

配位結合とイオン結合を利用した櫛形高分子の超分子合成

- ビスピリジルアルカン-アルキルスルホン酸銀系 -

板屋 智之*

Supramolecular Preparation of Comb-Shaped Polymers
Utilizing Coordination and Ionic Bondings

ITAYA Tomoyuki

The structural features of the coordination polymers formed by self-assembling of bispyridylalkanes (bispyridylethane, bispyridylpropane) and silver alkylsulfonates with long alkyl chains were examined by elemental analysis, FT-IR, DSC, and XRD techniques. Elemental analysis showed that the stoichiometry was bispyridylalkane/silver alkylsulfonate = 1:1. From FT-IR and XRD data, it seems that bispyridylalkanes and silver alkylsulfonates form comb-shaped coordination polymers bearing alkylsulfonate anions as side chain. In addition to these results, the thermal properties of the coordination polymers are described.

キーワード: comb-shaped coordination polymer, self-assembly, lamellar structure

1. まえがき

dendリマーや超分岐ポリマー、スター形ポリマー、櫛形ポリマーなど直鎖形ポリマーとは異なる様々な構造を有するポリマーが合成され、その構造的特徴を活かした機能の探索が精力的に進められている^{1), 2)}。その中でも、櫛形ポリマーに関してはマクロモノマー法を利用した合成方法によってその枝長、枝間隔の制御が可能になってきているものの、明確な分子構造を有し、構造が制御された櫛形高分子を合成することは容易ではない。

近年、自己集合プロセスは高分子化学の分野においても非常に関心が寄せられ、イオン結合、水素結合、配位結合を利用して共有結合型ポリマーとは異なる連鎖様式をもつ超分子ポリマーが合成されている^{3), 5)}。特に、有機配位子と金属イオンとの自己集合によって得られる配位高分子では、配位子、金属イオン、さらにはカウンターイオンを選択することで様々な高分子構造の設計が可能であり、直鎖形とは異なる構造を有する超分子ポリマーの構築も期待できる。これまで、筆者は有機配位子として4,4'-ビピリジンやピラジンをを用い、金属塩として長鎖アルキルスルホン

酸銀を用いて、剛直配位高分子鎖と多数のアルキル側鎖からなる櫛形構造を有する配位高分子が形成され、それら配位高分子が側鎖アルキル基のパッキングによってラメラ構造に組織化されることを報告してきた^{6), 7)}。

今回、新たに配位子として、1,2-ビス(4-ピリジル)エタン(BPyE)と1,3-ビス(4-ピリジル)プロパン(BPyP)を用いる。近年、BPyPとトリフルオロメタンスルホン酸銀(AgCF₃SO₃)から二重らせん構造を有する配位高分子の形成が報告されており⁸⁾、もし、本研究で合成する配位高分子においてもBPyPと銀イオンから二重らせん構造を有する高分子骨格が得られるならば、銀イオンにアルキルスルホン酸イオンがイオン結合することにより、Hairy-Rod構造を有することが期待される。さらに、それらアルキル基によってこれまで報告されてきた多くの配位高分子には見出せなかった溶媒への溶解性や融解性が生まれ、櫛形配位高分子に新しい性質を発現させることが可能である。

本研究では、1,2-ビス(4-ピリジル)エタン(BPyE)と1,3-ビス(4-ピリジル)プロパン(BPyP)と長鎖アルキルスルホン酸銀からなる配位高分子の合成ならびにそれらの固体構造や熱的性質について検討し、高分子構造におよぼす配位子の影響について考察した。

* 一般科助教授

原稿受付 2005年5月20日

2. 実験

2-1 試薬

1,2-ビス(4-ピリジル)エタン(BPyE)と1,3-ビス(4-ピリジル)プロパン(BPyP)はアルドリッチ(株)から購入したものを用いた。アルキルスルホン酸銀(ドデシルスルホン酸銀, テトラデシルスルホン酸銀, ヘキサデシルスルホン酸銀)はアルキルスルホン酸ナトリウム水溶液と AgNO_3 水溶液を混合することにより生じた白色沈澱をアセトニトリルを用いて再結晶することによって得た⁹⁾。

2-2 配位高分子の合成

BPyE とヘキサデシルスルホン酸銀からなる配位高分子の合成は以下のように行った。ヘキサデシルスルホン酸銀 (0.149g, 3.6×10^{-4} mol) の DMSO 溶液に BPyE (0.072g, 3.9×10^{-4} mol) の DMSO 溶液を加えて混合した後、静置することにより BPyE とヘキサデシルスルホン酸銀からなる配位高分子(1c)を白色結晶として析出させた(収率: 83%)。BPyE とドデシルスルホン酸銀, テトラデシルスルホン酸銀からなる配位高分子(それぞれ 1a, 1b と表記する)も同様な操作により、それぞれ 71%, 73% の収率で合成した。

BPyP とアルキルスルホン酸銀からなる配位高分子も BPyE 系と同様に合成を行った。BPyP とアルキルスルホン酸銀からなる配位高分子(2a~2c)は多少灰色がかっており、析出してくるのに数日かかった。2a~2c の収率はそれぞれ 28%, 33%, 42% であった。
1a : FT-IR(KBr) 2918, 2849, 1603, 1417 cm^{-1} . Anal. Calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{37}\text{N}_2\text{AgO}_3\text{S}$: C, 53.23; H, 6.89; N, 5.17%. Found: C, 52.57; H, 7.05; N, 5.02%.

1b : FT-IR(KBr) 2918, 2849, 1603, 1417 cm^{-1} . Anal. Calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{41}\text{N}_2\text{AgO}_3\text{S}$: C, 54.83; H, 7.26; N, 4.92%. Found: C, 55.12; H, 7.49; N, 4.84%.

1c : FT-IR(KBr) 2918, 2849, 1605, 1415 cm^{-1} . Anal. Calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{45}\text{N}_2\text{AgO}_3\text{S}$: C, 56.28; H, 7.59; N, 4.69%. Found: C, 56.22; H, 7.63; N, 4.47%.

2a : FT-IR(KBr) 2918, 2849, 1606, 1421 cm^{-1} . Anal. Calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{39}\text{N}_2\text{AgO}_3\text{S}$: C, 54.05; H, 7.08; N, 5.04%. Found: C, 54.10; H, 6.87; N, 4.74%.

2b : FT-IR(KBr) 2918, 2849, 1606, 1421 cm^{-1} . Anal. Calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{43}\text{N}_2\text{AgO}_3\text{S}$: C, 55.57; H, 7.43; N, 4.80%. Found: C, 55.29; H, 7.43; N, 4.51%.

2c : FT-IR(KBr) 2918, 2849, 1606, 1421 cm^{-1} . Anal. Calcd for $\text{C}_{29}\text{H}_{47}\text{N}_2\text{AgO}_3\text{S}$: C, 56.95; H, 7.74; N, 4.58%. Found: C, 56.66; H, 8.09; N, 4.36%.

2-3 測定

元素分析は Perkin-Elmer 240 C 型元素分析装置, FT-IR スペクトルは日本分光 FT-IR230 赤外分光光度計, ^1H NMR スペクトルは日本電子 JEOL JNM-GSX270 核磁気共鳴装置, DSC は島津 DSC-50, 粉末 X 線回折は理学 RINT2000 X 線回折装置を用いて測定を行った。偏光顕微鏡観察はニコン製偏光顕微鏡 (LABOPHOT2-POL Y2BP) を用いて、温度デジタルプログラム調節計 (チノー製 DZ3000) を取り付けた加熱ステージ (LEITZ 製 350) 上で温度を制御しながら観察を行った。

3. 結果・考察

3-1 BPyE とアルキルスルホン酸銀からなる配位高分子の形成

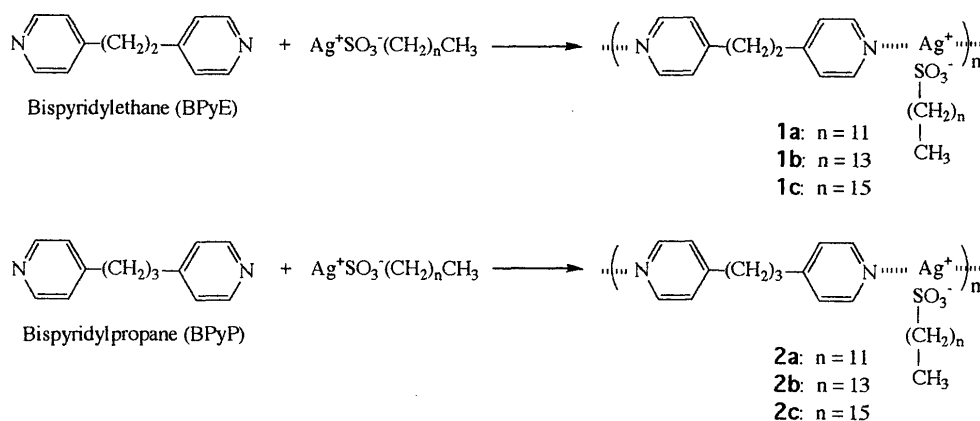


Figure 1. Formation of the coordination polymers composed of bispyridylalkanes (BPyE, BPyP) and silver alkylsulfonates.

BPyE とアルキルスルホン酸銀の DMSO 溶液を混合すると、すぐに白色固体 **1** が析出した。それら白色固体はアセトン、クロロホルムには溶解しなかった。DMSO には溶解したものの、溶液中では BPyE とアルキルスルホン酸銀に解離した。固体中の BPyE とアルキルスルホン酸銀との組成比を元素分析と ^1H NMR スペクトル(DMSO- d_6)の積分強度比から求めると、アルキルスルホン酸銀のアルキル鎖長にかかわらず BPyE:アルキルスルホン酸銀 = 1:1 であった。また、FT-IR スペクトルにおいて、1594 と 1412 cm^{-1} に観測されていたピリジン環に由来するピークは 1603 cm^{-1} と 1417 cm^{-1} にシフトした。

FT-IR スペクトルは、アルキル鎖のコンフォメーションに関する知見も与える。アルキル鎖の C-H 逆対称、対称伸縮振動はそれぞれ、アルキル鎖が“crystalline”状態、すなわち all-trans 構造をとる場合には、2920 と 2849 cm^{-1} に観測され、アルキル鎖が“liquid”状態である場合には、2928 と 2856 cm^{-1} に観測されることが知られている^{9, 10}。1a~1c すべての系において、アルキル鎖の C-H 逆対称、対称伸縮振動は 2918 と 2849 cm^{-1} に観測された。このことは、アルキル鎖が固体状態において all-trans 構造をとり伸びきった状態にあることを意味している。

次に、1a~1c の固体状態での構造を明らかにす

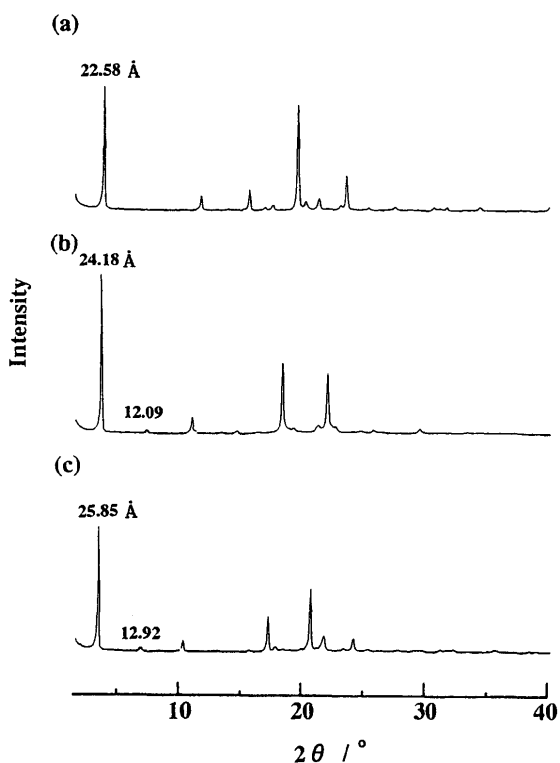


Figure 2. X-ray diffraction patterns of the coordination polymers composed of BPyE and silver alkylsulfonates: (a) **1a**, (b) **1b** and (c) **1c**.

るために、粉末X線回折(XRD)測定を行った(Figure 2)。すべての試料におけるシャープなピークは高い結晶性を示唆しており、1a~1c が固体状態において規則的に配列していると考えられる。1c では、25.85Åの面間隔に相当する1次ピークがみられ、広角度領域にはその2次(12.92Å)ピークも観測された。1b, 1a においてもそれぞれ 24.18Å, 22.58Åに1次ピークが観測され、1b においては2次ピークも現れていた。元素分析、FT-IR、粉末X線回折測定の結果を考え合わせると、BPyE とアルキルスルホン酸銀の自己集合によって得られた固体(1a~1c)は、Figure 1 に示したように BPyE と Ag^+ が繰返し配位結合してできた高分子主鎖上の Ag^+ にアルキルスルホン酸アニオンが側鎖としてイオン結合することによって形成された楕形配位高分子であり、さらに、側鎖アルキル鎖同士のパッキングによりそれら楕形配位高分子がラメラ構造に組織化されていると考えられる。

XRD に観測された1次ピークは、ラメラ構造の周期に対応していると考えられ、1a, 1b, 1c のラメラ構造の周期間隔はそれぞれ 22.58Å, 24.18Å, 25.85Å となる。このラメラ構造の周期間隔はアルキル炭素数が2個増えるごとに約 1.6Å~1.7Å ずつ大きくなっている。もし、前述したような伸びきったアルキル側鎖が配位高分子主鎖に対して垂直に伸びているなら、ラメラ構造の周期間隔はアルキル炭素数が2個増えるごとに、2.51Åずつ大きくなるはずである。したがって、アルキル側鎖は配位高分子主鎖に対して傾いて結合していると考えられる。また、1c のラメラ構造の周期間隔が 25.85Åであることから、隣接する配位高分子に結合したアルキルスルホン酸アニオンのアルキル鎖はお互いに入れ子状にパッキングしていることを示しており、アルキル鎖長が変わってもほぼ同じようなラメラパッキングをしていると考えられる。

3-2 BPyP とアルキルスルホン酸銀からなる配位高分子の形成

BPyE を配位子として用いた場合には、一次元に伸びた配位高分子が形成された。一方、BPyP とトリフルオロメタンスルホン酸銀からなる配位高分子においては二重らせん構造の形成も報告されていることから、BPyP とアルキルスルホン酸銀からなる配位高分子の主鎖骨格については、配位子の種類による配位高分子主鎖骨格の制御の観点から、配位高分子を設計するうえで非常に興味がある。

BPyP とアルキルスルホン酸銀の自己集合によっ

て得られた固体 **2a**~**2c** は, BPyE 系と同様にアセトン, クロロホルム, ヘキサンなどの有機溶媒には溶解しなかった. さらに, **2a**~**2c** の組成は 1:1 であり, FT-IR 測定からアルキル鎖長が伸びきっていることがわかった. Figure 3 に示すように, **2c** の XRD には

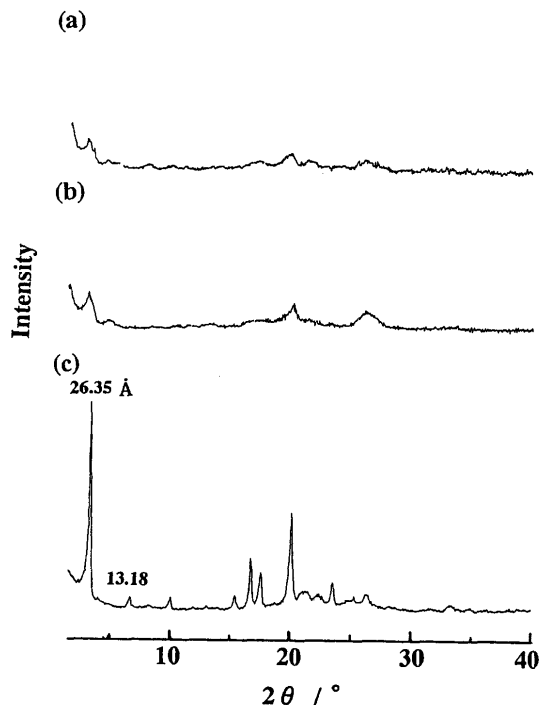


Figure 3. X-ray diffraction patterns of the coordination polymers composed of BPyP and silver alkylsulfonates: (a) **2a**, (b) **2b** and (c) **2c**.

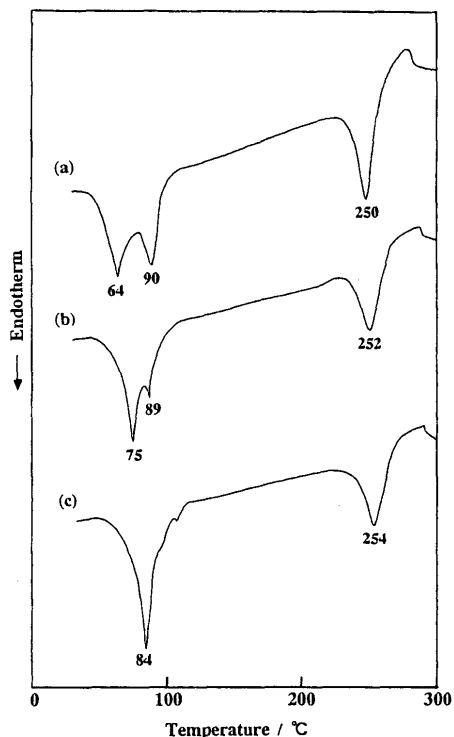


Figure 4. DSC curves of the coordination polymers composed of BPyE and silver alkylsulfonates: (a) **1a**, (b) **1b** and (c) **1c**.

26.35Åの面間隔に相当するピーク (1次ピーク) がみられ, さらに広角度領域にその2次ピーク(13.18 Å)も観測された. これらの結果は **2c** においても固体中で BPyE 系と同様にラメラ構造に組織化されていることを示唆している. しかしながら, **2a**, **2b** においては XRD の結果から, 明確な規則構造形成は認められなかった.

3-3 配位高分子の熱的性質

本研究で合成された櫛形配位高分子は, 多数のアルキル側鎖の存在から溶解性と融解性が発現することが期待された. 溶解性については, 前述したように得られた配位高分子を溶解させる溶媒を見つけることはできなかった. 一方, 櫛形配位高分子の融点測定

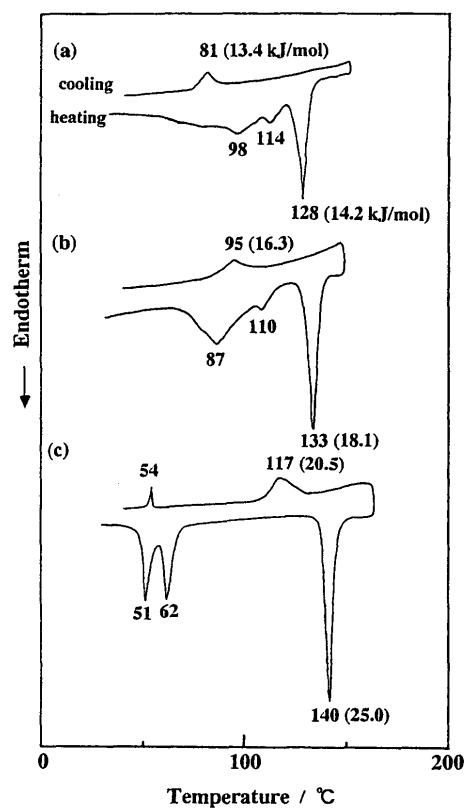


Figure 5. DSC curves of the coordination polymers composed of BPyP and silver alkylsulfonates: (a) **2a**, (b) **2b** and (c) **2c**.

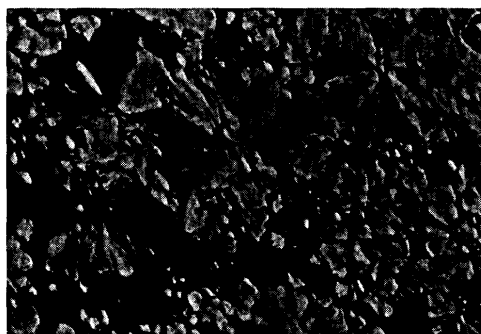
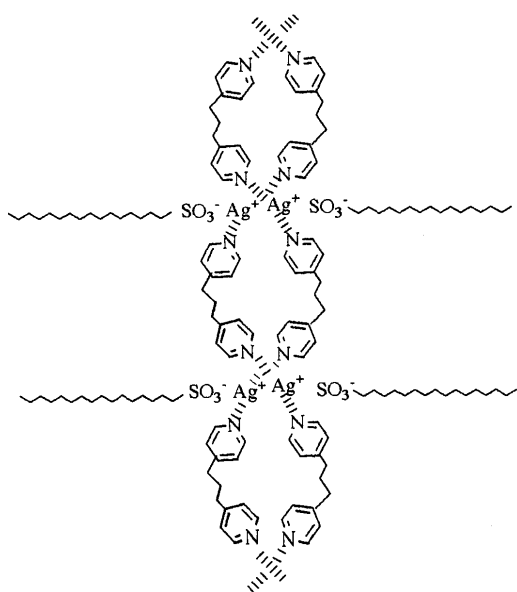


Figure 6. Texture of **2c** under the polarizing microscope at 116°C, obtained after cooling from the isotropic phase.

を行ったところ、**2a~2c** において融解性が観測されたので、これら配位高分子の熱的性質について検討した。

Figure 4 と Figure 5 にそれぞれ **1a~1c** と **2a~2c** の DSC カーブを示す。**1a~1c** の場合、いずれの配位高分子においてもアルキル鎖のパッキングの融解に由来すると考えられるピークが 60~90°C の範囲に観測され、さらに加熱していくと融解性は観測されず、約 250°C で配位結合が壊れ始め配位高分子が分解した。一方、**2a~2c** は **1a~1c** の場合とは異なり、それぞれ 128°C, 133°C, 140°C で融解し、融解熱も 14.2, 18.1, 25.0 kJ/mol とアルキル鎖長が長くなるにつれて大きくなった。また、融解後の冷却過程においてはそれぞれ 81°C, 95°C, 117°C に結晶化が観測され、たとえば **2c** の場合、偏光顕微鏡観察において Figure 6 のような球晶が観測された。このことは、**2c** が融解後、規則的に配列し構造形成したことを示している。このような球晶は **2a** や **2b** においても観測されたことから、融解後の構造形成はアルキル炭素数が 12 以上ではアルキル鎖長に関係なく起こるものと思われる。よって、加熱前の **2a** と **2b** の X 線回折パターンにはブロードなピークしか観測されなかったが (Figure 5)、配位高分子そのものは規則構造を形成できる構造を有していたものと考えられる。

2a~2c の構造を、**1a~1c** と同様に配位子と銀イオンが交互につながった 1 次元鎖にアルキルスルホン酸イオンがイオン結合した櫛形配位高分子であると考えると、**2a~2c** にもみ溶解性が発現することを説明することはできない。L. Carlucci らは BPyP とトリ



Scheme 1. Schematic representation of the structure of the coordination polymers composed of BPyP and silver alkylsulfonates.

フルオロメタンスルホン酸銀から二重らせん構造をもつ配位高分子が形成されることを報告している⁸⁾。現在のところ、**2a~2c** の高分子構造の詳細は明確ではないが、BPyP とトリフルオロメタンスルホン酸銀系と同様に二重らせん構造を有していると仮定すると (Scheme 1)、融解後の規則構造形成や溶解性を説明することができる。特に、**2a~2c** は二重らせん構造をとることで、側鎖アルキル鎖密度が約 2 倍になり、溶解性が生まれたものと考えられる。

4. 結論

ビスピリジルアルカン (1,2-ビス(4-ピリジルエタン) (BPyE), 1,3-ビス(4-ピリジルプロパン) (BPyP)) と長鎖アルキルスルホン酸銀 (ドデシルスルホン酸銀, テトラデシルスルホン酸銀, ヘキサデシルスルホン酸銀) の自己集積によって配位高分子が得られた。BPyE とアルキルスルホン酸銀からなる配位高分子は BPyE と Ag^+ が交互に配位結合することによって一次元鎖を有する高分子主鎖骨格をもち、さらに主鎖中の Ag^+ にアルキルスルホン酸アニオンがイオン結合することにより、側鎖としてアルキル鎖をもつ櫛形構造を有する。また、これら櫛形配位高分子は側鎖アルキル鎖同士のパッキングによりラメラ配列した。一方、BPyP とアルキルスルホン酸銀からなる配位高分子は BPyP と Ag^+ が交互に配位結合することによって得られた一次元高分子鎖から二重らせん構造が形成され、さらに、主鎖中の Ag^+ にアルキルスルホン酸アニオンがイオン結合することにより、側鎖としてアルキル鎖をもつ Hairy-Rod 構造を有すると推測された。BPyP とアルキルスルホン酸銀からなる配位高分子は融解性を示した。これは二重らせん構造を有することで BPyE とアルキルスルホン酸銀からなる配位高分子と比較して、側鎖アルキル鎖密度が約 2 倍になるためであると考えられる。以上の結果は、配位子を選択することで、さまざまな主鎖骨格をもつ配位高分子が設計可能であること、また、櫛形配位高分子の側鎖アルキル基密度を高くすることで融解性の発現が可能であることを示している。

参考文献

- 1) K. Inoue, *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 453 (2000).
- 2) D. Tsiourvas, K. Stathopoulou, Z. Sideratou and C. M. Paleos, *Macromolecules*, **35**, 1746 (2002).
- 3) L. Brunsveld, B. J. B. Folmer, E. W. Meijer and

- R. P. Sijbesma, *Chem. Rev.*, **101**, 4071 (2001).
- 4) C. F. J. Faul and M. Antonietti, *Adv. Mater.*, **21**, 673 (2003).
- 5) T. Itaya and K. Inoue, *Polyhedron*, **21**, 1573 (2002).
- 6) 板屋智之, 井上賢三, 高分子論文集, **57**, 665 (2000).
- 7) 板屋智之, 高分子論文集, **61**, 323 (2004).
- 8) L. Carlucci, G. Ciani, D. W. v. Gudenberg and D. M. Prosetpio, *Inorg. Chem.*, **36**, 3812 (1997).
- 9) R. G. Snyder and H. L. Strauss, *J. Phys. Chem.*, **86**, 5154 (1982).
- 10) M. D. Poryer, T. B. Bright, D. L. Alara and C. E. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 3559 (1987).