

論文の内容の要旨

論文題目 トポロジカル超分子の自己組織化と機能化の研究
(Study on Self-Assembly of Topological Supramolecules and Its Functionalization)

氏名 上沼 駿太郎

【序論】超分子とは、共有結合以外の相互作用に基づく分子集合体を指す。共有結合以外の相互作用としては、ファンデルワールス相互作用・水素結合・疎水性相互作用などが挙げられる。1967年に C. J. Pedersen がクラウンエーテルがイオンとの相互作用によってイオンを内部にとらえる性質を最初に発見したのが超分子化学のはじまりとされている。分子スケールの構造制御が注目される一方で、それよりも大きな数ナノメートルからマイクロメートルオーダーの構造制御も盛んに研究されてきた。自己組織化を利用した高次構造制御の長所を具体的に列挙すると、①職人技的な加工技術を必要としない、②生産量に対して時間コストが増加しない、③加工時のエネルギー低減、④トップダウン技術では達成不可能な超微細構造の制御が可能、などが挙げられる。

我々の研究室では、環状分子に線状分子が貫通した構造を有するトポロジカル超分子について研究を行っている^[1]。線状分子の末端が封鎖されているとポリロタキサン(PR)、封鎖されていない場合は擬ポリロタキサン(PPR)とよばれる。本博士論文では、トポロジカル超分子を自己組織化材料へと応用することを目指して、トポロジカル超分子の自己組織化挙動の探求と機能化に関する研究を行った。本論文の内容を大別すると、【1. 擬ポリロタキサンの自己組織化と機能】と【2. ポリロタキサンの自己組織化と機能】になる。

【1. 擬ポリロタキサンの自己組織化と機能】自己組織化技術の発展に伴って様々な形態の高次構造の形成が実現されてきた。しかし、nm オーダーの厚さとその数百倍の横サイズを有するナノシート構造を自己組織的に作成することは現在においても容易ではない。ナノシートは、酸化チタンナノシート^[2]や 2010 年にノーベル賞を受賞したグラフェンナノシート^[3]に代表されるように形状異方性・大比表面積・異常電子状態に基づく特異な物性を発現するため、今後の応用展開が非常に期待されている材料である。有機化学合成技術の発展に伴って自己組織化ナノシートの報告が近年増加しているが^[4]、製造コストや生体安全性の検討は不十分である。

自己組織的に的にナノシート材料を作成するために、我々は、原田らが 1990 年に発見したシクロデキストリン(CD)と polyethylene oxide (PEO)の自己組織化^[5]に着目した。これらを水中で混合するだけで、CD の内側に PEO が自発的に貫通する。そのドライビングフォースは、CD の内孔と軸との疎水性相互作用及び CD 間の水素結合に基づく結晶化である。我々はこの自己組織化現象により得られる高次構造の形態制御を試みた。そして、環状分子に β -CD と poly(ethylene oxide)-*b*-poly(propylene oxide)-*b*-poly(ethylene oxide) (PEO-PPO-PEO)を室温の水中で混合することで、大量のナノシート材料(擬ポリロタキサンナノシート; PPRNS)が自発的に形成されることを見出した(Fig. 1) [発表論文 3]。PPRNS の形成機構を解明すべく、様々な CD とポリマーを用いて高次構造を形成してその構造解析を行ってきた [発表論文 1, 2]。また、PPRNS が有する特異な化学的性質・物理的性質・機能の探求を現在も行っている。本節では PPRNS の構造解析と機能について述べる。

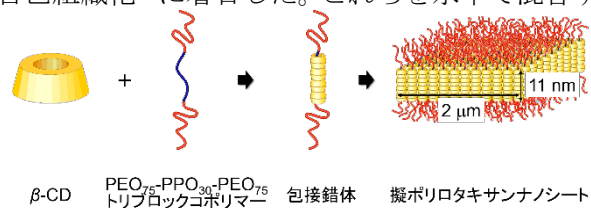


Fig. 1. Schematic illustration of the formation of PPRNS.

[PPRNS の創成と単層剥離] 実験方法は次のとおりである。 β -CD と軸末端に電荷を有する α, ω -ビス-カルボン酸 PEO₇₅-PPO₃₀-PEO₇₅ (COOH-PPRNS)を水中で混合した。コントロールとして非電荷

の α , ω -ビス-ヒドロキシ PEO₇₅-PPO₃₀-PEO₇₅ (OH-PPRNS)も作成した。時間の経過とともに粒子が形成し溶液が白濁した。1週間後、シリコン基板上に粒子を取り出して走査型電子顕微鏡観察(SEM)により粒子の形状を観察し、粒子の高さは原子間力顕微鏡測定(AFM)により解析した。また斜入射広角 X 線散乱(GIWAXS)により PPRNS の結晶構造を調べた。水中における PPRNS の構造は、水分散液を遠心分離で濃縮し小角 X 線散乱(SAXS)測定により解析した。さらに水中での PPRNS の構造・形状を確かめるために位相差顕微鏡観察を行った。

OH-PPRNS の SEM 観察では、ひし形のナノシートが基板表面に積層して吸着しているのが見られた(Fig. 2a)。一方、COOH-PPRNS ではひし形のナノシートが一層で吸着していた(Fig. 2b)。この結果は、軸分子末端の電離基のクーロン反発がナノシートの単層剥離に重要であることを示している。単層剥離できたので、COOH-PPRNS の厚さを AFM により解析したところ 15 nm であった(Fig. 2c)。CD が PPO 全体を包接すると PPO 鎖は伸びきり、その鎖長は 11 nm となる。AFM により得られたシート厚さは、これよりも若干が大きいが、これはナノシート上下に存在する PEO 鎖の影響によるものと考えられる。

Si 基板上的 COOH-PPRNS に対する GIWAXS 測定では、多数のスポットが観測され(Fig. 2d)、NS 内で CD が結晶化していること及び NS が基板上で配向していることが明らかになった。散乱像を解析することで、結晶構造が $a = 1.910$ nm, $b = 2.426$ nm, $c = 1.568$ nm, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 111^\circ$ の単斜晶系であることがわかった⁶⁾。COOH-PPRNS のひし形構造は、この単結晶構造を反映したものであると結論できる。

水中の OH-PPRNS の SAXS 測定では、多数のラメラピークが観測され(Fig. 3a)、ナノシートが積層していることがわかった。一方 COOH-PPRNS では明確にナノシートの形状因子が観測された(Fig. 3b)。これはナノシートが単層剥離していることを示しており、実際に水中の位相差顕微鏡による直接の観察からも単層剥離を確認できた(Fig. 3c)。OH-PPRNS の結果との比較から、電荷反発が単層剥離にとって重要であるということがわかった。SAXS で得られた形状因子に対するフィッティングによりシートの厚さは 11 nm であることがわかり、この値は AFM の結果 (15 nm) に近い。CD 結晶は高い電子密度を有しており、X 線散乱は主に CD 層に基づくと考えられる。したがって 11 nm は CD 層の厚さであると考えられる。この値は PPO の伸びきり鎖長に一致しており、PPO のみを選択体に包接しているという描像が改めて支持された。さらに COOH-PPRNS の水分散液に塩(NaCl)を加えて電荷を遮蔽したところ、COOH-PPRNS はただちに積層した(Fig. 3d)。単層剥離が電荷反発に由来するということを確認した。

[表面吸着特性]ナノシートが有する特徴的な性質の一つに高吸着特性が挙げられる。材料の曲げ剛性率は厚さの 3 乗に依存するので、極めて薄いナノシートは柔軟性が高く対象物の凹凸に対して追従し近距離相互作用が強まるからである⁷⁾。また力の作用面積が大きく、相互作用の総和が極めて大きくなる。COOH-PPRNS はその表面が負電荷で覆われているため、正に帯電した物質に強く吸着すると考えられる。そこで 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES)によりカチオン化した Si 基板を作成し COOH-PPRNS 水分散液に浸漬させ、基板への吸着挙動について調べた。

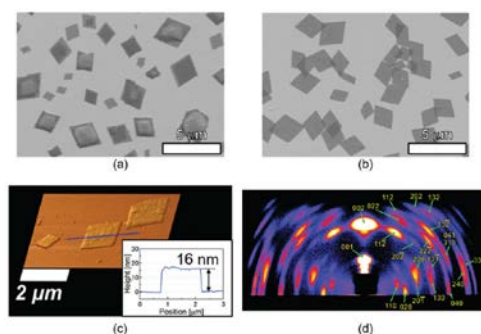


Fig. 2. (a) SEM images of OH-PPRNS and (b) COOH-PPRNS. (c) AFM image and height profile of COOH-PPRNS. (d) GIWAXS profile of COOH-PPRNS on the silicone substrate.

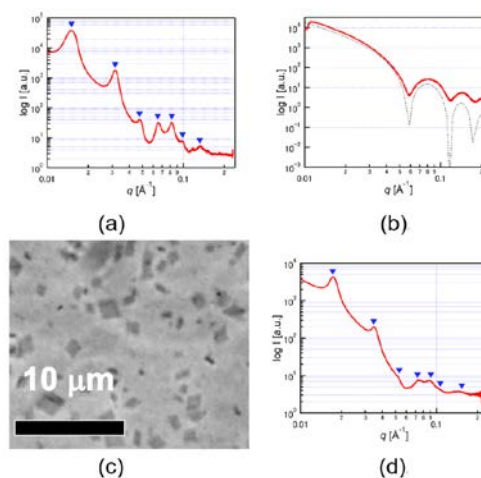


Fig. 3 (a) SAXS profiles of OH-PPRNS and (b) COOH-PPRNS in water. (c) The picture extracted from the movie of COOH-PPRNS in water recorded by an optical microscope. (d) SAXS profile of COOH-PPRNS in water with NaCl.

COOH-PPRNS の基板への吸着量は、浸漬時間 (t_{dip}) に依存して増加した (Fig. 4a-d)。 $t_{\text{dip}} = 2 \text{ sec}$ でも多くの COOH-PPRNS が吸着していることから、ナノシートの吸着力が強いことがわかった。 $t_{\text{dip}} = 1 \text{ min}$ ではナノシートが基板をほとんど埋め尽くし、それ以上の t_{dip} では吸着量は変化しなかった (Fig. 4d)。COOH-PPRNS は一辺が $2 \mu\text{m}$ のものから $0.5 \mu\text{m}$ 以下の小さなものまで含んでおり、大きな COOH-PPRNS が吸着してできた隙間を小さな COOH-PPRNS が埋めるように吸着していた。また、ごく一部に二層が重なっている状態が見られるものの、大部分は単層で吸着していた。一層目が吸着した領域は表面が負電荷となるので二層目の吸着が阻害されていると考えられる。

COOH-PPRNS の APTES-Si 基板への吸着量は浸漬時間に依存したが、一方で浸漬回数を増やすことでユニークな挙動が観測された。Fig. 5a に、 $t_{\text{dip}} = 1 \text{ min}$ の試料をさらに $t_{\text{dip}} = 10 \text{ sec}$ で3回浸漬した試料の SEM 像を示す。二層領域がほとんどみられず、全体が単層となっていた。よくみると二枚の COOH-PPRNS の重なりが生じた部分で、一方の COOH-PPRNS が壊れて単層に変化していた (Fig. 5a 中の inset)。この現象は一回浸漬した試料ではほとんどみられず、複数回浸漬した試料において数多く観察された。このことから、この現象のメカニズムを考察した (Fig. 5b)。一回目の浸漬では全面が張り付く COOH-PPRNS が大半を占めるが、中にはエッジだけが吸着し、全面吸着した COOH-NS から静電斥力を受けて全面を吸着させることができないシートも存在すると考えられる。この試料を乾燥させると、わずかながら二層領域が生じる。この試料をもう一度 COOH-PPRNS 水分散液に浸漬すると、二層領域において、COOH-PPRNS—COOH-PPRNS 間の反発力と COOH-PPRNS—APTES-Si 基板間の引力が同時に働く。これによって局所的にせん断力がはたらい COOH-PPRNS が断片化 (フラグメンテーション) し、COOH-PPRNS 上の COOH-PPRNS は静電斥力で遠ざかる。この機構によって COOH-PPRNS の自発的単層化が促進されたと考えられる。フラグメンテーションによる構造最適化は超分子材料ならではの特性であると言える。

【2. ポリロタキサンの自己組織化と機能】PR 中の環状分子の配置を、例えば軸中央に集合した状態から両端に寄せられた構造へ変化させることができれば、まるで ABA トリブロックコポリマーから BAB トリブロックコポリマーへと分子配列が変化したとみなすことができる。B (環が集合したセグメント) がガラス化もしくは結晶化するハードセグメントであれば、流動性を有する材料からゴム弾性を発現する材料へと変化する。すなわち、PR は見かけのモノマーシーケンスを変化させることができる全く新しいブロックコポリマーであり、これまでにない機構で力学物性をスイッチできると期待される。しかし通常、PR 中の環状分子の配置は制御できない。軸上のどこに位置していても安定化エネルギーに違いがないためである。したがって一般に PR はマイクロ相分離構造を形成しない。

そこでまず、PR がマイクロ相分離構造を形成するように、軸高分子に PEO-PPO-PEO、環状分子に β -CD を用いた PR を合成した。 β -CD は、PEO は包接せず PPO のみを包接するので、軸中央に

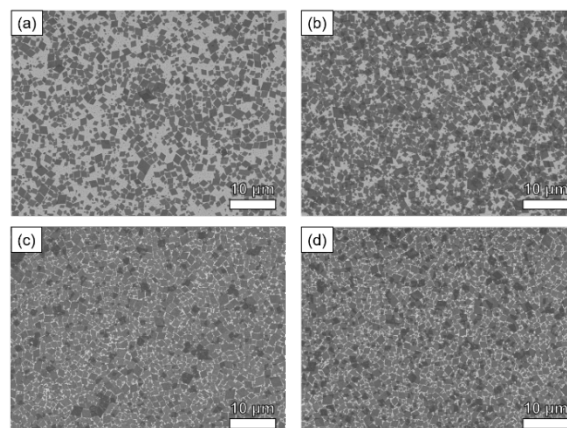


Fig. 4. SEM images of the PPR-NS on the APTES-treated Si substrate with series of dip time (t_{dip}). (a) $t_{\text{dip}} = 2 \text{ sec}$, (b) $t_{\text{dip}} = 10 \text{ sec}$, (c) $t_{\text{dip}} = 1 \text{ min}$, and (d) $t_{\text{dip}} = 8 \text{ min}$.

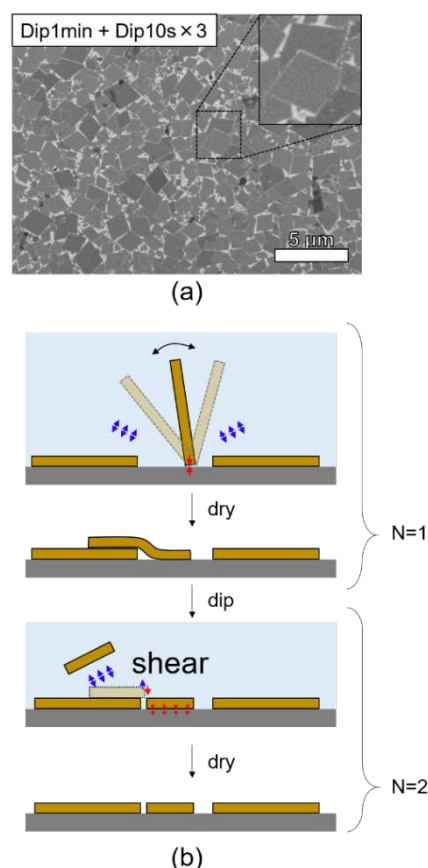


Fig. 5. (a) SEM image of PPR-NS prepared on the APTES-treated Si by dipping into the PPR-NS water dispersion 4 times (1 min \times 1 and 10 sec \times 3). (b) Schematic illustration of the fragmentation of PPR-NS induced by dipping more than once.

局在して ABA トリブロックコポリマーとして振舞い、マイクロ相分離構造を形成すると考えた。その結果、Fig. 6a に示したように、ラメラ状のマイクロ相分離構造を形成させることに成功した[発表論文 5]。また、PEO 鎖長を伸長することによって球状の高次構造の形成にも成功した (Fig. 6b)。

TPR のフィルムに対して動的粘弾性測定(DMA)を行うと、高温においても 1 GPa 程度の弾性率を示し融解しなかった。これは、CD が有する水酸基間の水素結合が強く、この系中では CD は運動できないためと考えられる。より柔らかい材料を得るために、TPR 中の CD をヒドロキシプロピル(HP)基で修飾した(以下 HP-TPR とする)。すると 20°C でガラス転移を示し、それ以上の高温では流動性を示した(Fig. 7a)。広角 X 線散乱(WAXS)からガラス転移後においても CD が結晶化していることがわかり、Fig. 7a に示したように、結晶化した CD ドメインが橋掛けされずに流動したために系が流動化したと考えられる。一方 HP-TPR 中の HP 化 CD の水酸基を疎水性のトリメチルシリル(TMS)基で修飾した HP-TPR (TMSHP-TPR とする)を測定すると、0 から 30°C 付近でガラス転移が現れ、それ以上の高温でゴム状平坦領域を示した(Fig. 7b)。WAXS により高温でも CD は結晶化していることが確かめられている。したがって、Fig. 7b のように、CD が軸両端に局在し、CD 結晶ドメインを軸が橋掛けすることで、系全体がゴム状に振る舞ったと考えられる[発表論文 4]。

本研究により、PR によるマイクロ相分離構造の形成と制御を世界で初めて達成した。さらに環状分子の配置変化によって、材料を液体からゴム状物質へと、力学物性を大きく変化させることに成功した。

【参考文献】 [1] Y. Okumura, K. Ito, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 485–487. [2] K. Sano, Y. S. Kim, Y. Ishida, Y. Ebina, T. Sasaki, T. Hikima, T. Aida, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 12559. [3] B. Rodier, A. De Leon, C. Hemmingsen, E. Pentzer, *ACS Macro Lett.* **2017**, *6*, 1201–1206. [4] C. E. Boott, A. Nazemi, I. Manners, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2015**, *54*, 13876–13894. [5] A. Harada, M. Kamachi, *Macromolecules* **1990**, *23*, 2821–2823. [6] C. C. Tsai, S. Leng, K. U. Jeong, R. M. Van Horn, C. L. Wang, W. Bin Zhang, M. J. Graham, J. Huang, R. M. Ho, Y. Chen, et al., *Macromolecules* **2010**, *43*, 9454–9461. [7] T. Fujie, N. Matsutani, M. Kinoshita, Y. Okamura, A. Saito, S. Takeoka, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2560–2568.

【発表状況】 [1. 発表論文] (1) S. Uenuma, R. Maeda, H. Yokoyama, K. Ito, *Polymer*, 2019, **179**, 121689.; (2) S. Uenuma, R. Maeda, H. Yokoyama, K. Ito, *Macromolecules*, 2019, **52**, 3881.; (3) S. Uenuma, R. Maeda, H. Yokoyama, K. Ito, *Chem. Commun.*, 2019, **55**, 4158. (Selected as Outside Back Cover Artwork); (4) S. Uenuma, R. Maeda, K. Kato, K. Mayumi, H. Yokoyama, K. Ito, *ACS Macro Lett.*, 2019, **8**, 140. (Selected as Supplementary Cover Artwork); (5) S. Uenuma, R. Maeda, S. Takahashi, K. Kato, H. Yokoyama, K. Ito, *Chem. Lett.*, 2016, **45**, 991.; (6) T. Ishizaki, S. Uenuma, S. Furumi, *Kobunshi Ronbunshu*, 2015, **72**, 737.

[2. 特許] (1) 単離ナノシート及びその製造方法、伊藤耕三、前田利菜、上沼駿太郎、2019/2/28 出願; (2) ナノシートブラシ、伊藤耕三、前田利菜、上沼駿太郎、2019/2/28 出願; (3) 単離ナノシート及びその製造方法、伊藤耕三、前田利菜、上沼駿太郎、特願 2018-131589、2018/7/11 出願; (4) Scratch-resistant polymer formulation, H. J. Sue (Texas A&M Univ.), C. Tsai (Texas A&M Univ.), G. Molero (Texas A&M Univ.), K. Ito (The Univ. of Tokyo), S. Uenuma (The Univ. of Tokyo) K. Mayumi (The Univ. of Tokyo), 2019.

[3. 学会発表] 国内学会: 口頭発表 14 件、ポスター発表 12 件。国際学会: 口頭発表 3 件、ポスター発表 3 件。

[4. 受賞] 口頭発表賞 3 件、ポスター賞 5 件(内国際学会 1 件)。

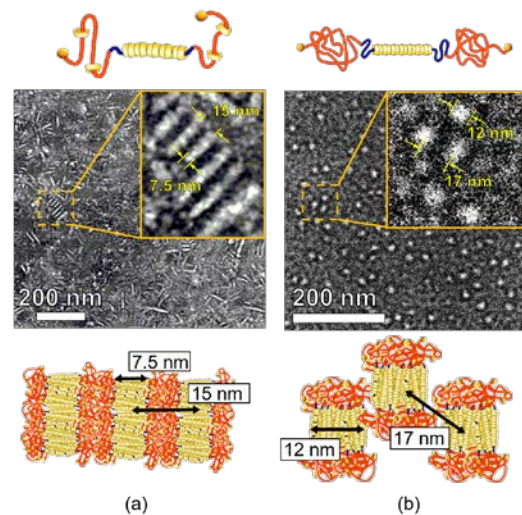


Fig. 6. TEM images and schematic illustrations of (a)TPR and (b) TPR with relatively long PEO chain on the axis in the microphase separated structures.

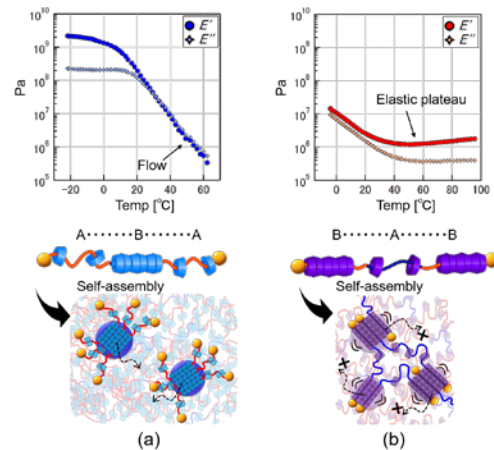


Fig. 7. Results of DMA and the schematic illustrations of (a) HP-TPR and (b) TMSHP-TPR above the T_g .