

2008年3月

## 光散乱法による溶液中ポリロタキサンの構造解析の研究

物質系専攻 66117 久米 哲也

指導教員：伊藤 耕三（教授）

キーワード：超分子、ポリロタキサン、光散乱、回転半径

### 1. 序論

ポリロタキサン(PR)とは線状高分子に複数の環状分子を包接させた超分子であり、代表的なものに線状分子としてポリエチレングリコール(PEG)、環状分子としてシクロデキストリン(CD)を用いたPRがある。PRは分子チューブや分子モーター、ドラッグデリバリー、“環動ゲル”と呼ばれる幾何学的な拘束による架橋構造を持つゲル[1]への応用が実現されている。環動ゲルとは多数のPR中の環状分子同士を架橋してできるゲルであり、環状分子が主鎖上を“スライド”することにより応力均一化や架橋点分布の均一化などの環動ゲル特有の物理的性質を示すことが明らかにされている。

このような特異な物性を持つために、鎖長の長いPRの様々な物性が研究されており、環状分子のスライドや、ゲル中でのPRの構造などの研究がなされてきた。しかし、環状分子の存在がPR鎖の分子形態に与える影響の研究は、環状分子の包接率のばらつきに起因する分子量分散の増加や、PRを溶解させる溶媒が少ないことなどの理由によりこれまでほとんど行われてこなかった。環状分子を修飾することで溶解性を向上させたPRの形態も興味深い研究対象であるが、修飾によって環状分子同士の相互作用が変化し、未修飾のPRと比べて議論が著しく困難になるためほとんど行われていない。

近年、PRの合成法の改良や、新規溶媒の発見により様々な系におけるPR単体の物性研究が可能になった。本研究では溶解プロセスの異なる種々の溶媒についてそれぞれ光散乱測定を行い、PRの環状分子と溶媒との相互作用が分子形態に与える影響を議論する。

### 2. 実験

#### ポリロタキサン(PR)

PRの合成法は文献[2]の方法により行った。<sup>1</sup>H-NMRの結果よりこのPRの包接率は26%であることが分かった。ここで、包接率とはPEG鎖に対してCDがどの程度の割合で包接しているかを示す量であり、エチレングリコール2モノマーに対してCD1個包接しているときを100%とした。また、分子量分散 $M_w/M_n$ はGPCの結果より1.2~1.3程度である。

#### 溶媒

PRの溶媒としては、従来知られているジメチルスルホキシド(DMSO)、水酸化ナトリウム水溶液(NaOHaq)の他にジメチルアセトアミド(DMAc)/LiCl、イオン液体、チオシアン酸カルシウム(Ca(SCN)<sub>2</sub>)溶液及びN-メチルホルホルン-N-オキシド(NMMO)溶液などが見出されているが、今回我々はこの他にジメチルホルムアミド(DMF)/LiClもPRを溶解させることを発見した。本研究では、このうちDMSO、NaOH、DMF/LiCl、DMAc/LiClの4種類の溶媒で実験を行った。

#### 光散乱測定

静的光散乱(SLS)及び動的光散乱(DLS)はALV-5000E(ALV-GmbH)を用いて行った。SLS測定では高分子の重量平均分子量 $M_w$ 、回転半径 $R_g$ 、第2ビリアル係数 $A_2$ が求まり、DLS測定では高分子の流体力学的半径 $R_h$ が求まる。光散乱測定は、波長が632.8nmのHe-Neレーザーを用いて30°~150°の角度範囲で25°で行った。レイリー比の決定にはトルエンの $1.3522 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ を用いた。溶液のPR濃度は0.3~5.0mg/mlの範囲で測定し、光学精製には0.20µmのPTFEフィルターを、示差屈折率測定にはDRM-1021(大塚電子)を用いた。

### 3.結果と考察

[DMF/LiCl]

DMAc/LiClがPRを溶解するのは、PR中のCD分子中の水酸基とDMAc分子、Liイオンが錯体を形成し、CD同士の水素結合を分断するためだと考えられている[3]。本研究で我々は、DMAc/LiClとDMF/LiClの類似性に着目し、DMF/LiClもPRを溶解させることを見出した。ただしLiCl含有量が1wt%以下の場合には、PRはほとんど溶解しなかった。このため、今回の測定ではLiCl含有量を1~6wt%の範囲で変化させて測定を行った。1wt%のSLS測定結果を図1に、他の結果をまとめて表1に示す。本結果から、DMF/LiCl中におけるPRの溶解プロセスが、CD中の水酸基とLi<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>及びDMF分子が錯体を形成することによる水素結合の切断であることが強く示唆される。

表1から分かるように、1wt%のときを除けば、第2ピリアル係数 $A_2$ が塩濃度にほぼ比例している。 $A_2$ は溶解性の指標であり、 $A_2$ が大きいほど溶解性が高くなる。PRを溶解させるためにはPR中のCD同士の水素結合を切断する必要があるため、塩濃度と $A_2$ が比例するという事は、塩濃度が増加するほどPR中のCD同士の水素結合が切断されていることを示唆している。これは、塩濃度が増加するほど、Li<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>及びDMFとCD中の水酸基との錯体数が増加しているとも言える。

また、 $A_2$ とは対照的に回転半径 $R_g$ は塩濃度に関係なくほぼ一定である。この結果は、塩濃度が増加すると、PR中のCDが錯体を作り電荷を形成するため、CD間の電荷反発で高分子鎖の形態が広がるという推測と一見すると矛盾している。しかし、Debyeの遮蔽長、つまりクーロン相互作用が届く範囲の大きさを考えると、最も塩濃度が小さく遮蔽長が長い1wt%水溶液でも、PR中のCDの電離した水酸基からの遮蔽長は0.4nm程度であり、最も塩濃度の高い6wt%の0.2nmとほとんど変わらない。そのため、測定濃度の塩環境下ではCD同士の電荷反発の効果はほとんど遮蔽されているため、 $R_g$ が塩濃度によらず一定になったと考えられる。

[DMSO,NaOH及びDMAc/LiCl]

DMSO、NaOH、DMAc/LiCl及びDMF/LiClのSLS・DLS測定の結果は表2のようになった。これから次のようなことが分かる。

Salt concentration	$M_w$ [g/mol]	$A_2$ [ml·mol/g <sup>2</sup> ]	$R_g$ [nm]
1wt%	$9.28 \times 10^5$	$5.28 \times 10^{-4}$	23.7
2wt%	$14.8 \times 10^5$	$3.73 \times 10^{-4}$	21.3
4wt%	$12.6 \times 10^5$	$6.00 \times 10^{-4}$	24.3
6wt%	$0.86 \times 10^5$	$9.96 \times 10^{-4}$	24.4

表 1. DMF/LiCl 溶液中の PR の SLS 結果

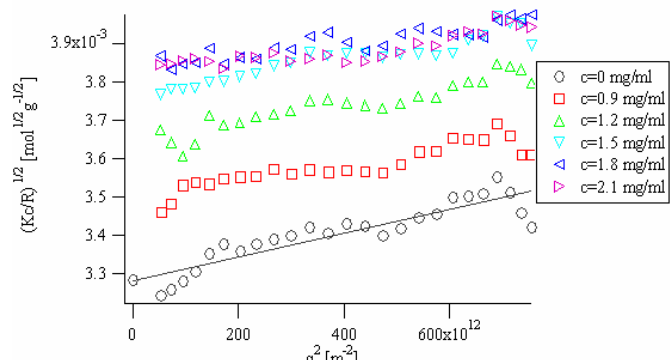


図 1. DMF/LiCl(1wt%)溶液中の PR の Berry プロット

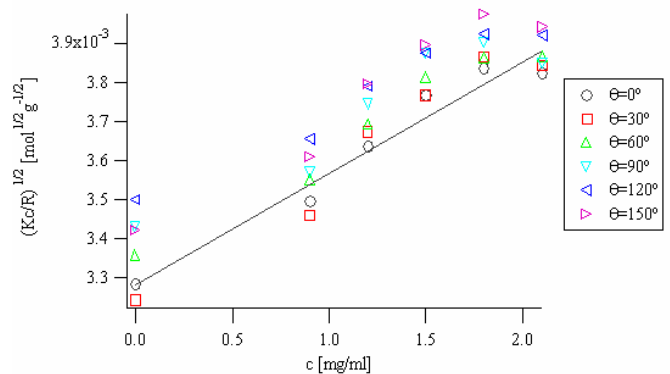


図 2. DMF/LiCl(1wt%)溶液の PR の c 依存性

まず、DMAc/LiCl(2wt%)とDMF/LiCl(2wt%)を比較すると、 $A_2$ はDMF/LiClの方が大きい、 $R_g$ についてはほとんど差が見られない。この差は溶解性の違い、つまりDMF中のLiClの方がDMAcのそれよりもCDと錯体を作りやすいことを意味している。また、両者とも塩溶液でありしかも塩濃度が同じであるので、溶解プロセス及び遮蔽長がほとんど等しく、結果として $R_g$ がほとんど同じになったと解釈できる。

Solvent	$M_w$ [g/mol]	$A_2$ [ml·mol/g <sup>2</sup> ]	$R_g$ [nm]
DMF/LiCl(2wt%)	$14.8 \times 10^5$	$3.73 \times 10^4$	21.3
DMAc/LiCl(2wt%)	$18.1 \times 10^5$	$2.85 \times 10^4$	23.6
NaOH(1N)	$18.7 \times 10^5$	$2.35 \times 10^4$	28.7
DMSO	$10.9 \times 10^5$	$2.35 \times 10^4$	18.7

表 2. 様々な溶媒中の PR の SLS 結果

一方、NaOH水溶液中では $R_g$ が大きくなっている。高濃度のNaOH中ではCDの水酸基のほとんどが電離していることが知られており、このため高分子鎖が広がり $R_g$ が大きくなっていると考えられる。

さらに、DMSO中では $R_g$ が他の溶媒に比べると小さい。これはDMSO中ではポリロタキサンは溶媒和により溶解しており、他の溶媒のように電荷反発をおこさないため、高分子鎖の広がりが小さいことが原因だと考えられる。

また、各溶媒中におけるPRの形態は、高分子鎖の慣性半径 $R_g$ と流体力学的半径 $R_h$ の比で議論できる。Burchard等によれば、 $R_g/R_h = 1.5$ で溶媒中のガウス鎖、 $R_g/R_h = 1.7$ で良溶媒中のコイル鎖、そして高分子が剛直になるほど $R_g/R_h$ は大きくなることが知られている[4]。この値はDMSO中だと良溶媒中の鎖に近く、他の溶媒中では2を超えているため、PRの形態は単なる実在鎖としては扱えないことが分かる。

#### 4.まとめ

本研究では3種類の溶解プロセスをもつ4つの溶媒、つまりDMSO、NaOH、DMF/LiCl及びDMAc/LiCl中におけるポリロタキサンの分子形態をSLS・DLS測定により議論した。

新規溶媒DMF/LiClを用いてポリロタキサンが溶解することを見出し、回転半径 $R_g$ が塩濃度にほとんど依存しないこと、第二ビリアル係数 $A_2$ が塩濃度にほぼ比例すること、すなわち塩濃度とポリロタキサンの溶解度が比例することを確認し、その溶解プロセスがDMAc/LiClと同じような錯体形成であることを明らかにした。

DMSO、NaOH、及びDMAc/LiClとの比較においては、ポリロタキサンの溶液中の形態は溶解プロセスに大きく影響されることが分かった。各溶媒中の比較では、電荷反発の効果が最も大きいNaOH中でポリロタキサンは最も広がり、錯体形成により弱電荷を持つDMF/LiClやDMAc/LiClで高分子鎖の広がりが次に大きく、溶媒和であるDMSO中ではポリロタキサンの広がりが最も小さくなることが分かった。またどの溶媒中でも $R_g/R_h$ の値が大きいため、高分子鎖はコイル鎖よりもかなり広がった形態をとることが分かる。さらに、 $R_g/R_h$ の値が大きく、 $A_2$ の値も無視できない大きさであるため、ポリロタキサンでは排除体積効果を無視できないことが分かる。過去の研究では排除体積効果を無視して考えたものがほとんどであり、この影響を考慮した形態の解析が今後の重要な課題である。

#### [Reference]

- [1] Y. Okumura and K. Ito, *Advanced Materials*, **13** 485-487 (2001)
- [2] J. Araki et al., *Macromolecules*, **38** 7524-7527 (2005)
- [3] J. Araki and K. Ito, *Journal of Polymer Science Part A*, **44** 532-538 (2006)
- [4] W. Burchard, *Advances in Polymer Science*, **48** 1-124 (1983)