかった。これに対して ACAT オリゴマーの鎖長を $x = 1$ に揃え、添加量を 1.5, 3.0, 5.0 mol% と変えた試料 (Run 2, 5, 6 のフィルム) では、添加量の増加に伴い、フィルムの引張弾性率は 3.7 MPa から 141 MPa まで増加し、靱性は 2.92 MJ/m³ から 12.3 MJ/m³ まで増加した (Figure 3b)。この結果から、ACAT 添加量により、ACAT と *hb*-PEI 間での水素結合により *hb*-PEI 鎖の分子運動の抑制する物理架橋点の数が増加することで、混合物フィルムの機械特性を制御できることが確認された。

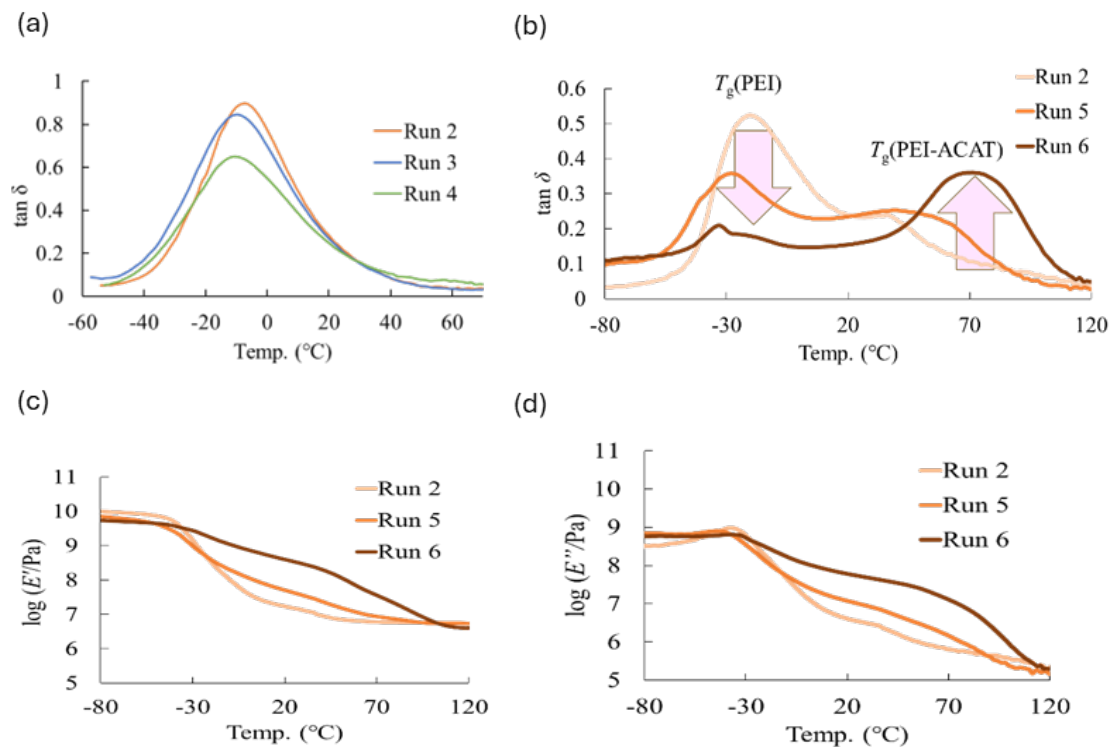


Figure 4. $\tan \delta$ of the ACAT-reinforced PEI films in DMA in comparison of (a) the length of the ACAT oligomer and (b) the amounts of the ACAT oligomers. (c) and (d) show the storage modulus and loss modulus of the films.

3. DMA による解析

続いて DMA 測定によりフィルムの熱機械的特性のより詳細な解明を試みた。引張試験と同様、Run 2-4 のフィルムの粘弾性に大きな変化は見られなかった (Figure 4a)。そのため、1 分子中の ACAT ユニット数が 2 つ以上であれば、添加剤としての熱振動の抑制効果に大きな差異はないことが認められた。対して ACAT 添加量の異なる Run 2, 5, 6 のフィルムの比較では $\tan \delta$ を見ると -30°C 付近の低温側と $40\text{--}70^{\circ}\text{C}$ あたりの高温側に 2 つのピークが見られた (Figure 4b)。この 2 つのピークうち、低温側は *hb*-PEI 鎖の主鎖の緩和に由来し、高温側は ACAT-*hb*-PEI 間での相互作用の緩和に由来するものだと考えられる。高温側のピーク温度が ACAT 添加量の増加に伴って上昇しているのは、ACAT-*hb*-PEI での相互作用が起きる物理架橋点が増加することで、より *hb*-PEI 鎖の熱振動が抑制されるためであると考えられる。

4. FT-IR による ACAT 添加 *hb*-PEI フィルムの水素結合の温度変化

ACAT 添加 *hb*-PEI フィルムにおける分子間水素結合を観測するべく、混合物の FT-IR 測定を行った。Run 2 の ACAT 添加 *hb*-PEI フィルム作製時と同様に ACAT ユニット添加量が 1.5 mol% になるように、*hb*-PEI (Mn = 10 kDa, 10 mg) と ACAT を加え溶解させた DMSO 溶液を 1 滴塗布し、 100°C で 2 時間減圧乾燥させた KBr ディスクを作製した。試料溶液を塗布する方法をとったのは、ACAT-*hb*-PEI 間の相互作用を KBr によって阻害されないようにするためである。測定はフィルム作製後、常温の状態で行った後、フィルムを 250°C まで加熱後、加熱直後 5 分毎に行った。その結果 3450 cm^{-1} 付近に見られた水素結合性 N-H 伸縮振動に由来する吸収が、加熱直後は一旦消失したが、冷却とともに再度観測された。この吸収は *hb*-PEI や ACAT オリゴマーのみでは観測されないことから、ACAT と *hb*-PEI 間の水素結合による吸収であり、さらにこの N-H の水素結合が高温条件下で一旦切断され、常温に戻すことで再度ネットワークが形成されていることを示唆している (Figure 5)。

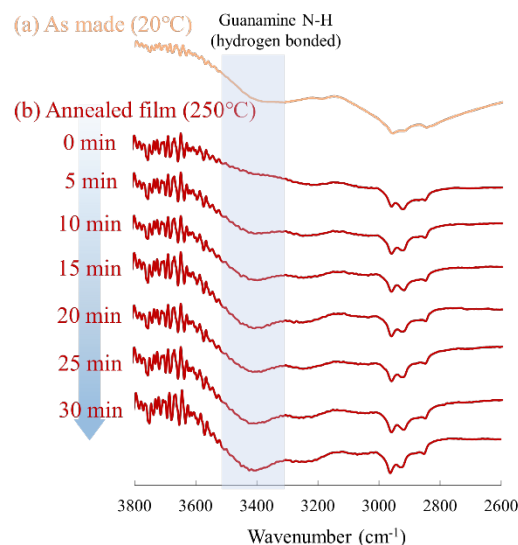


Figure 5. FT-IR spectra of ACAT-reinforced PEI Film (Run 2).

5 金属塩を添加した ACAT 添加 *hb*-PEI フィルムの作製

ACAT や *hb*-PEI には金属捕捉能力が期待されることから、フィルム作製時に金属塩を添加することでフィルムの物性への影響の評価を試みた。ACAT 添加量は 3.0 mol% とし、価数が異なる金属塩として、LiCl、CuCl₂、AlCl₃ を 10 wt% 添加した (Figure 6)。Figure 6 に示すように、いずれの試料においても各金属塩をフィルム内に固定化させることが可能であることがわかった。フィルム内でカリックスアレーンが包接錯体を形成しているものと推察する。

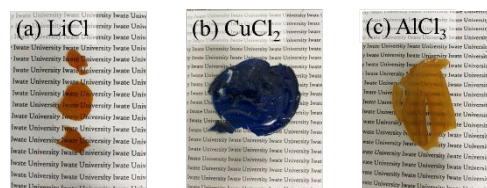


Figure 6. ACAT-reinforced PEI films incorporated with MetX_n (10 wt%)

【結論】

ACAT オリゴマーの物理添加により *hb*-PEI 鎖の熱振動が抑制され、固体フィルムが形成、ACAT 添加量の増加に伴いフィルムの靱性が向上した。混合するオリゴマーの鎖長は $x = 0 \sim 3$ の範囲においては、フィルムの特性に影響を与えなかった。FT-IR により、ACAT と *hb*-PEI 間での可逆的水素結合相互作用が確認された。