

含ヘテロ元素高分子の発現する
分子内・分子間相互作用の解明
課題番号 14550842

平成14年度～平成15年度科学研究費補助金(基盤研究(C)(2))研究成果報告書

平成16年3月

研究代表者 笹沼裕二

(千葉大学工学部助教授)

研究組織

研究代表者： 笹 沼 裕 二 (千葉大学工学部助教授)

交付決定額 (配分額)

(金額単位:千円)

	直接経費	間接経費	合計
平成14年度	2,400	0	2,400
平成15年度	700	0	700
総計	3,100	0	3,100

研究発表

(1) 学会誌等

1. Yuji Sasanuma,* Hajime Ohta, Ikuko Touma, Hiroki Matoba, Yugo Hayashi, and Akira Kaito, "Conformational Characteristics of Poly(ethylene sulfide) and Poly(ethylene oxide): Solvent Dependence of Attractive and Repulsive Gauche Effects", *Macromolecules*, **35(9)**, 3748-3761 (2002) (平成 14 年 4 月 23 日).

2. 笹沼裕二, 「ポリエーテルが形成する弱い水素結合」, 高分子加工, 51, 218-223 (2002) (平成 14 年 5 月)

3. Yuji Sasanuma,* Yugo Hayashi, Hiroki Matoba, Ikuko Touma, Hajime Ohta, Misa Sawanobori, and Akira Kaito, "Conformational Analysis of Poly(propylene sulfide)", *Macromolecules*, **35(21)**, 8216-8226 (2002) (平成 14 年 10 月 8 日).

4. Yuji Sasanuma,* Haruhisa Kato, and Akira Kaito, "Conformational Analysis of Poly(di-*n*-butylsilane), Poly(di-*n*-hexylsilane), and Poly(methyl-*n*-propylsilane) by a Rotational Isomeric State Scheme with Molecular Dynamics Simulations", *J. Phys. Chem. B.*, **107(43)**, 11852-11860 (2003) (平成 15 年 10 月 30 日).

5. Yuji Sasanuma,* Futoshi Nishimura, Hiroaki Wakabayashi, and Akihiro Suzuki, "Conformational Peculiarities of Alcohols Incorporated in Lyotropic and Thermotropic Liquid Crystals", *Langmuir*, **20(3)**, 665-672 (2004) (平成 16 年 2 月 3 日).

6. Yuji Sasanuma,* Tetsushi Ono, Yoshihiko Kuroda, Emi Miyazaki, Ken Hikino, Jun Arou, Kohji Nakata, Hideaki Inaba, Ken-ichi Tozaki, Hideko Hayashi, and Kentaro

Yamaguchi, "Structure-Property Correlations in Model Compounds of Oligomer Liquid Crystals", *J. Phys. Chem. B*, (2004) 発表予定.

7. Yuji Sasanuma,* Satoshi Hattori, Shinichi Imazu, Tomoyoshi Kaizuka, Takayuki Iijima, Misa Sawanobori, Muhammad A. Azam, Robert V. Law, and Joachim H. G. Steinke, "Intramolecular and Intermolecular Hydrogen Bonds of Poly(ethylene imine)", 発表予定.

(2) 口頭発表

1. 笹沼裕二, 高橋忍, 小椋英斗, 三浦伸介, 横井牧子, 太田裕一, 藤井準, 服部聖, 海藤彰, 松山重倫, 「鎖状ポリエーテルの熔融状態および結晶化過程で形成される分子間水素結合」, 第 51 回高分子学会年次大会(横浜), 2002 年 5 月 29 日.

2. 今津晋一, 貝塚朋芳, 飯嶋孝行, 澤登美紗, 笹沼裕二, Muhammad A. Azam, Robert V. Law, Joachim H. G. Steinke, 「ポリエチレンイミンおよびそのモデル化合物のコンホメーション解析」, 第 51 回高分子学会年次大会(横浜), 2002 年 5 月 29 日.

3. 黒田美彦, 宮崎恵美, 笹沼裕二, 稲場秀明, 東崎健一, 林英子, 「ネマチック液晶に溶解した単量体液晶モデル化合物のコンホメーション解析」, 第 51 回高分子学会年次大会(横浜), 2002 年 5 月 30 日.

4. 小野哲志, 比企野健, 笹沼裕二, 稲場秀明, 東崎健一, 林英子, 「ネマチック液晶に溶解した二量体液晶モデル化合物のコンホメーション解析」, 第 51 回高分子学会年次大会(横浜), 2002 年 5 月 30 日.

5. 服部聖, 今津晋一, 飯嶋孝行, 貝塚朋芳, 澤登美紗, 笹沼裕二, Muhammad A. Azam, Robert V. Law, and Joachim H. G. Steinke, 「ポリエチレンイミンおよびそのモデル化合物のコンホメーション解析」, 日本化学会第 82 秋季年会(大阪), 2002 年 9 月 28 日.

6. 黒田美彦, 小野哲志, 比企野健, 宮崎恵美, 笹沼裕二, 稲場秀明, 東崎健一, 林英子, 「ネマチック液晶に溶解した高分子液晶モデル化合物の配向秩序とコンホメーション特性」, 日本化学会第 82 秋季年会(大阪), 2002 年 9 月 28 日.

7. Yuji Sasanuma, Satoshi Hattori, Shinichi Imazu, Tomoyoshi Kaizuka, Takayuki Iijima, Misa Sawanobori, Muhammad A. Azam, Robert V. Law, and Joachim H. G.

Steinke, "Intramolecular and Intermolecular Hydrogen Bonds Found in Poly(ethylene imine) and Its Model Compounds", IUPAC Polymer Conference on the Mission and Challenges of Polymer Science and Technology (Kyoto), December 4, 2002.

8. 笹沼裕二, 服部聖, 今津晋一, 飯嶋孝行, 貝塚朋芳, 澤登美紗, Muhammad A. Azam, Robert V. Law, and Joachim H. G. Steinke, 「ポリエチレンイミンのコンホメーション特性」, 第8回高分子計算機科学討論会(京都), 2003年3月7日.

9. 服部聖, 今津晋一, 飯嶋孝行, 貝塚朋芳, 澤登美紗, 笹沼裕二, Muhammad A. Azam, Robert V. Law, and Joachim H. G. Steinke, 「ポリエチレンイミンのコンホメーション特性:分子内・分子間水素結合, 化学交換, 溶媒効果」, 第52回高分子学会年次大会(名古屋), 2003年5月28日.

10. 黒田美彦, 小野哲志, 荒生遵, 中田皓司, 比企野健, 宮崎恵美, 笹沼裕二, 稲場秀明, 東崎健一, 林英子, 「高分子液晶モデル化合物の配向秩序とコンホメーション特性」, 第52回高分子学会年次大会(名古屋), 2003年5月29日.

11. 笹沼裕二, 「一次構造と液晶性」, 第52回高分子討論会(山口), 2003年9月24日.

12. 服部聖, 池田諭司, 今津晋一, 飯嶋孝行, 貝塚朋芳, 澤登美紗, 笹沼裕二, Muhammad A. Azam, Robert V. Law, and Joachim H. G. Steinke, 「ポリエチレンイミンが形成する分子内・分子間水素結合」, 第9回高分子計算機科学討論会(東京), 2004年3月4日.

13. 寺前芙美子, 山下弘樹, 濱野一平, 笹沼裕二, 「ポリトリメチレンイミンおよびモデル化合物のコンホメーション解析」, 第9回高分子計算機科学討論会(東京), 2004年3月4日.

14. 中田皓司, 服部聖, 今津晋一, 笹沼裕二, 「エチレンオキド-エチレンイミン交互共重合体モデルのコンホメーション解析」, 第9回高分子計算機科学討論会(東京), 2004年3月4日.

15. 笹沼裕二, 服部聖, 池田諭司, 今津晋一, 飯嶋孝行, 貝塚朋芳, 澤登美紗, Muhammad A. Azam, Robert V. Law, and Joachim H. G. Steinke, 「ポリエチレンイミンが形成する分子内・分子間水素結合」, 第53回高分子討論会(札幌), 2004年9月 発表予定.

16. 笹沼裕二, 寺前英美子, 山下弘樹, 濱野一平, 「ポリトリメチレンイミンのコンホメーション解析」, 第 53 回高分子討論会(札幌), 2004 年 9 月 発表予定.

(3) 出版物

1. Yuji Sasanuma, "Intramolecular Interactions of Polyethers and Polysulfides, Investigated by NMR, Ab Initio Molecular Orbital Calculations, and Rotational Isomeric State Scheme: An Advanced Analysis of NMR Data", In *Annual Reports on NMR Spectroscopy Vol. 49*; Web, G. A., Ed.; Academic Press (Elsevier Science): Oxford, UK, 2003; Chapter 5 (pp. 213-280) (平成 15 年 6 月).

研究成果

概要

1. ポリスルフィドの分子内相互作用の解明

ポリエチレンスルフィド、ポリプロピレンスルフィドの Θ 状態でのコンホメーション特性を NMR の実験、分子軌道法計算で明らかにした。得られたコンホメーションエネルギーから鎖状分子の統計力学計算によりポリマーの配位エントロピー (ΔS_{conf}) を求め、ポリスルフィドの類似構造をもつポリエーテルに比した高融点は、 $T_m \propto \Delta H_m / \Delta S_{\text{conf}}$ の関係から、エンタルピー (ΔH_m) 項、すなわち分子間相互作用から生じることを示した。

2. ポリエチレンイミン(PEI)のコンホメーション解析

PEI の単量体モデル化合物である *N,N'*-dimethylethylenediamine ($\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_3$) について分子軌道法計算でこの C-C 結合および C-N 結合回りのコンホメーションエネルギーを求め、実験的検証として ^1H および ^{13}C NMR のビシナル結合定数の測定・解析を行い、計算と実験の比較で分子内水素結合の存在を示した。PEI の無水結晶で形成される 2 重らせん構造に関して、ab initio MO 計算で 2 つのオリゴマーらせんの構造最適化を行い、PEI 鎖間の分子間水素結合エネルギーを評価した。

3. ポリシランのコンホメーション解析

分子動力学計算と統計力学を組み合わせ、ポリジブチルシラン、ポリジヘキシルシラン、ポリメチルプロピルシランのコンホメーション解析を行い、光散乱実験と整合する特性比を得た。側鎖間の立体障害が主鎖の剛直性を生じ、メソフェーズを形成すること、溶解性の相違は側鎖の配位エントロピーの大小に起因すること、光学特性とコンホメーションの相関性を明らかにし、ポリシランの分子設計指針を示した。

4. 高分子液晶モデルのコンホメーション解析

メソゲン基のモデルとしてベンゼン環をもつ単量体および2量体、4量体液晶モデル化合物をネマチック液晶に溶解させ、その混合系の相転移挙動と液晶相安定性(ネマチック相形成温度域と転移温度の変化)の解析、スペーサー部を全重水素化および部分重水素化した試料を合成し、 ^2H NMR 四極子分裂幅の測定を行い、これまでの研究で開発したモデル・シミュレーション法を改良することで解析に成功した。さらに、スペーサー長の異なる4種の2量体モデルの単結晶X線構造解析を行い、結晶中のスペーサー構造を明らかにし、等方相、液晶相、結晶間での分子形態の相関性を明らかにした。上述のオリゴマーモデル以外に、オクタン酸ナトリウム/1-ブタノール/水の3成分系リオトロピック液晶、ネマチック液晶に溶解した1-ブタノールのコンホメーション解析も行い、液晶場におけるアルコールのコンホメーション特性を明らかにした。

今後、ポリスルフィドの誘起双極子の発現機構や PEI の分子間水素結合の形成機構を明らかにするため、結晶構造を模擬した比較的規模の大きな分子軌道法計算と、弱い分子内・分子間相互作用を評価する実験法の開発を検討している。

次頁以下に個々の研究成果を詳述する。

ポリエチレンイミンのコンホメーション解析

[緒言]

ポリエチレンイミン(PEI, $[\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}]_x$)は、無水結晶中で 2 重らせん構造を、水分子を結晶に取り込むと全トランス構造を形成する。^{1,2)} この結晶変態は、分子鎖中の窒素原子が電子供与体として働き、PEI の分子内・分子間、水との分子間で形成する水素結合に起因すると考えられている。近年では、高分子電解質や DNA と複合体を形成することから癌治療用の Gene Delivery Polymer として、PEI の利用が検討されている。本研究では、PEI の低分子モデル化合物に *N,N'*-dimethylethylenediamine (DMEDA, $\text{CH}_3\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_3$, 図1参照)を取り上げ、プロトン NMR で $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ 結合の、炭素-13 NMR で NH-CH_2 結合の配座分率を求め、*ab initio* 分子軌道法(MO)計算結果と比較し、PEI のコンホメーション特性を明らかにするとともに、らせん構造の分子軌道法計算で無水結晶中の分子間水素結合を調べた。

[計算・実験]

DMEDA の NMR の実験から $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ 結合回りのメチレン水素間のビシナル結合定数をサテライトピークのシミュレーションで決定し、配座分率の評価に用いるトランス・ゴーシュ位置の結合定数は、類似の結合連鎖をもち、メチル基で配座が固定された環状化合物 2-methyl-piperazine (2MPZ, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-NH-}$ 両末端が閉じている) から求めた。 NH-CH_2 結合回りの配座分率は DMEDA の末端メチル炭素と NH をはさんだメチレン水素間のビシナル結合定数の解析から、トランス・ゴーシュの結合定数は炭素-13 でラベルした 2MPZ ($^{-13}\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-NH-}$)を合成し求めた。MO 計算は、Gaussian98 を使い、モデル化合物については MP2/6-311+G(3df,3pd)//HF/6-31G(d) と B3LYP/6-311+G(3df,3pd)//B3LYP/6-31G(d)レベルで、らせん構造は MP2/6-311+(2d,p)//HF/6-31G(d)レベルで行った。

[結果と考察]

1. NMR実験の解析と分子軌道法計算

NMR の実験で $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ 結合回りのゴーシュ分率が、0.71 (D_2O) ~ 0.93 (C_6D_{12} 中)と得られ(表 1)、この結合は高いゴーシュ選好性をもつ。メタノール、重水中では比較的ゴーシュ分率は低く、温度に依らず一定で、溶媒との強い相互作用を示唆している。一方、 NH-CH_2 結合ではトランス分率が 0.67~0.86(メタノール)と、この結合は高いトランス選好性を示す。DMEDA では NH 基の水素原子の位置関係により、メソ体とラセモ体が定義されるが(図 1)、NMR の実験では窒素反転により両者が平均化されるため、MO 計算でメソ体、ラセモ体の全コンホマーについて自由エネルギーを計算し(表 2)、それぞれの Boltzmann 因子で重量平均し、 $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ 結合でゴーシュ分率が 0.81 (MP2)、 NH-CH_2 結合でトランス分率が 0.73 (MP2), 0.80 (B3LYP)と得られ、実験とよく一致した。

2. 統計力学計算による PEI の溶液内の分子形状

鎖状分子の統計力学的な扱いに従い、PEI の一次、二次、三次のコンホメーションエネルギーを定義し(図 2、3)、分子軌道法計算で求めたコンホマー自由エネルギー(表 2)からそれらの値を求めた(表 3)。その結果、 η 、 ν で表わした三次の相互作用が分子内水素結合に対応し、 E_{η} が -1.57 kcal/mol、 E_{ν} が -0.60 kcal/mol と得られた。この水素結合エネルギーを変化させながら、統計力学計算で特性比を求めた。上述の E_{η} 、 E_{ν} 値を 100% とし、これを徐々に減じると、特性比の値は、2.84 (100%)、3.23 (80%)、3.77 (60%)、4.48 (40%)、5.31 (20%)、6.17 (0%) と増加する(図 4)。これは、C-C 結合のゴーシュ選好性の主因である分子内水素結合が弱まり、分子が溶液中で広がることを表わしている。シクロヘキサン、クロロホルム、DMSO、メタノール、水を溶媒とする NMR 実験で得た配座分率から求めた特性比を再現する水素結合強度は、それぞれ、103%、78%、63%、38%、39% で、無極性から極性、さらに活性水素をもつ溶媒になるにつれ、分子内水素結合が溶媒との相互作用に移行すると解釈できる。

3. PEI 無水結晶中の分子間水素結合

茶谷ら¹⁾に報告されている PEI の無水結晶中の 5/1 らせん構造の炭素、窒素座標を初期値とし、これにイソタクチック、シンジオタクチックに窒素原子に付く水素原子を配位させ、5 量体鎖 2 本で形成される 2 重らせん構造を HF/6-31G(d) と B3LYP/6-31G(d) レベルで最適化した。その結果を、図 5 に示す。茶谷のモデルとの整合性から PEI 分子はイソタクチック体にあることが分かる。ただし、彼らは C-C 結合の二面角を 166° とシス配座に近い値を報告しているが、本研究では 126° と得られ、その結果、繰り返し周期は 10.8 \AA となり、茶谷らの 9.6 \AA に比べ大きい。ここでの計算には考慮されていないらせん間のパッキングが、C-C 結合がシス配座に近い原因とされている。2 重らせんの鎖間相互作用は、繰り返し単位当たり、 -3.9 kcal/mol で、Natural Bond Orbital 解析で得た水素結合エネルギーは -2.5 kcal/mol であった。溶融状態からの結晶化過程で、分子内水素結合のため N-C-C-N 結合連鎖で最も安定な tgt を優先的にとり、隣接分子間で NH サイトを認識し合い、イソタクチック体に窒素反転で変わり、分子内からより安定な分子間水素結合が形成されると考えられる。

参考文献

- 1) Chatani, Y.; Kobatake, T.; Tadokoro, H.; Tanaka, R. *Macromolecules*, **1982**, *15*, 170.
- 2) Chatani, Y.; Tadokoro, H.; Saegusa, T.; Ikeda, H. *Macromolecules*, **1981**, *14*, 315.

Table 1. Bond Conformations of DMEDA

method or solvent	temperature (° C)	p_t^{CC}	p_g^{CC}	p_t^{CN}	p_g^{CN}
	MO calculation				
MP2	25.0	0.08	0.92	0.73	0.27
B3LYP	25.0	0.19	0.81	0.80	0.20
	NMR experiment				
cyclohexane- d_{12}	15.0	0.07	0.93	0.80	0.20
	25.0	0.07	0.93	0.78	0.22
	35.0	0.08	0.92	0.77	0.23
	45.0	0.09	0.91	0.75	0.25
	55.0	0.10	0.90	0.73	0.27
chloroform- d_1	15.0	0.13	0.87	0.83	0.17
	25.0	0.15	0.85	0.80	0.20
	35.0	0.15	0.85	0.77	0.23
	45.0	0.15	0.85	0.75	0.25
	55.0	0.16	0.84	0.74	0.26
dimethyl sulfoxide- d_6	15.0	0.17	0.83	0.74	0.26
	25.0	0.19	0.81	0.73	0.28
	35.0	0.20	0.80	0.73	0.28
	45.0	0.21	0.79	0.71	0.29
	55.0	0.22	0.78	0.69	0.31
methanol- d_4	15.0	0.29	0.71	0.86	0.14
	25.0	0.29	0.71	0.77	0.23
	35.0	0.29	0.71	0.74	0.26
	45.0	0.29	0.71	0.70	0.30
	55.0	0.29	0.71	0.67	0.33
deuterium oxide	15.0	0.29	0.71	0.75	0.25
	25.0	0.29	0.71	0.72	0.28
	35.0	0.29	0.71	0.72	0.28
	45.0	0.29	0.71	0.67	0.33
	55.0	0.29	0.71	0.64	0.36

Table 2. Free Energies (ΔG_k 's) of Conformers of DMEDA, Evaluated from Ab Initio Molecular Orbital Calculations

<i>k</i>	conformation	<i>racemo</i>			<i>meso</i>		
		$\Delta G_k,^a$ kcal mol ⁻¹		statistical weight ^b	$\Delta G_k,^a$ kcal mol ⁻¹		
		MP2 ^c	B3LYP ^d		MP2 ^c	B3LYP ^d	
1	t t t	1	0.00	0.00	1	0.09	-0.03
2	t t g ⁺	γ	1.15	1.24	δ	0.56	0.83
3	t t g ⁻	δ	0.50	0.80	γ	0.92	1.06
4	t g ⁺ t	$\sigma\nu'$	1.00	0.43	$\sigma\eta$	-1.52	-0.92
5	t g ⁺ g ⁺	$\gamma\sigma\eta$	-0.42	0.49	$\delta\sigma\nu'$	1.50	1.83
6	t g ⁺ g ⁻	$\delta\sigma\omega'$	1.16	1.32	$\gamma\sigma\omega'$	1.58	2.30
7	t g ⁻ t	$\sigma\nu$	-0.45	0.33	$\sigma\eta$	-1.52	-0.92
8	t g ⁻ g ⁺	$\gamma\sigma\omega$	1.87	2.48	$\delta\sigma\omega$	—	—
9	t g ⁻ g ⁻	$\delta\sigma\eta$	-1.29	-0.38	$\gamma\sigma\nu$	0.37	1.32
10	g ⁺ t t	γ	1.15	1.24	γ	0.92	1.06
11	g ⁺ t g ⁺	γ^2	2.11	2.51	$\gamma\delta$	1.73	2.23
12	g ⁺ t g ⁻	$\gamma\delta$	1.59	2.09	γ^2	2.28	2.59
13	g ⁺ g ⁺ t	$\gamma\sigma\eta$	-0.42	0.49	$\gamma\sigma\nu$	0.37	1.32
14	g ⁺ g ⁺ g ⁺	$\gamma^2\sigma\nu$	1.27	2.25	$\gamma\delta\sigma\eta$	-0.12	1.20
15	g ⁺ g ⁺ g ⁻	$\gamma\delta\sigma\omega$	—	—	$\gamma^2\sigma\omega$	3.06	3.53
16	g ⁺ g ⁻ t	$\gamma\sigma\omega$	1.87	2.48	$\gamma\sigma\omega'$	1.58	2.30
17	g ⁺ g ⁻ g ⁺	0	—	—	0	—	—
18	g ⁺ g ⁻ g ⁻	$\gamma\delta\sigma\omega'$	1.97	3.16	$\gamma^2\sigma\omega$	3.06	3.53
19	g ⁻ t t	δ	0.50	0.80	δ	0.56	0.83
20	g ⁻ t g ⁺	$\gamma\delta$	1.59	2.09	δ^2	0.95	1.62
21	g ⁻ t g ⁻	δ^2	1.16	1.03	$\gamma\delta$	1.73	2.23
22	g ⁻ g ⁺ t	$\delta\sigma\omega'$	1.16	1.32	$\delta\sigma\omega$	—	—
23	g ⁻ g ⁺ g ⁺	$\gamma\delta\sigma\omega$	—	—	$\delta^2\sigma\omega'$	1.62	2.78
24	g ⁻ g ⁺ g ⁻	0	—	—	0	—	—
25	g ⁻ g ⁻ t	$\delta\sigma\eta$	-1.29	-0.38	$\delta\sigma\nu'$	1.50	1.83
26	g ⁻ g ⁻ g ⁺	$\gamma\delta\sigma\omega'$	1.97	3.16	$\delta^2\sigma\omega'$	1.62	2.78
27	g ⁻ g ⁻ g ⁻	$\delta^2\sigma\nu'$	2.40	4.17	$\gamma\delta\sigma\eta$	-0.12	1.20

^aRelative to the ΔG_k value of the syndiotactic all-trans conformation. At 25 °C and 1 atm.

^bFor definition of the statistical weights, see Figures * and *. The blank (—) indicates that the geometrical optimization did not detect the potential minimum. Thus, the conformer is considered to be absent. ^cAt the MP2/6-311++G(3df, 3dp)//HF/6-31G(d) level. ^dAt the B3LYP/6-311++G(3df, 3dp)//B3LYP/6-31G(d) level.

Table 3. Conformational Energies of DMEDA, Evaluated from Ab Initio MO Calculations^a

conformational energy (kcal mol ⁻¹)	
E_{iso}^b	0.09
E_{γ}	1.04
E_{δ}	0.52
E_{σ}	-0.09
E_{η}	-1.57
E_{ν}	-0.60
$E_{\nu'}$	1.13
E_{ω}	0.96
$E_{\omega'}$	0.60
$E_{\omega''}^c$	0.94

^aAt the MP2/6-311++G(3df, 3dp)//HF/6-31G(d) level. For definition of the interactions, see Figures 2 and 3. ^bFree energy difference between isotactic and syndiotactic ttt conformers: $E_{\text{iso}} = \Delta G_{\text{iso ttt}} - \Delta G_{\text{syn ttt}}$. ^cEvaluated from free energies of ttg⁺g⁻tt, ttg⁺ttt, and tttg⁻tt conformers of a dimeric model compound, CH₃NHCH₂CH₂NHCH₂CH₂NHCH₃: $E_{\omega''} = \Delta G_{\text{ttg}^+\text{g}^-\text{tt}} - \Delta G_{\text{ttg}^+\text{ttt}} - \Delta G_{\text{tttg}^-\text{tt}}$.

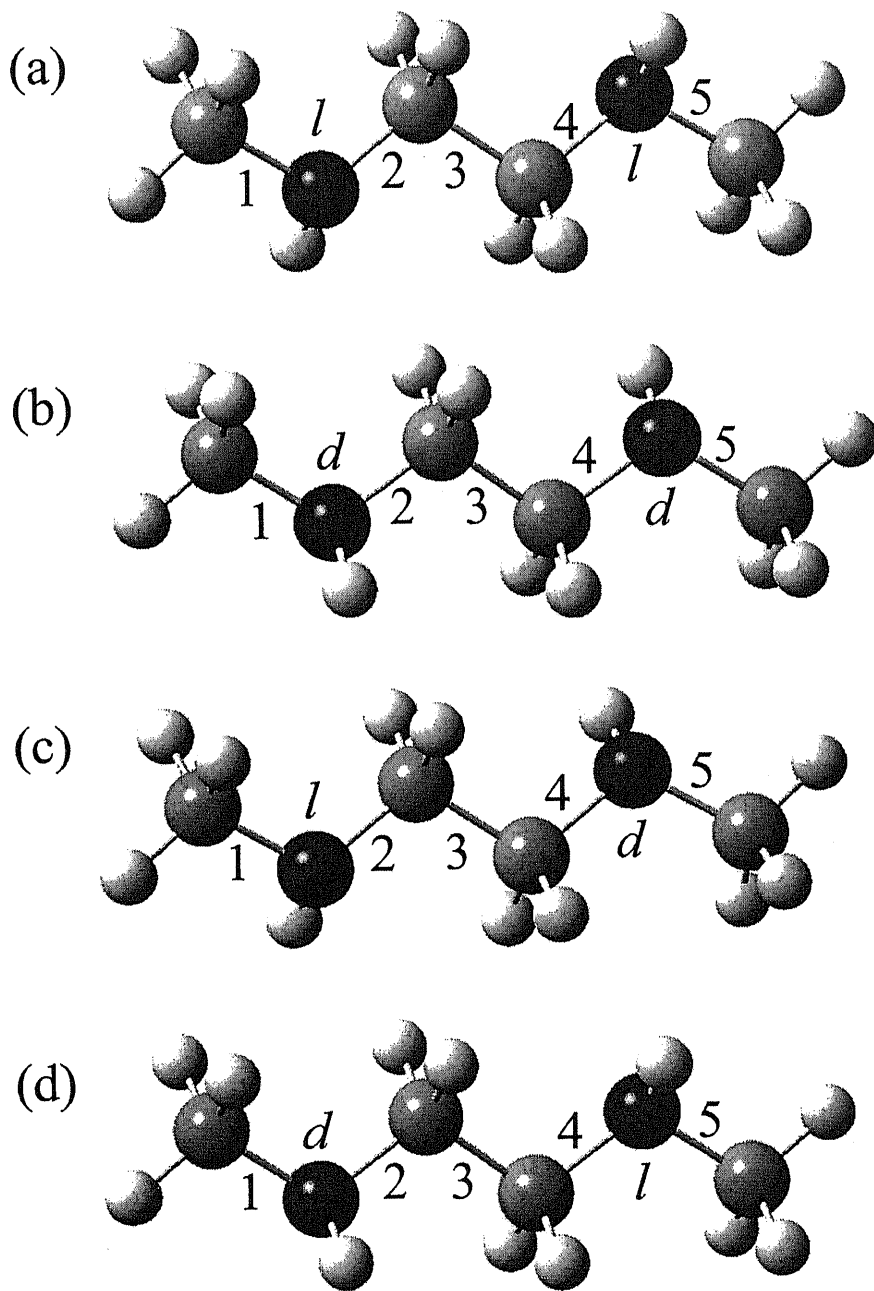


Figure 1. meso-DMEDA (a) ll and (b) dd
and racemo-DMEDA (c) ld and (d) dl.

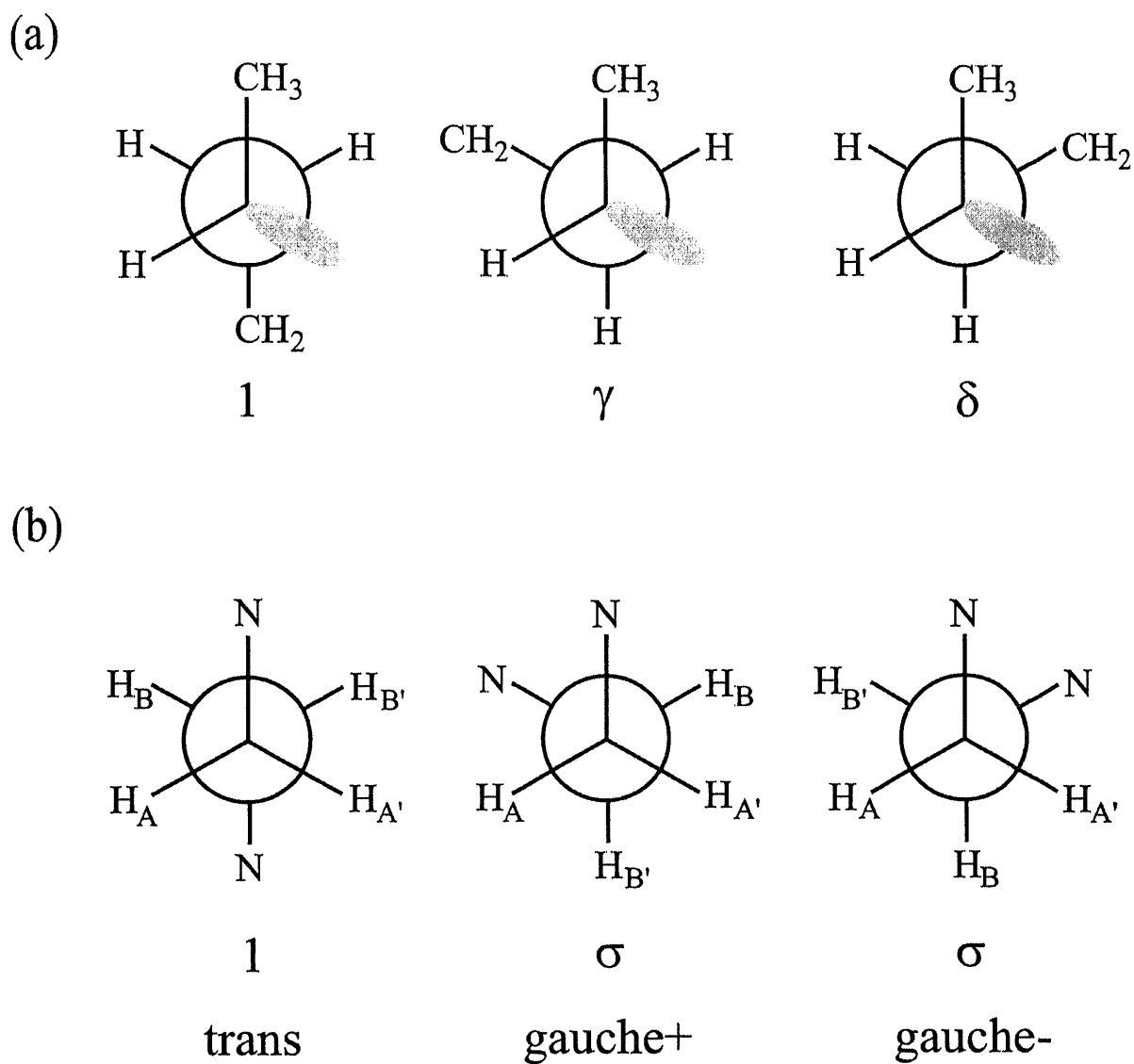


Figure 2. First-order interactions defined for (a) C-N and (b) C-C bonds of DMEDA and PEI.

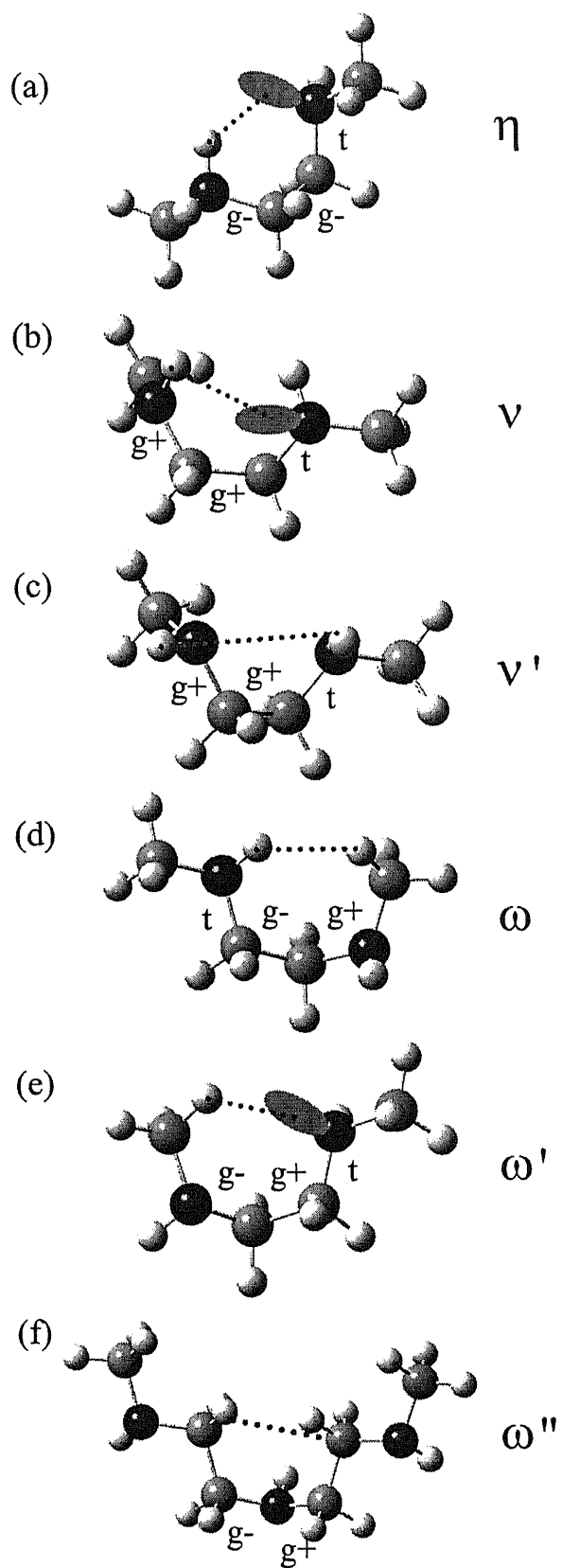


Figure 3. Second- and thrd-order interactions defined for DMEDA and PEI.

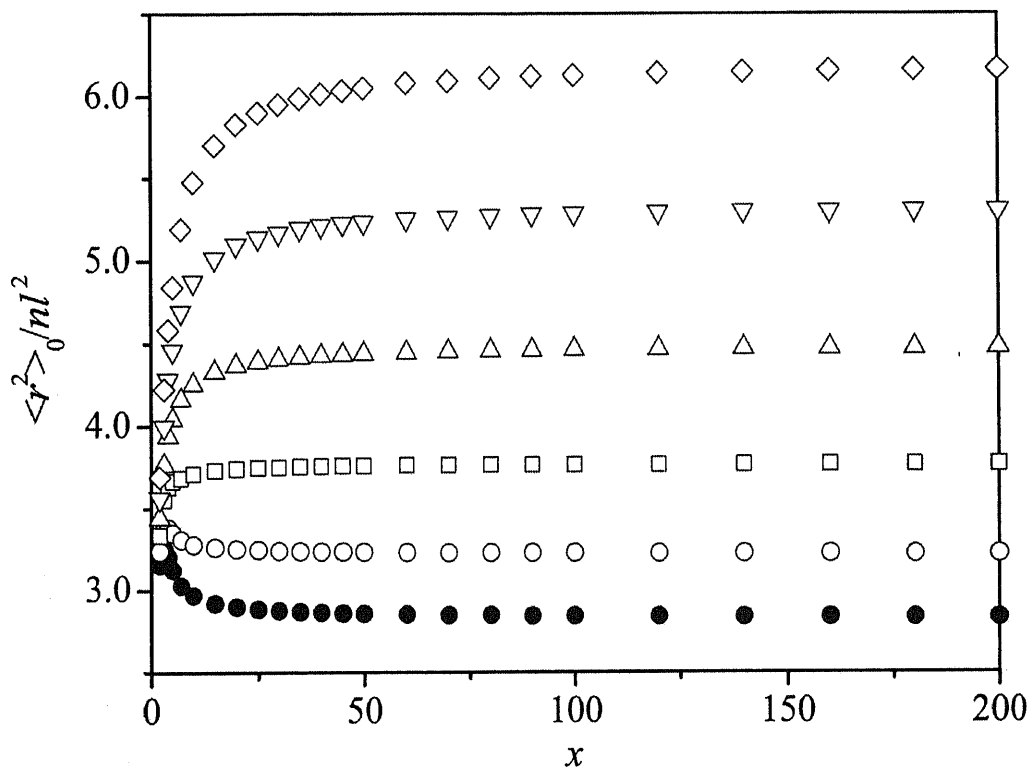


Figure 4. Characteristic ratio as a function of degree of polymerization, x for different hydrogen-bond strengths: filled circle: 100%; open circle, 80%; square 60%; triangle, 40%; inverse triangle, 20%; diamond, 0%.

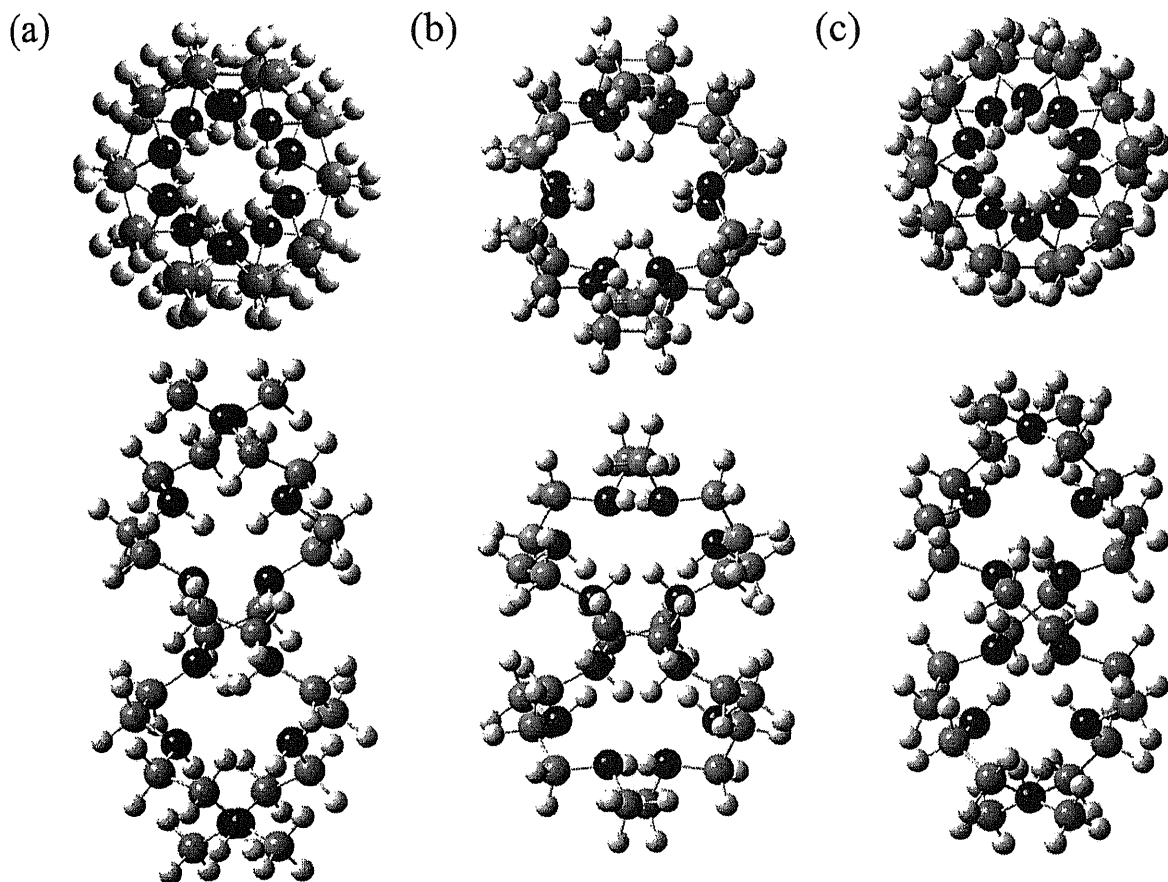


Figure 5. Double-stranded helices of PEI:
(a) isotactic and (b) syndiotactic pentamers optimized by MO calculations;
(c) from X-ray diffraction (by Chatani et al.).