

論文内容の要旨

論文題目：ポリロタキサンの分子ダイナミクスと環動ゲルの力学物性
氏名：眞弓 皓一

【背景】

通常、合成高分子はモノマーを共有結合によって重合することで作られるが、近年超分子化学の技法を応用することで、共有結合以外の結合を利用した分子設計が行われるようになってきている[1]。非共有結合によって形成される分子

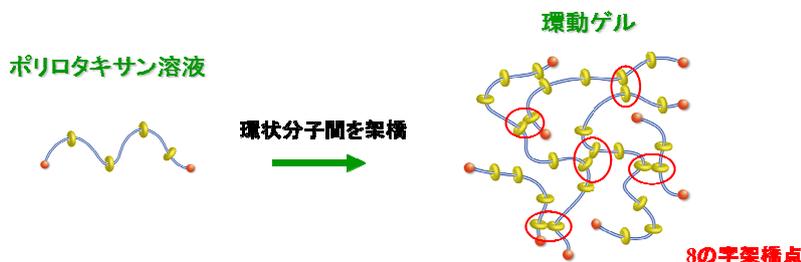


図 1. ポリロタキサンと環動ゲル

子集合体のうち、複数の分子を幾何学的な拘束によって集合した分子複合体はトポロジカル超分子 (mechanically interlocked molecules) と呼ばれる。トポロジカル超分子の代表例としては、軸分子が複数の環状分子を貫通し、更に環状分子が抜けられないように軸分子の末端が封鎖されたポリロタキサンが挙げられる (図 1 左)。トポロジカル超分子の特長は、各分子が幾何学的な拘束によって束縛されながらも、相対的な運動自由度を残している点にある。例えば、ロタキサンの場合、内部の環状分子は軸分子上を自由に回転およびスライドすることができる。この分子内運動自由度を利用することで、従来の高分子とは異なる動的物性を持った新規機能性材料が生み出されている。例えば、Stoddart らは、pH や光照射などの外場によってポリロタキサン中の環状分子の位置を制御する単分子スイッチを報告している[2]。ポリロタキサンの応用は上記のような分子レベルのデバイスにとどまらない。ポリロタキサンの環状分子間を架橋すると、8の字型の架橋点によって高分子鎖が連結された「環動ゲル (slide-ring gel)」と呼ばれる超分子ネットワークができる (図 1 右) [3]。環動ゲル内部の高分子鎖同士は直接結合されていないため、架橋点を自由に通り抜け、8の字架橋点はあたかも滑車のように振舞うと考えられる (滑車効果)。高分子間を共有結合による固定架橋点によって架橋した通常の化学ゲルに比べて、環動ゲルは高伸長、高膨潤であることが知られている。

【目的】

研究の目的は、高分子と環状分子からなるポリロタキサンの分子レベルにおける構造 (次節①) とダイナミクス (次節②) を観察し、さらにその実験的知見を元にポリロタキサンのスライド運動と環動ゲルの力学物性とをつなぐ分子論を構築する (次節③) ことである。ポリロタキサン内部の環状分子と線状高分子それぞれの構造およびダイナミクスを分離して観察するために、コントラスト変調中性子散乱法を用いた。コントラスト変調法とは、試料の一部を重水素化することによって中性子の散乱コントラストを変化させ、各構成要素の情報を分離して抽出する手法である。特に分子ダイナミクスを調べるために用いた中性子スピンエコー法にコントラスト変調法を適用したのは本研究が世界初である。また、環動ゲルの力学物性を理解するために、環状分子がスライド運動することによる環状分子の軸高分子上における一次元の配置エントロピーを導入し、環動ゲル特有の力学モデルを構築することを試みた。

【研究方法および結果】

① 溶液中におけるポリロタキサンの精密構造解析 (発表論文 1,3,9)

環状オリゴ糖であるシクロデキストリン (CD) と線状高分子であるポリエチレングリコール (PEG) から成るポリロタキサンの溶液中における静的な構造を小角中性子散乱法によって調べた。コントラスト変調小角中性子散乱法を用いることで、PEG の形態、CD の軸分子上での凝集分散状態、PEG と CD との相互相関をそれぞれ分離して調べることができる。CD あるいは PEG を部分重水素化することで散乱コントラストの異なる 3 種類のポリロタ

キサンを合成し、これらの重ジメチルスルホキシド (DMSO) 溶液の散乱関数 $I(Q)$ を解析することで、CD の構造を表す $S_{CC}(Q)$ 、PEG の形態を表す $S_{PP}(Q)$ 、および CD・PEG の相互相関に対応する $S_{CP}(Q)$ の各部分散乱関数を得ることに成功した。まず、CD・PEG の相互相関に対応する $S_{CP}(Q)$ は正の値をとっており、このことはポリロタキサン中の CD は PEG にトポロジカルに結合していることを示唆している。また、PEG の形態を表す $S_{PP}(Q)$ を解析し、PEG の剛直性を定量的に評価した。ポリロタキサン中の PEG は、CD に包接されていない PEG に比べてより剛直な形態をとっていることが分かった。さらに、CD の構造を表す $S_{CC}(Q)$ から、ポリロタキサン中の CD は PEG 上で凝集することなくランダムに分散していることが明らかになった。

②溶液中におけるポリロタキサンの分子ダイナミクス (発表論文 2)

CD と PEG から成るポリロタキサンの溶液中における分子ダイナミクスを中性子スピネコー法によって観察した。中

性子スピネコー法は $\text{nm} \cdot \text{ns}$ の時空間分解能を有する分光法であり、環状分子の運動や高分子のセグメント運動を直接観察することができる。また、中性子スピネコー法にコントラスト変調法を適用することで、ポリロタキサン中の線状高分子のセグメントダイナミクスと環状分子の運動を分離して観察することが可能となる。試料としては、第 3 章のコントラスト変調小角中性子散乱実験で用いた散乱コントラストの異なる 3 種類のポリロタキサンを本研究においても使用した。各ポリロタキサンの重 DMSO 溶液の中間散乱関数 $S(Q, t)$ を測定した結果、PEG セグメントの運動を表す $S_{PP}(Q, t)$ と CD の運動を表す $S_{CC}(Q, t)$ は観察した時間領域 ($0 < t < 30 \text{ ns}$) においてほぼ一致しており、PEG と CD の相対運動であるスライド運動は PEG のセグメント運動よりも十分遅いことが明らかとなった。

③環動ゲルの力学物性

ポリロタキサンの架橋体である環動ゲルの力学物性を理論・実験の両面から調べた。まず、①の結果から、DMSO 中で CD は PEG 上にランダムに分散していることが分かっている。このことから、環動ゲルにおいては、高分子の形態エントロピーに加えて、環状分子の軸分子上における一次元の配置エントロピーも力学物性に影響を及ぼすと考えられる。また、②の結果から、CD のスライド運動は PEG のセグメント運動よりも十分遅いことが分かっている。

以上のことから、環動ゲルの弾性率は図 2 に示した周波数依存性を示すことが予想される。まず、軸高分子のセグメント運動のタイムス

ケールに対応する周波数でガラス状態 (軸高分子のセグメント運動が凍結された状態) からゴム状態 (軸高分子のセグメントが自由に運動している状態) への転移が起こる (ガラス-ゴム転移)。これは通常の高分子材料でも観察される力学緩和である。ゴム状態を示す周波数領域において、8 の字架橋点を含めて環状分子は依然として軸高分子上でスライドすることができないため、高分子は化学ゲルと同様、固定架橋点によって架橋されていると見なすことができる。したがって、ゴム状態における復元力は高分子鎖の形態エントロピー変化に由来する。次に、低周波領域において、環状分子のスライド運動に対応した周波数帯において通常の高分子系では見られない第 2 の力学緩和 (スライディング転移) を考えることができる (図 3 の赤矢印)。環状分子がスライドするようになると、高分子鎖が 8

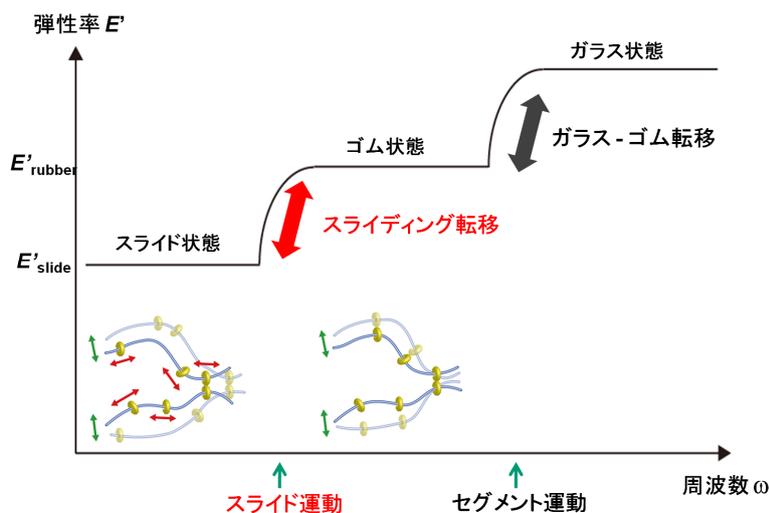


図 2. 環動ゲルの力学緩和

の字架橋点をすり抜けることができるようになるため、微小変形領域における高分子の形態エントロピー変化は生じない。一方、環状分子の配置エントロピーは網目構造の変形に応じて変化し、このエントロピー変化が弾性を生み出すと考えられる。実際に、Affine 変形を仮定した上で、環状分子の配列エントロピー変化を算出し、環動ゲルの弾性率を記述する分子論的理論モデルを構築した。また、環動ゲルの線形粘弾性を一軸伸長試験によって調べ、ゴム状態からスライド状態への転移の存在を示し、またスライド状態を記述する理論モデルによって予想される弾性率 E'_{slide} の架橋密度依存性を実証した。

[1] J. M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, Wiley- VCH (1995).

[2] F. M. Raymo and J. F. Stoddart, *Chem. Rev.*, **99**, 1643 (1999).

[3] Y. Okumura and K. Ito, *Adv. Mater.*, **13**, 485 (2001).

(発表論文)

1. **Koichi Mayumi**, Noboru Osaka, Hitoshi Endo, Hideaki Yokoyama, Yasuhiro Sakai, Mitsuhiro Shibayama, and Kohzo Ito, Concentration-induced conformational change in linear polymer threaded into cyclic molecules, *Macromolecules*, **41**, 6480–6485 (2008).

2. **Koichi Mayumi**, Michihiro Nagao, Hitoshi Endo, Noboru Osaka, Mitsuhiro Shibayama, Kohzo Ito, Dynamics of polyrotaxane investigated by neutron spin echo, *Physica B*, **404**, 2600–2602 (2009).

3. **Koichi Mayumi**, Hitoshi Endo, Noboru Osaka, Hideaki Yokoyama, Michihiro Nagao, Mitsuhiro Shibayama, and Kohzo Ito, "Mechanically Interlocked Structure of Polyrotaxane Investigated by Contrast Variation Small-Angle Neutron Scattering", *Macromolecules*, **42**, 6327–6329 (2009).

4. Tetsuya Kume, Jun Araki, Yasuhiro Sakai, **Koichi Mayumi**, Masatoshi Kidowaki, Hideaki Yokoyama, and Kohzo Ito, "Static and Dynamic Light Scattering Studies on Dilute Polyrotaxane Solutions", *Journal of Physics: Conference Series*, **184**, 012018(2009).

5. Keiko Sumitomo, **Koichi Mayumi**, Hideaki Yokoyama, Yasuhiro Sakai, Hiroyuki Minamikawa, Mitsutoshi Masuda, Toshimi Shimizu, Kohzo Ito, and Yoshinori Yamaguchi, "Dynamic Light-Scattering Measurement of Sieving Polymer Solutions for Protein Separation on SDS CE", *Electrophoresis*, **30**, 3607–3612 (2009).

6. **Koichi Mayumi**, and Kohzo Ito, "Structure and Dynamics of Polyrotaxane and Slide-Ring Materials", *Polymer*, **51**, 959–967 (2010).

7. **眞弓皓一**, 伊藤耕三, 「分子ネックレスおよび可動架橋点高分子ゲルの構造とダイナミクス」, *物性研究*, **93**, 546-550 (2010).

8. Keiko Sumitomo, **Koichi Mayumi**, Hiroyuki Minamikawa, Mitsutoshi Masuda, Toru Asahi, Toshimi Shimizu, Kohzo Ito, and Yoshinori Yamaguchi, "Buffers to suppress sodium dodecyl sulfate adsorption to polyethylene oxide for protein separation on capillary polymer electrophoresis", *Electrophoresis*, **32**, 448–454 (2011).

9. Hitoshi Endo, **Koichi Mayumi**, Noboru Osaka, Kohzo Ito, and Mitsuhiro Shibayama, "The Static Structure of Polyrotaxane in Solution Investigated by Contrast Variation Small-Angle Neutron Scattering", *Polymer Journal*, **43**, 155–163 (2011).

(学会発表)

国際会議：口頭 2 件、ポスター発表 10 件

国内学会：口頭 27 件、ポスター発表 22 件