

東京大学大学院 新領域創成科学研究科 物質系専攻 修士論文

リング上にメソゲンを有する ポリロタキサンの合成と物性

指導教官：伊藤耕三 教授



46130 中寫 隆夫

2006年1月

目次

第1章 背景	1
1.1 ポリロタキサン	1
1.1.1 シクロデキストリン	1
1.1.2 シクロデキストリンと線状高分子の包接現象	2
1.1.3 ポリロタキサン	4
1.1.4 環動ゲル	5
1.2 液晶ポリマー	7
1.2.1 液晶の分類	7
1.2.2 液晶ポリマー	9
1.2.3 液晶ゲル	10
1.3 誘電緩和	12
1.3.1 線形応答理論	12
1.3.2 誘電緩和現象	14
1.3.3 高分子の誘電緩和	18
1.4 本研究の目的	21
第2章 合成	22
2.1 ポリロタキサン (APR)	22
2.1.1 ポリエチレングリコールビスカルボン酸	22
2.1.2 ポリロタキサン	23
2.1.3 NMR による CD 充填率測定	25
2.2 メソゲン分子	28
2.2.1 CNBP-C ₅ COOH	28
2.2.2 CNBP(EO) ₂ COOH	29
2.2.3 CNBP(EO) ₃ COOH	31
2.3 ポリロタキサンのメソゲン修飾	34
2.3.1 APR へのビフェニルの修飾反応	34
2.3.2 APR へのシアノビフェニルの修飾反応	35
第3章 測定方法	38
3.1 同定法	38
3.2 物性測定	39

第4章 結果・考察	42
4.1 合成の検証	42
4.1.1 メソゲン分子	42
4.1.2 メソゲン化ポリロタキサン	44
4.2 メソゲン化ポリロタキサンの相転移	52
4.3 メソゲン化ポリロタキサンの誘電緩和	63
4.4 低分子液晶中のメソゲン化ポリロタキサン	72
4.5 低分子液晶を含むメソゲン化ポリロタキサンフィルム	75
4.6 液晶性環動ゲル	76
第5章 結論	79
付録A リオトロピック液晶性環動ゲル	80
A.1 リオトロピック液晶	80
A.2 合成法	82
A.3 相転移	83
謝辞	89

第1章 背景

1.1 ポリロタキサン

1.1.1 シクロデキストリン

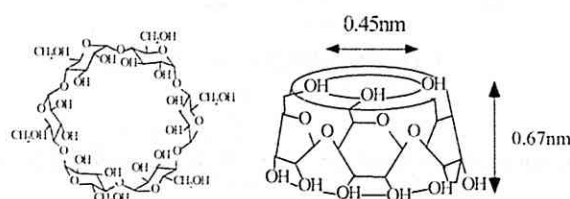


Fig. 1.1: Chemical formula and structure of α -CD.

シクロデキストリン (CD, Fig. 1.1) はグルコースが α -1,4 結合により環状に重合した結晶性のオリゴ糖であり、重合度が 6, 7, 8 のものをそれぞれ α , β , γ -シクロデキストリンと呼ぶ。各種のシクロデキストリンは、デンプンを原料に好アルカリ性細菌が作り出すデンプン分解酵素シクロデキストリングリコシルトランスフェラーゼなどの酵素により生産されている [1]。現在発見されている γ -CD よりも分子量の大きなシクロデキストリンには 9, 10, 11, 12 量体があるが、それらを用いた研究はほとんど報告されておらず、また 6 量体よりも小さなシクロデキストリンは確認されていない。

シクロデキストリンは上下に OH 基が出ているため、外側は親水性であるがその環状構造内部は疎水的な空洞になっており、それに起因する包接形成能をもつ。これまでに各種アルコール類、ベンゼン誘導体、クラウンエーテルなど様々な分子を包接することが報告されている。

シクロデキストリンを構成するすべてのグルコース基がほとんどひずみのない椅子型のコンフォメーションをとっていることが、結晶の X 線解析からわかっている。これらの構造は、シクロデキストリンの多くの官能基に特殊な配列をとらせており、このことがシクロデキストリンの様々な興味深い特徴の原因となっている。シクロデキストリンがゲスト分子と包接化合物を形成する際には、かなり大きなエンタルピーの変化があり、熱力学的に安定な状態となる。この変化の原因としては、ゲスト・ホスト分子間の van der Waals 相互作用、ゲスト分子とシクロデキストリンの OH 基との水素結合、疎水的な空洞内をゲスト分子が水分子の代わりにうめることによる置換効果などが考えられている。またシクロデキストリンは上下に多数の OH 基を有しており、シクロデキストリン間、または包接されるゲスト分子との間に水素結合を形成することが知られている [2]。

1.1.2 シクロデキストリンと線状高分子の包接現象

1990年に原田らは、シクロデキストリンと線状高分子との混合系において、図1.2に示すような錯体が形成されることを報告した[3]。さらに、その後の一連の研究で、以下のような種々のポリマーとの相互作用や錯体形成時の様々な挙動が明らかにされてきた。

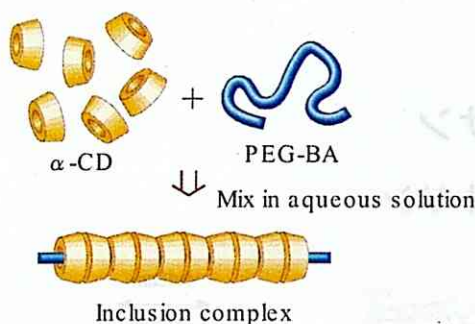


Fig. 1.2: Complex formation between cyclodextrin and linear macromolecule.

シクロデキストリンの飽和溶液と種々の線状高分子の水溶液とを混合すると、高分子がポリアクリルアミドの場合はどの種のシクロデキストリンとも錯体を形成しない。ところが、 α -シクロデキストリンはポリエチレングリコール(PEG)、 β -シクロデキストリンはポリプロピレングリコール(PPG)と選択的に結晶性の錯体を形成することが明らかになった(Table 1.1)。また、ポリプロピレングリコールより断面積の大きなポリメチルビニルエーテル(PMVE)の場合には、 α 、 β -シクロデキストリンとはともに錯体を形成せず、内径の大きな γ -シクロデキストリンとのみ錯体が得られた。近年、 γ -シクロデキストリンとポリビニルアルコールの包接現象の報告もされている。このようにシクロデキストリンの空洞の大きさとポリマーの断面積の大きさの間には明確な相関があることがわかる。

ポリマーの鎖長とシクロデキストリンとの包接錯体の形成について詳細に検討するために原田らは単分散のエチレンオキシドのオリゴマーを合成した[4]。Fig. 1.3に示すように、錯体の収率は5量体から12量体までの間で急激に増大し、18量体でほぼ飽和に達した。このことは、包接錯体形成時において協同的な相互作用が重要であることを示している。シクロデキストリンと高分子との錯体は化学量論的に形成され、両者をどのような割合で混合しても生成した錯体は一定の値となることがわかった。Table 1.2に線状高分子のモノマーユニットとシクロデキストリンの包接の比率を示す。また、ヘキサエチレングリコールとシクロデキストリンの包接の際には117.5 kJ/molの発熱があることがわかった。このことは、包接の際にシクロデキストリン間で水素結合が形成され、包接によってエネルギー的に安定な状態になっていることを意味している。

高分子の両端に大きな置換基があると、シクロデキストリンは高分子と包接錯体を形成しないことや、環状のポリエチレングリコールでは錯体ができないことから、シクロデキストリンは線状高分子の末端から入り込んでいるものと考えられる。実際に、シクロデキストリンが線状高分子を内部に包接していることは、X線回折の研究などから確かめられている。

Table 1.1: Complex formation between cyclodextrin and linear macromolecule in solution.

Polymer	Structure	Mw	収率		
			α -CD	β -CD	γ -CD
PEG	$-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-$	1000	92	0	trace
PPG	$-(\text{CH}_2\text{CHO})-$	1000	0	96	80
PMVE	CH_3	2000	0	0	82
	$-(\text{CH}_2\text{CH})-$ OCH_3				

Table 1.2: Ratio of inclusion between cyclodextrin and linear macromolecule.

CD:高分子	包接比率
α -CD:エチレン	1:3
α -CD:PEG	1:2
α -CD:PPG	2:3
β -CD:PPG	1:2
γ -CD:PIG	1:3

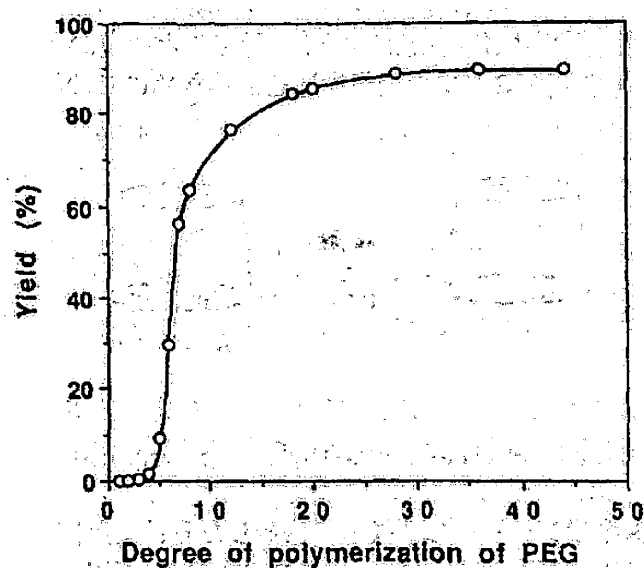


Fig. 1.3: Yields of the complexes of CD with PEG as a function of the degree of polymerization of PEG.

1.1.3 ポリロタキサン

近年、位相幾何学的な拘束を伴った高分子鎖は非常に大きな関心を集めてきたが、その典型例として複数の環状分子が一本の線状高分子によって貫かれ、その両末端をかさ高い置換基で抜けないようにキャップした超分子、ポリロタキサンが挙げられる。特に1.3節で述べた自己組織的な包接現象により生成される、 α -シクロデキストリン (α -CD) が線状高分子である PEG を内部に包接しかさ高い分子でキャッピングしたポリロタキサン (Fig. 1.4) は代表的な例としてよく知られ、研究が盛んに行われている。

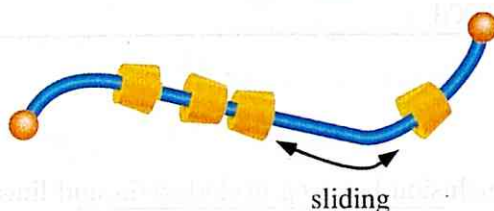


Fig. 1.4: Polyrotaxane consisting of PEG and α -CD.

このポリロタキサンは CD の水酸基に他の置換基を導入 (修飾) することにより溶解度などの性質が変化し、またポリロタキサンに機能性を持たせることが出来る。例を挙げると、当研究室においてポリロタキサンの CD の水酸基の一部を、メトキシ基に置換したところ (メチル化ポリロタキサン)、従来水に対して不溶であったポリロタキサンは、水に可溶となった [5] (Fig. 1.5)。この原因として CD 間の水素結合がメチル化により弱まったことが挙げられる。またメチル化ポリロタキサンの水溶液は高温でゲル、低温でゾルの可逆的なゾル-ゲル転移挙動を生じ、温度応答性を示すことが分かった。高温では疎水性相互作用が強くなり、CD 間がミクロな凝集構造をとるためにこの転移が生じると考えられている。

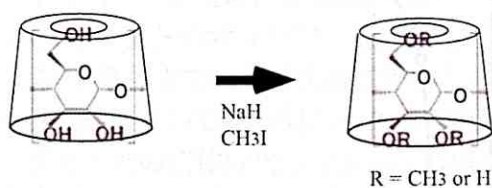


Fig. 1.5: Synthesis of methylated polyrotaxane.

このようにポリロタキサンを様々な置換基で修飾したり、また修飾率 (CD の水酸基のうち何 % を置換したか) を変えることで、ポリロタキサンの物性を大きく変化させることができ、機能性分子として様々な研究が行われている。また CD がポリマー鎖状をスライドできることを利用し、分子モーターなどの分子デバイスとしての応用も期待されている。

1.1.4 環動ゲル

当研究室において、大分子量のポリエチレングリコールを用いてシクロデキストリンが疎に詰まったポリロタキサンをまず合成し、次にこのポリロタキサンに含まれるシクロデキストリン間をランダムに化学架橋することによって、弾性に優れ、低粘性で透明なゲル、ポリロタキサゲルが開発された [6]。このゲル中でネットワークを形成している、両端を大きな置換基でキャップしたポリエチレングリコール鎖は、物理ゲルのように引力の相互作用により架橋を形成しているわけではなく、また化学ゲルのように共有結合によって直接架橋されているわけでもなく、8の字架橋点と名付けられた架橋シクロデキストリンにより位相幾何学的に（トポロジカルに）拘束されている（Fig. 1.6(b)）。このゲルは物理ゲルでも化学ゲルでもない第3のゲル（位相幾何ゲル）であり、環動ゲル（Fig. 1.6(c)）と名づけられている。

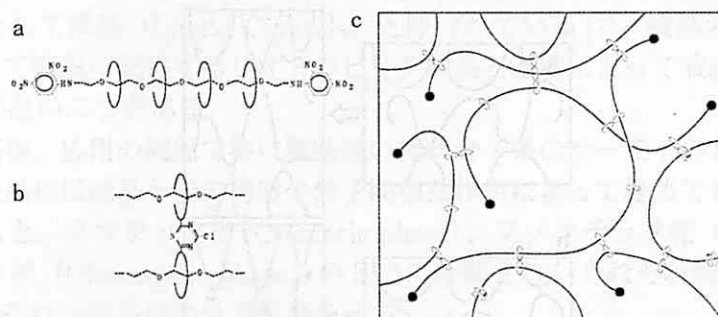


Fig. 1.6: (a)The polyrotaxane consisting of α -cyclodextrin and poly(ethylene glycol). (b)The figure-of-eight crosslink: covalently cross-linked cyclodextrins. (c)Schematic diagram of the polyrotaxane gel prepared from the sparse polyrotaxane by covalently cross-linking cyclodextrins. Cyanuric chloride can cross-link also between CD rings in the same polyrotaxane and three or more CDs.

図 1.7 は化学ゲルと環動ゲルを伸張したときの様子を模式的に表した図である。化学ゲルでは架橋点がランダムなまま固定されるため、ポリマー長に不均一な分布が生じる。そのため外部からの張力が短いポリマーに集中するため、全ポリマー強度の総和よりはるかに弱い力で破壊する。

一方トポロジカルゲルに含まれる線状高分子は、滑車のように振舞う 8 の字架橋点を自由に通り抜けることでゲル内部の構造および応力の不均一性を分散すると考えられる。これを「滑車効果」と呼ぶ。この効果は環動ゲルの特性と密接に関連していると考えられる。例えば伸張性や外力が加えられた際の強度または膨潤度において他のゲルと比較して優れた性質を示しており、応用面においても大いに期待されている。

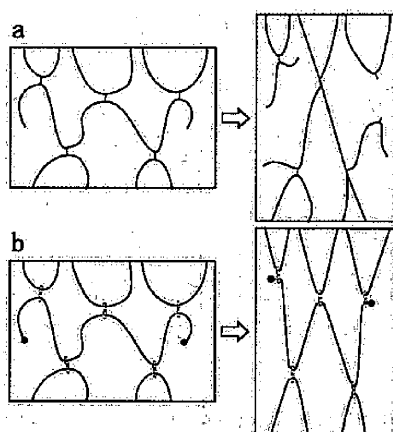


Fig. 1.7: Deformation schemes of the chemical gel and the slide-ring gel. (a) The chemical gel is broken down gradually from a short polymer chain because of heterogeneous distribution of crosslinkings. (b) The polymer chains in the slide-ring gel pass through figure-of-eight crosslinkings to equalize the tensions cooperatively.

1.2 液晶ポリマー

1.2.1 液晶の分類

物質の状態としては固体、液体、気体の三態が知られている。このうち固体は通常3次元の周期構造を持ち、その対称性は空間群で記述される。一方、液体及び気体は対称性の上からは点群を用いて記述することが可能であり、気体と液体とを区別することは出来ない。この両者は局所的には球の対称性をもち、全体としては一様な相（等方相：Isotropic phase）である。

理論的に考えると他の相としては、液体より低い対称性を持つ相で3次元的な周期構造は持たないが、1次元または2次元の周期構造を持ち流動性と異方性を兼ね備えた中間的な相（中間相：Mesophase）がある。実際、剛直な棒状低分子系や棒状高分子の熔融系または濃厚溶液系などではこのような中間相が存在し、これらの系は液体と結晶の中間の性格を持つものとして液晶（Liquid Crystals）と呼ばれている [7]。液晶の大きな分類として、濃度によって液晶に転移するリオトロピック液晶と温度によって液晶に転移するサーモトロピック液晶の二つがある。

ここでは、基礎、応用の両面で特に興味深い棒状分子系のサーモトロピック液晶についてみていく。液晶相は液晶分子の構造や分子間相互作用によって極めて多様な分子配列をとる。大別すると、ネマチック相（Nematic phase）、スメクチック相（Smectic phase）、コレステリック相（Cholesteric phase）の3つに分類され、それぞれ特有の物性を示す。Fig. 1.8 にそれぞれの液晶相の分子配列を示す。

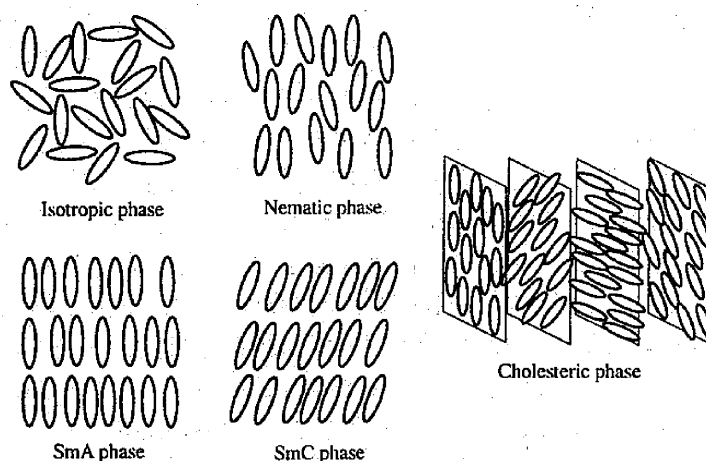


Fig. 1.8: Molecular orientation of LC phase.

ネマチック相は、構成分子が棒状なので、分子の重心の配置がランダムでも分子の長軸が一定方向を向いているような異方性液体の性質をもつ相である。分子の配向方向が揃っているといっても完全ではなく、ある程度の揺らぎはある。これはいわば0次元の周期構造を持ち、その秩序は分子の長軸方向のベクトルの統計力学的平均である配向ベクトル（director） \mathbf{n} を用いて記述される。

スメクチック相は1次元の周期的な構造としての層状構造を持つ中間相である。分子は分子長軸をそろえて配向しており、しかも層状に並んでいる。代表的なものとしてSmA、SmC、SmBの各相がある。SmA相は分子の配向ベクトルが層法線に対して平行なもの、SmC相は層法線から傾いているものである。さらにSmB相は層間だけでなく、層内での分子の配置に六方晶的な規則性がある擬似3次元構造を示すが、異なった層における分子配列には相関がなく液体的である。

分子がカイラル（不斉炭素原子を有している）で、ラセミ体でない場合には分子間にGoossensのねじれ力が働くため、配向に螺旋的変調が存在するほうがエネルギー的に安定となる。ネマチック相（N相）の場合にはこれをコレステリック相（N*相）といい、SmC相の場合にはカイラルスメクチックC相（SmC*相）という。SmC*相は自発分極を持ち、それが電場によって反転するので強誘電性を示す。

コレステリック相も層構造をとり、分子長軸は各層で層面内にあって一様に揃っている。層ごとにその配向方向は回転しており、螺旋構造となっている。この相は、ネマチック相でその配向方向が規則的に回転したものとも解釈できるし、SmC*相でチルト角（層法線と分子長軸の成す角）が 90° のものとも考えることができる。

図1-1は、スメクチック相の分子配列を示している。左側はSmA相、右側はSmC相の分子配列を示している。SmA相では分子の長軸が層法線に対して平行に配向している。SmC相では分子の長軸が層法線に対して傾いて配向している。また、右側にはSmC*相の分子配列も示されている。SmC*相では分子の長軸が層法線に対して傾いて配向している。また、分子の配向方向が層ごとに回転している螺旋構造も示されている。

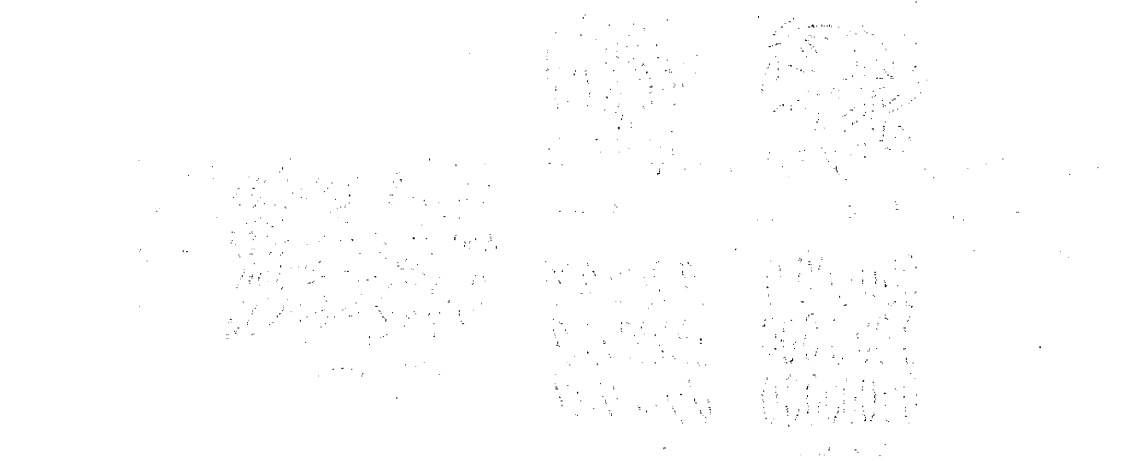


図1-1 スメクチック相の分子配列

図1-2は、コレステリック相の分子配列を示している。コレステリック相では分子の長軸が層面内にあり、層ごとにその配向方向が回転している螺旋構造となっている。図1-2の左側は、分子の長軸が層面内にあり、層ごとにその配向方向が回転している螺旋構造を示している。右側は、分子の長軸が層面内にあり、層ごとにその配向方向が回転している螺旋構造を示している。また、分子の配向方向が層ごとに回転している螺旋構造も示されている。

1.2.2 液晶ポリマー

液晶ポリマーとは液晶相を示す高分子であり、化学構造上からメソゲン基が主鎖中に存在する主鎖型と、側鎖としてメソゲンが付いている側鎖型に分類できる [8] (Fig. 1.9)。液晶ポリマーのメソゲン基の構成要素は、

1. 細長い棒状あるいは平板状の分子であること
2. 液晶状態を保持するために適当な大きさの分子間力を与える永久双極子を分子内に持つこと

が必要である。液晶ポリマーは低分子液晶同様、サーモトロピック型とリオトロピック型に大別される。サーモトロピック液晶の中には、昇温時と降温時の両方に液晶相が出現する過程（エナンシオトロピック）と、降温時のみに液晶相が観察される過程（モノトロピック）がある。また液晶ポリマーの相構造としてネマチック、スメクチック、コレステリック、そしてディスコチック液晶の4種類が知られている。

次に側鎖型の液晶ポリマーについて述べる。側鎖型液晶ポリマーは、低分子液晶の持っている記録・記憶などの機能と、高分子の持つ易成形性とを併せ持っており新しい機能が期待されている。側鎖型液晶ポリマーの液晶性には、メソゲン基と骨格鎖とを結ぶアルキルなどのスペーサーが大きく影響を及ぼす。スペーサーは骨格鎖とメソゲン基との相互運動性を阻害し、メソゲン基が低分子液晶と同じような配向をとり易くしている。しかしスペーサーが長くなると、それ自身のコンフォメーションの変化や結晶化が起こりかえって液晶になりにくくなる。またスペーサーは熱転移挙動にも影響を与え、スペーサーが長くなると転移温度は低くなる。側鎖型液晶ポリマーの熱転移挙動には骨格鎖の屈曲性も寄与していると考えられている。

液晶ポリマーは低分子液晶と比較して様々な違いが見られる。一般的に液晶分子の高分子化に伴い、弾性及び粘性が増大する。大きな弾性定数は、液晶中の構造欠陥を減少させる効果があり、電場やずり応力、表面配向処理等を用いることで、用意に均一透明で安定なモノドメインの作成が可能である。また、高分子特有の高い機械的特性により、液晶ポリマーから得られる液晶材料は、高い強度や耐衝撃性を持つと考えられる。一方、液晶ポリマーは低分子液晶と同様に電場や磁場などの外部の作用により液晶分子配列が変化するが、高粘性であるために低分子液晶に比べ配向転移に要する時間は長くなる。これは表示材料としての液晶ポリマーの応用において、大きな課題となっている。熱的な性質を見ても、高分子はガラス転移点が比較的高いため、液晶ポリマーは流動性のある液晶構造を液晶ガラス状態として凍結することが出来る。これは記録材料などを考えた場合非常に有利な性質である。

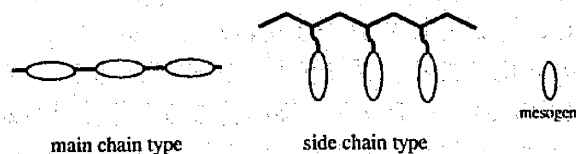


Fig. 1.9: Illustrations of liquid crystalline polymers.

1.2.3 液晶ゲル

液晶ゲルとは、高分子ゲルの網目構造にメソゲン基を有するもの、または溶媒として液晶分子を含むもののことを言う [9][10]。液晶の異方的な光学・力学及び電気特性と、ゲルの持つゴム弾性、膨潤特性を併せ持つハイブリッド材料であり、興味深い物理化学現象の発現とともに新たな機能性材料としての応用も期待される。液晶ゲルは溶媒として低分子液晶を含むサーモトロピック系と、等方性溶媒を含むリオトロピック系、さらには水素結合系のものがある。また、メソゲン基がゲル網目の主鎖部もしくは側鎖部にあるかによって、主鎖型と側鎖型に大別される。

液晶ゲルの機能性材料への応用例として電氣的・化学的な外部からの刺激を、直接力学的エネルギーに変換するソフトアクチュエータが考えられる。高分子ゲルは、高分子ネットワークが溶媒を吸収して膨潤したもので、その構造は柔軟で弾力性に富み、生体組織のようなソフトな性質を示す材料である。また、高分子ゲルは温度、溶媒、pH、塩濃度、電場、光などゲルを取り巻く外部環境の変化によって可逆的な伸縮を起こす。この性質を利用し、収縮力・応答性に優れた高分子ゲルが合成されその特性について検討がされているが、生体筋のような高度なシステムの実現のためには、分子レベルから組織レベルまで高度な構造を持った高分子ゲルを合成する必要がある。このために液晶構造をゲルに組み込むことは有効であると考えられる。例えば、液晶が一方方向に配向する性質を用い、規則構造をもった高分子ゲルを作製することで、筋肉のように伸縮応答性に異方性・方向性を持たせることが可能である。液晶分子が同一方向に配向したモノドメイン液晶ゲルを作製するには、ラビングなどの表面処理したガラスセル内で架橋反応したり、磁場配向下で架橋する、または架橋反応を二段階で行うなどの工夫が必要である。

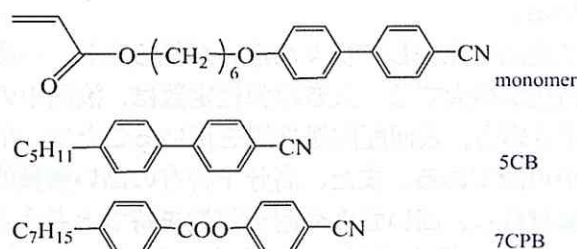


Fig. 1.10: Molecular structures of the employed mesogenic monomer and solvents.

ここで、サーモトロピック液晶ゲルの温度 [11] や電場 [12] に依存した変形挙動の報告例を挙げる。

まず温度による変形応答であるが、液晶ゲルは Fig. 1.10 に示すモノマーをラジカル重合することにより作製し、溶媒として 7CPB を含んでいる。Fig. 1.11 はこの液晶ゲルの温度に依存した膨潤度の変化である。系全体が等方相である $T > T_{NI}^G$ から温度を下げていき、 T_{NI}^G に達してゲル内部のネマチック転移が起こると体積減少が起こる。さらに降温していくとゲルの膨潤度は徐々に増加していき、 T_{NI}^S 付近では $T > T_{NI}^G$ と同程度まで体積は回復する。 T_{NI}^S でゲル外部のネマチック転移が起こりゲルの体積は連続的に変化する、膨潤度温度曲線に変曲点を与える。この結果から、液晶ゲルの体積変化は液晶の配向度に

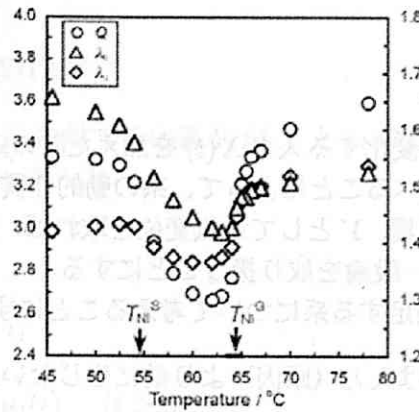


Fig. 1.11: The equilibrium swelling degree (Q) and principal ratios in the directions parallel and perpendicular to the director (λ_{\parallel} and λ_{\perp} , respectively) as a function of temperature for LCgel in 7CPB with $T_{NI}^S = 54.2^{\circ}\text{C}$.

支配されていることが分かる。また架橋時に与えられたゲルの配向方向に対して平行方向と垂直方向で変化の度合いが異なり、体積変化に異方性が与えられたことも分かる。

次に電場による変形応答であるが、この場合も液晶ゲルは Fig. 1.10 に示すモノマーをラジカル重合することにより作製し、溶媒として 5CB を含んでいる。モノマーも 5CB も正の誘電異方性を持ち電場方向にメソゲンの長軸が配向する。Fig. 1.12 は x 方向に電場を印加した際のゲルの変形率であるが、電場印加方向にゲルは伸び、印加と垂直方向には縮んでいることがわかる。このことは電場によりゲル内部のメソゲンが印加方向に向きをそろえゲルが変形したことを意味している。E=0.5 MV/m の電場で約 20 % の変形が起きており、この変形は 1 s 以内に飽和することも報告されている。

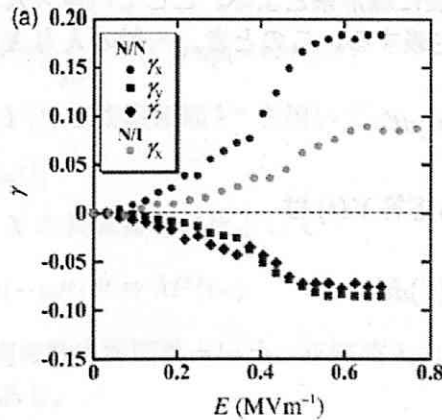


Fig. 1.12: Principal strains of LCgel in the N/N and N/I phases as a function of field strength (E).

1.3 誘電緩和

1.3.1 線形応答理論

ある系に対して、時間的に変化する入力 $X(t)$ を加えた時の応答を $Y(t)$ とする。このとき $X(t)$ と $Y(t)$ との関係を調べることによって、系の動的性質についての知見を得ることが出来る。特に、 X として電場、 Y として電気変位を取れば、誘電性の問題となるが、本節ではまず X, Y についての一般論を取り扱うことにする。

ここでは以下の3条件を満足する系について考えることにする。

1. 因果性：応答（結果）は入力（原因）より前に生じない。
2. 定常性：時間シフトに対して不変である。つまり

$$X(t) \rightarrow Y(t) \quad \text{ならば} \quad X(t-t') \rightarrow Y(t-t')$$

が成り立つ。この条件は、対象としている系が時間的に定常な平衡系であることを意味している。

3. 線形性：重ね合わせが可能である。つまり、

$$X_1(t) \rightarrow Y_1(t) \quad \text{かつ} \quad X_2(t) \rightarrow Y_2(t)$$

ならば

$$X_1(t) + X_2(t) \rightarrow Y_1(t) + Y_2(t)$$

が成り立つ。

以上の3条件を満たす系を一般に線形系とよぶ。ここでパルス入力 $\delta(t)$ に対する応答として、パルス応答関数 $m(t)$ を定義する。このとき、一般の入力 $X(t)$ は $\delta(t)$ を用いて

$$X(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \delta(t-t')X(t')dt' \quad (1.1)$$

と書けるから、 $X(t)$ に対する応答 $Y(t)$ は

$$Y(t) = \int_{-\infty}^{\infty} m(t-t')X(t')dt' \quad (1.2)$$

と表される。ここで定常性

$$\delta(t) \rightarrow m(t) \quad \text{ならば} \quad \delta(t-t') \rightarrow m(t-t')$$

および線形性を用いた。さらに因果性より

$$m(t-t') = 0 \quad (t-t' < 0) \quad (1.3)$$

が成り立つから、(1.2) 式は

$$Y(t) = \int_{-\infty}^t m(t-t')X(t')dt' \quad (1.4)$$

となる。これは一般の入力 X に対する応答 Y が X と m の畳み込みとして与えられることを示している。特にステップ入力

$$X(t) = \begin{cases} 0 & (t < 0) \\ 1 & (t \geq 0) \end{cases} \quad (1.5)$$

に対する応答は、(1.4) 式より

$$Y(t) = \int_0^t m(t')dt' \equiv \mu_1(t) \quad (t \geq 0) \quad (1.6)$$

で与えられる（立ち上がり過程）。一方

$$X(t) = \begin{cases} 1 & (t < 0) \\ 0 & (t \geq 0) \end{cases} \quad (1.7)$$

のようなステップ入力に対する応答は、

$$Y(t) = \int_t^{\infty} m(t')dt' \equiv \mu_2(t) \quad (t \geq 0) \quad (1.8)$$

となる（減衰過程）。ステップ入力に対する応答 $\mu_1(t)$, $\mu_2(t)$, またはパルス入力 $\delta(t)$ に対する応答 $m(t)$ の観測を行うのが、時間域測定法である。

次に角周波数 ω 、複素振幅 X^* の正弦波入力

$$X(t) = \text{Re}[X^* \exp(i\omega t)] \quad (1.9)$$

に対する応答 $Y(t)$ は (1.4) より

$$\begin{aligned} Y(t) &= \int_{-\infty}^t m(t-t') \text{Re}[X^* \exp(i\omega t')] dt' \\ &= \text{Re}[X^* \exp(i\omega t) \int_0^{\infty} m(t') \exp(-i\omega t') dt'] \end{aligned} \quad (1.10)$$

となる。ここで (1.10) の $Y(t)$ を複素振幅 Y^* を用いて、

$$Y(t) \equiv \text{Re}[Y^* \exp(i\omega t)] \quad (1.11)$$

のように表せば、 Y 及び X の複素振幅の比として

$$\frac{Y^*}{X^*} = \int_0^{\infty} m(t) \exp(-i\omega t) dt \equiv M^*(i\omega) \quad (1.12)$$

を得る。この $M^*(i\omega)$ を周波数応答関数という。正弦波入力を用いて $M^*(i\omega)$ の観測を行うのが周波数域測定法である。

(1.12) 式は $M^*(i\omega)$ が $m(t)$ のフーリエ・ラプラス変換によって与えられることを示している。一方 (1.6), (1.8) より、ステップ入力に対する立ち上がり過程 $\mu_1(t)$ および減衰過程 $\mu_2(t)$ は、ともに $m(t)$ の積分として与えられることが分かる。つまり、ステップ応答 $\mu_1(t)$, $\mu_2(t)$ と、周波数応答関数 $M^*(i\omega)$ は、パルス応答関数 $m(t)$ を介して互いに結ばれている。これは線形系における時間域測定と、周波数域測定の等価性を表している。

1.3.2 誘電緩和現象

本節では、前節の一般論を誘電性の緩和現象に適用する。任意の電場入力 $E(t)$ に対する電気変位応答 $D(t)$ は、

$$D(t) = \varepsilon_{\infty} E(t) + \int_{-\infty}^t m(t-t') E(t') dt' \quad (1.13)$$

のようにパルス電場に対する応答関数 $m(t)$ を用いて表される。ただし右辺第一項の $\varepsilon_{\infty} E(t)$ は入力 $E(t)$ に瞬間的に応答する D の成分を表すものとし、 $m(t)$ はその瞬間応答成分を含まないものとする。一方、正弦波電場

$$E(t) \equiv \text{Re}[E^* \exp(i\omega t)] \quad (1.14)$$

に対して、その電気変位応答を

$$D(t) \equiv \text{Re}[D^* \exp(i\omega t)] \quad (1.15)$$

とおけば、 D および E の複素振幅の比として定義される複素誘電率 $\varepsilon^*(i\omega)$ は (1.13) 式より、

$$\varepsilon^*(i\omega) \equiv \frac{D^*}{E^*} = \varepsilon_{\infty} + \int_0^{\infty} m(t) \exp(-i\omega t) dt \quad (1.16)$$

と求められる。静電場に対しては、(1.16) 式において $\omega = 0$ とすることにより、静的誘電率 ε_s に対する表式

$$\varepsilon_s = \varepsilon(0) = \varepsilon_{\infty} + \int_0^{\infty} m(t) dt \quad (1.17)$$

が得られる。特に、 $T > 0$ におけるステップ的な電場入力に対応する応答 $\mu_1(t)$ (立ち上がり過程) および $\mu_2(t)$ (減衰過程) は (1.13) 式より、それぞれ

$$\mu_1(t) = \varepsilon_{\infty} + \int_t^{\infty} m(t') dt' \quad (1.18)$$

$$\mu_2(t) = \int_t^{\infty} m(t') dt' \quad (1.19)$$

で与えられる。

減衰過程のステップ応答 $\mu_2(t)$ が、最も単純な指数関数型の関数

$$\mu_2(t) = \Delta\varepsilon \exp(-t/\tau) \quad (t > 0) \quad (1.20)$$

で表されるとき、これをデバイ型緩和と呼ぶ。ここで、 $\Delta\varepsilon$ は $\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}$ で与えられる緩和強度、 τ は緩和時間である。このとき、パルス応答関数 $m(t)$ は、(1.19) 式より、

$$m(t) = -\frac{d}{dt} \mu_2(t) = \frac{\Delta\varepsilon}{\tau} \exp(-t/\tau) \quad (t > 0) \quad (1.21)$$

となる。(1.21)を(1.16)に代入することにより、複素誘電率 $\epsilon^*(i\omega)$ が、

$$\epsilon^*(i\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{1 + i\omega\tau} \quad (1.22)$$

と求められる。ここで ϵ^* を

$$\epsilon^*(i\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) \quad (1.23)$$

のように、実部 ϵ' 及び虚部 ϵ'' に分ければ(1.22)は、

$$\begin{aligned} \epsilon'(\omega) &= \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{1 + (\omega\tau)^2} \\ \epsilon''(\omega) &= \frac{\Delta\epsilon}{1 + (\omega\tau)^2} \omega\tau \end{aligned} \quad (1.24)$$

と表される。(1.24)式の $\epsilon'(\omega)$ と $\epsilon''(\omega)$ を ω の関数として図示すると、Fig. 1.13 のようになる(周波数スペクトル)。 $\omega = 1/\tau$ を満たす角周波数 ω において、 ϵ' は変曲点をもち、 ϵ'' は極大となる。また(1.22)の関数を複素平面上に表示すると、Cole-Coleの半円となる[13]。

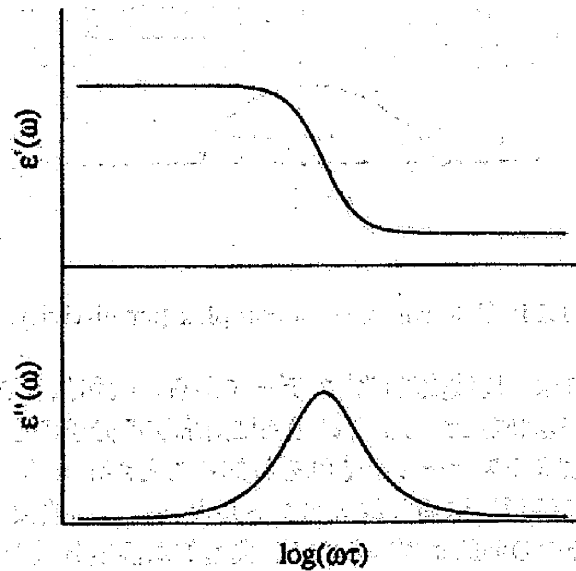


Fig. 1.13: Frequency spectra of complex permittivity.

しかし、高分子のように多数の内部自由度を持つ分子や、分子間の相互作用が強い場合には、 τ は単一ではなく分布を持つ。このような多緩和系を少数のパラメータで精度良く記述する半経験式として、Havriliak-Negamiの式が知られている[14]。

$$\epsilon^*(i\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{(1 + (i\omega\tau')^\beta)^\alpha} \quad (0 < \alpha, \beta < 1) \quad (1.25)$$

ここで τ' は見かけの緩和時間, β はCole-Coleのパラメータで緩和時間分布の広がり、 α はDavidson-Coleのパラメータで緩和時間分布の非対称性をそれぞれ表す。 α 、 β を変えたときのCole-Coleプロットの様子をFig. 1.14に示す[15]。

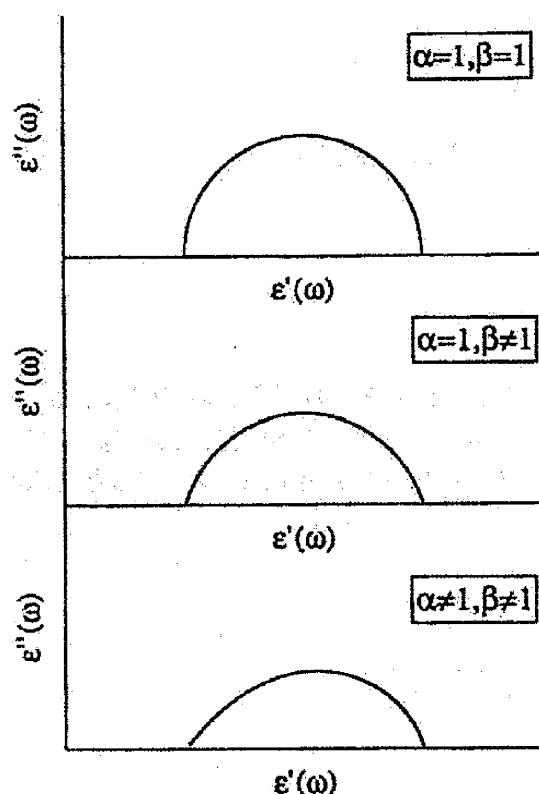


Fig. 1.14: Cole-cole plot of complex permittivity.

これらの関係を用いれば、周波数域測定から、緩和強度 $\Delta\epsilon$ および緩和時間 τ を求めることが出来る。緩和強度からはその緩和に対応する分子の運動モードの空間的広がりを、緩和時間からは時間スケールをそれぞれ知ることが出来る。

また、誘電緩和現象の解析には周波数スペクトルと共に、周波数を固定して温度を変化させて得られる温度分散の曲線が用いられる。典型的な温度分散のプロフィールをFig. 1.15に示す。緩和モードの緩和時間 τ が温度によって変化するので、周波数スペクトルの場合と同様に $\omega = 1/\tau$ の関係が成り立つとき、誘電率の実部 ϵ' は変曲点を取り、虚部 ϵ'' にはピークが現れる。 ϵ'' に現れるピークは、通常高温側から α 、 β 、 γ ...と名づけられる。

一般に高温域においてはサンプル内のイオン伝導などによって生じる直流電導によって、 ϵ' を一定とした ϵ'' のみの上昇が見られる。伝導度 σ として、この電導性の効果を表すと、

$$\epsilon^*(i\omega) = (\text{誘電性からの寄与}) + \frac{\sigma}{i\omega} \quad (1.26)$$

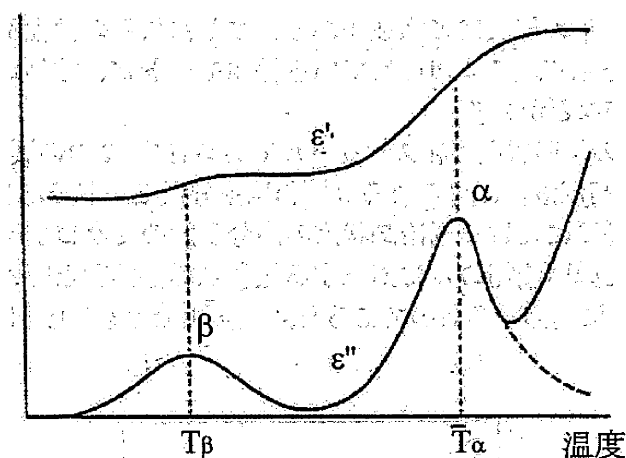


Fig. 1.15: Temperature variance of complex permittivity.

となり、低周波において大きくなることが分かる。

また電極分極や界面分極などの影響により、 ϵ' にも上昇が見られることがある。この効果を考慮し、周波数域において精度良く当てはまる一般式として、

$$\epsilon^*(i\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{(1 + (i\omega\tau')^\beta)^\alpha} + \frac{\sigma}{(i\omega)\tau} \quad (0 < \alpha, \beta < 1) \quad (1.27)$$

がよく用いられる [16]。

1.3.3 高分子の誘電緩和

高分子固体は、双極子の位置に多様性があり、また水などの極性不純物の存在等のため、複雑な誘電緩和を示す。良く知られている緩和モードに、結晶緩和、主分散、局所モード緩和、側鎖緩和などがある。

Fig. 1.16 は PVDF の線形誘電緩和スペクトルである [17]。2つの緩和モード α 、 β が見られる。 -20°C および高周波側に見られる β 緩和は主分散モードである。主分散は、ガラス転移温度以上の非晶質における過冷却状態の高分子鎖のミクロブラウン運動に対応するモードである。また低周波側の α に対応する緩和は結晶緩和と呼ばれ、結晶中の主鎖の大振幅の回転揺らぎに起因するものである [18]。緩和は温度の上昇により高周波側にシフトする。

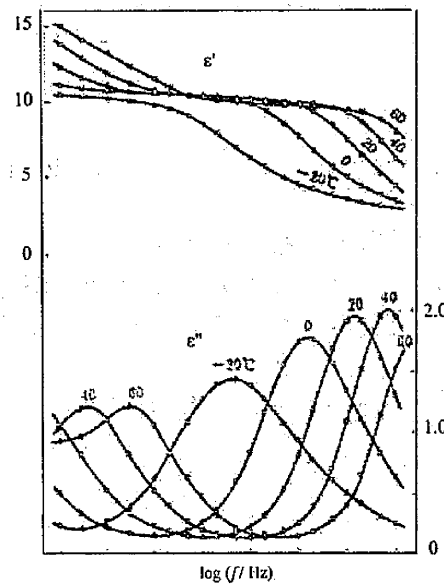


Fig. 1.16: Dielectric relaxation spectra of PVDF.

Fig. 1.17 は PVDF の温度分散である。低温側 (-30°C 付近) の緩和は β (主分散)、高温側の緩和は α (結晶緩和) の各モードに対応する。また緩和スペクトルから得られる $\Delta\epsilon$ 、 $\log\tau$ の温度依存性を Fig. 1.18 に示す。

緩和強度 $\Delta\epsilon$ は自由回転モデルによって、

$$\Delta\epsilon = \frac{N\mu^2}{3k_B T} f_1 \quad (1.28)$$

で与えられ、 $\Delta\epsilon$ は T に反比例する。ここで、 f_1 は Onsager の局所場補正項である。

一方 $\log\tau$ の $1/T$ プロットは、結晶緩和の場合では直線にのっており、熱活性型 (アレニウス型) の温度変化

$$\tau \propto \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (1.29)$$

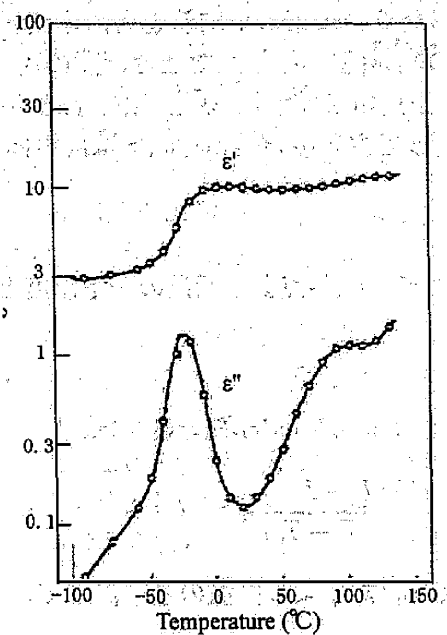
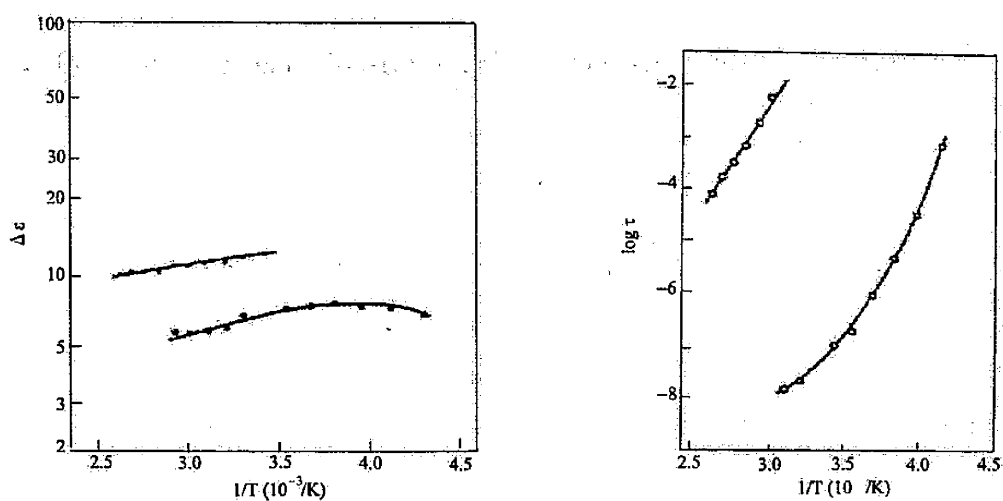


Fig. 1.17: Temperature variance of complex permittivity of PVDF.

Fig. 1.18: Temperature dependence of $\Delta\epsilon$ and $\log \tau$ of PVDF.

を示している。主分散の場合は、自由容積モデルにより議論される。物質中の運動単位間には空隙があり、運動単位のランダムな熱運動によってその空隙の大きさも変動している。この空隙の1運動単位当たりの体積の平均値を自由体積 v_f といい、この空隙の大きさが運動単位の大きさ程度の臨界値 v^* を越えたとき、隣の運動単位がこの空隙に移動することが出来る。このとき運動単位が移動する確率は、 $\exp(-\gamma v^*/v_f)$ に比例する。ただし、 γ は補正係数である。従って主分散の緩和時間 τ は自由体積分率 $f = v_f/\gamma v^*$ と

$$\tau \propto \exp(f - 1) \quad (1.30)$$

の関係にある。また、 \bar{T}_g をガラス転移点より低温の一定温度として、 f の温度変化を

$$f = \alpha_f(T - \bar{T}_g) \quad (1.31)$$

と仮定すると、 τ は WLF (Williams-Landel-Ferry) の式

$$\log \tau(T) = \log \tau(T_0) - \frac{C_1(T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)} \quad (1.32)$$

に従うことが分かる。ここで T_0 は T_g より高温の基準温度で、

$$C_1 = \frac{\log e}{f(T_0)}, \quad C_2 = \frac{f(T_0)}{\alpha_f} \quad (1.33)$$

となる。

1.4 本研究の目的

本研究では、ポリロタキサンに電場応答性を持たせるために、剛直かつ大きな双極子を持つメソゲン分子であるシアノビフェニルをポリロタキサンに修飾し、その構造解析や物性測定を行った。このメソゲン化ポリロタキサンは、メソゲンがポリマー鎖に固定されている従来の側鎖型高分子液晶とは異なり、CD 上に導入されたメソゲンがポリマー鎖に沿ってスライド、またはポリマー鎖を軸として回転することが可能であると考えられる (Fig. 1.19)。これを利用し、外部電場の印加により、メソゲンが導入された CD をポリマー鎖に沿ってスライドまたは回転させることが出来れば、分子モーターとしての応用も期待できる。

一方、メソゲン化ポリロタキサンは、メソゲン基の導入により低分子液晶との親和性が高くなるため、低分子液晶を溶媒として含む液晶性環動ゲルの作製が可能になると考えられる。本研究ではメソゲン基の導入することで、低分子液晶に対する溶解性を向上させ、液晶性環動ゲルの作製を試みた。この液晶性環動ゲルは、液晶の電場応答性や配向性と、ゲルのゴム弾性を併せ持つハイブリッド材料であり、外部電場に応答して伸縮するソフトアクチュエータとしての応用が考えられる。

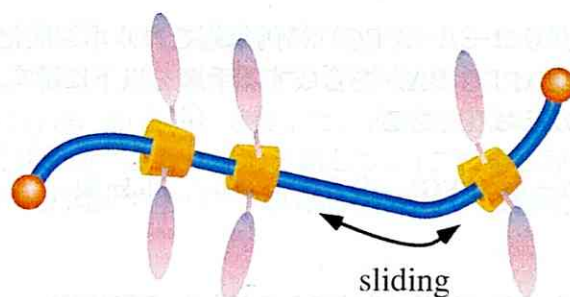


Fig. 1.19: Schematic illustration of mesogen-substituted polyrotaxane.

第2章 合成

2.1 ポリロタキサン (APR)

本研究ではポリエチレングリコールをTEMPO酸化によりカルボン酸化し、そこに自己組織化により α -シクロデキストリンを包接することにより分子ネックレスを形成させ、その後末端をアダマンタンアミンによりキャッピングすることによりポリロタキサン (APR) を合成した[19]。以下にポリロタキサンの合成法を示す。

2.1.1 ポリエチレングリコールビスカルボン酸

市販のポリエチレングリコール (PEG) の両末端をカルボン酸化してポリエチレングリコールビスカルボン酸 (PEG-BA) を合成する手順を以下に示す。

使用する試薬は以下のとおりである。

- ポリエチレングリコール (PEG) - 分子量 35,000 Fluka 製
- 臭化ナトリウム
- 2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシラジカル (TEMPO)
- 1N 水酸化ナトリウム
- 次亜塩素酸ナトリウム
- エタノール
- 1N 塩酸
- 塩化メチレン

PEG の溶解

50 ml ビーカーに精製水 50 ml を入れ、臭化ナトリウム 1 g を加えて溶解させた。その後、溶液に PEG (分子量 35,000) 20 g を加えて完全に溶解させた。

TEMPO 酸化

TEMPO 100 mg を加えて溶解させた。この時溶液の pH が 5.85 に下がった。pH メーターを溶液に入れて、溶液の pH が 10~11 になるように 1N 水酸化ナトリウム水溶液を加えて調製した。次亜塩素酸ナトリウム水溶液 5 ml を加え、10 分間 TEMPO 酸化反応を行った。この時 TEMPO の反応性は pH が 10~11 が最大となるので、反応中は pH メーターを観察しながら pH を 10 から 11 を維持するために適宜 1N 水酸化ナトリウム水溶液を加えていった。その後、エタノールを 4 ml 加えて TEMPO 酸化反応を停止させた。

PEG-BC の精製

1N 塩酸 2.8 ml を少しずつ加え、溶液の pH を 2.0 以下にした。溶液を分液ロートに移し、塩化メチレン 80 ml (溶液の体積と同等) を加えて抽出を行った。分液ロートに塩化メチレン 80 ml を加えて更に 3 回抽出を行った。

抽出液を 500 ml ナスフラスコにまとめ、減圧留去 (60 °C, 3 時間) により粘性のある橙色液体を得た。そして真空ポンプでナスフラスコ内を減圧して塩化メチレンを完全に除去した。

エタノール 100 ml を加え、50 °C の湯浴で粗製 PEG-BC を溶解させた。溶液を遠心管 (PPCO 製, 500 ml) に移し、5 °C (冷蔵) で 2 時間放置し、沈殿物を得た。冷蔵保管を止め、遠心分離 (3000 rpm, 30 分間) を行った。上澄みを捨ててエタノールを 200 ml 加え、溶解後 5 °C で 2 時間静置、さらに遠心分離した。(これを 2 回行った。)

上澄みを捨て、精製 PEG-BC を 50 °C で 4 時間減圧乾燥し、純粋な PEG-BC が得られた。

2.1.2 ポリロタキサン

PEG-BC から APR を合成する手順を以下に示す。使用する試薬は以下のとおりである。

- ポリエチレングリコールビスカルボン酸 (PEG-BC) 2.1.1 節で合成したもの-分子量 35,000
- α -CD (日本食品加工)
- アダマンタンアミン
- BOP 試薬
- ジイソプロピルエチルアミン (DIEA)
- N,N-ジメチルホルムアミド (DMF)
- ヒドロオキシベンゾトリアゾール (HOBt)
- メタノール
- ジメチルスルホキシド (DMSO)

細口瓶ならびに広口瓶（PPC製，2 L）に適宜各物質と精製水を入れ、それぞれ十分に振り混ぜて60℃の湯浴で温めた。このときPEG-BCや α -CDが完全に溶解するように時々振り混ぜ、ボトルを湯浴中で静置した。使用した原料は以下の通りである。PEG-BC 18 g， α -CD 72 g，純水 600（= 240 + 360）g。

擬ロタキサンの合成

PEG-BC 18 gを精製水 240 gに、 α -CD 72 gを精製水 360 gにそれぞれ完全に溶解させ、熱い状態を保ったまま速やかに α -CD水溶液をPEG-BC水溶液に加え、数分間振り混ぜた。

60℃の湯浴中で数分間静置した後、ナスフラスコ（ガラス製，500 ml，3本）に混合水溶液を均等になるよう移した。シリコン栓でナスフラスコを密栓し、6℃（冷蔵庫）で22時間静置保管した。

シリコンを外してナスフラスコの壁面に付着した水滴を拭き取り、スパチュラで中身をフラスコ内の壁面に擦り付け、手早くナスフラスコを回転させながら、液体窒素で徐々に冷却した。凍結フラスコを十分に冷却し、凍結乾燥を3日間行った。

末端のキャッピング反応

擬ロタキサンを細かく砕いた。

ここでドライボックス中でビーカーに脱水DMF 50mlを入れ、以下の試薬を順番に混ぜながら加えた。

- BOP 試薬 (6.0 g)
- HOBt (2.0 g)
- アダマンタンアミン (2.2 g) + 脱水DMF (50 ml)
- DIEA (2.5 ml)

その後、擬ロタキサンが入ったナスフラスコ（ガラス製，500 ml）に前述のDMF溶液（1-アダマンタンアミンを溶解している間に白濁した）を加えてよく振り混ぜ、直ちにアルゴンガスを封入し、6℃（冷蔵庫）で22時間静置保管して粗製APRを調製した。

APRの精製

粗製APRを遠心管（三本）に移し、前日のキャッピング反応時に使用したDMFと同量のメタノール100 mlを加えて振り混ぜ、遠心分離（3100 rpm，30分間）を行った。上澄みを捨て、遠心管にDMFとメタノールを同量（各100 ml，計200 ml）加え、遠心分離（3100 rpm，30分間）を行った。（この手順は二回行った。）

上澄みを捨て、メタノールのみ200 mlで遠心分離（3100 rpm，30分間）を行った。減圧乾燥を50℃で試料が乾燥するまで行った。

乾燥後、500 ml ナスフラスコに粗製 APR を入れ、DMSO 420 ml で APR を溶解した。

3 L ビーカーに 60 °C の精製水を 1700 ml 用意し、これに APR-DMSO 溶液 420 ml のうち半分を滴下ロートで一滴ずつ攪拌しながら滴下した。残り半分の APR 溶液についても同様に行った。

その後遠心分離 (3100 rpm, 30 分間) を行った。上澄みを捨て、さらに精製水を加えて遠心分離 (3100 rpm, 30 分間) を行った。

上澄みを捨て、メタノールを加えてよく振り混ぜてから遠心分離 (3100 rpm, 30 分間) を行った。(× 2)

減圧乾燥を 50 °C で完全に試料が乾燥するまで行った。その後 500 ml ナスフラスコに APR を入れ、DMSO 350 ml で APR を溶解した。

3000 ml ビーカーに 60 °C の精製水を 1500 ml 用意し、これに APR-DMSO 溶液 350 ml のうち半分を滴下ロートで一滴ずつ攪拌しながら滴下した。残り半分の APR 溶液についても同様に行った。

その後遠心分離 (3100 rpm, 30 分間) を行った。さらに精製水を加え、遠心分離を行った。

上澄みを捨て、メタノールを加えて攪拌後、遠心分離 (3100 rpm, 30 分間) を行った。(×2) 上澄みを捨て、減圧乾燥を 50 °C で行い、精製 APR を得た。ここまでの流れを、Fig. 2.1 に示す。

2.1.3 NMR による CD 充填率測定

CD 充填率とは、PEG 鎖に対して CD がどの程度の割合で抱接しているのかを示す量である。PEG2 モノマーに対し、 α -CD が 1 つ包接した状態を充填率 100% として得られたポリロタキサンの PEG と CD の充填率を計算する。

これを H の数に直すと、充填率 100% では PEG の H が 8、 α -CD の H が 60、充填率 $x\%$ では PEG の H が 8、 α -CD の H が $60 \times x/100$ である。

Fig. 2.2 にポリロタキサンの DMSO- d_6 中の NMR 測定結果を示す。 α -CD の H 数は $\{(a) + (b)\} \times 60/24$ 、PEG の H 数は $(a) + (b) + (c) - \{(a) + (b)\} \times 60/24$ で求められるから、次の比例式が成り立つ。

$$8 : 60 \times \frac{x}{100} = \left[(a) + (b) + (c) - \{(a) + (b)\} \times \frac{60}{24} \right] : \{(a) + (b)\} \times \frac{60}{24} \quad (2.1)$$

この式から充填率 x を求めることが出来る。

本研究では充填率が 33%、つまり PEG6 モノマーに対し α -CD が 1 つ包接したポリロタキサンを合成した。

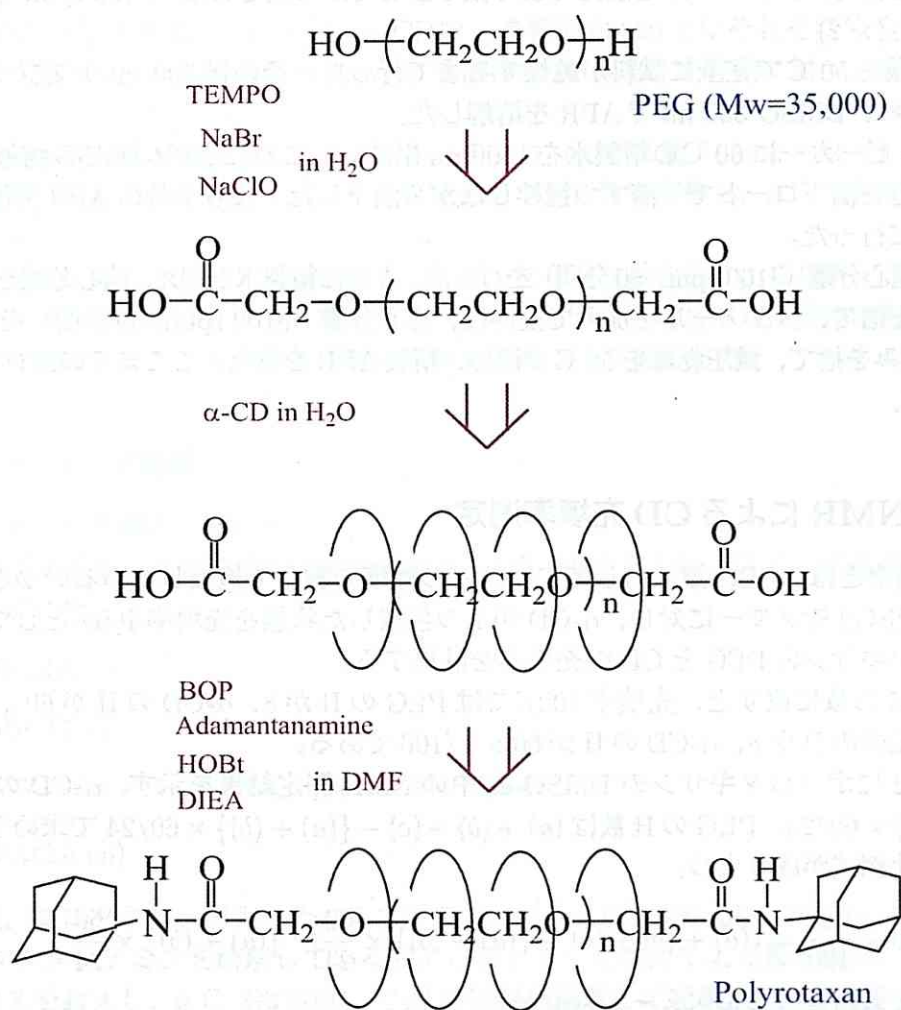
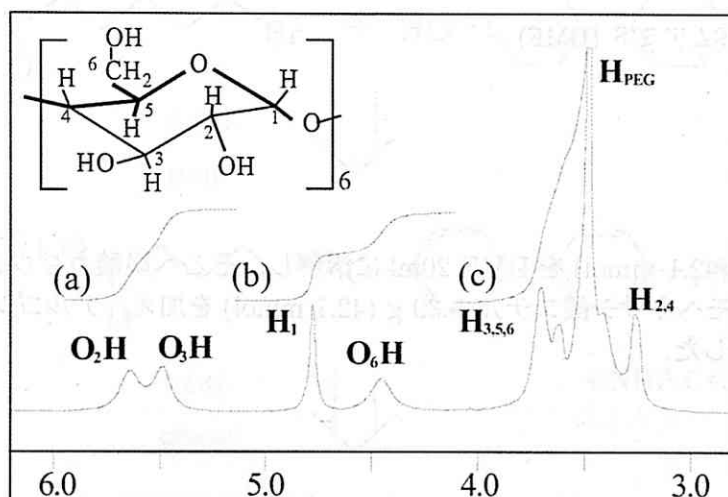


Fig. 2.1: The synthesis of polyrotaxane (APR).

Fig. 2.2: ^1H NMR spectrum of APR.

2.2 メソゲン分子

2.2.1 CNBP-C₅COOH

A. G. Peter らの報告を参考に行った [20]。

Ethyl 6-(4-Cyano-4'-yloxy)hexanoate (CNBP-C₅COOC₂H₅)

使用した試薬は以下の通りである。

- 4-cyano-4'-hydroxybiphenyl (CNBP)
- 6-ブロモヘキサン酸エチル
- 炭酸カリウム
- ジメチルホルムアミド (DMF)
- エタノール

反応

CNBP 8.21 g (42.1 mmol) を DMF 20ml に溶解し、そこへ炭酸カリウム 5.82 g (42.1 mmol) と 6-ブロモヘキサン酸エチル 9.39 g (42.1 mmol) を加え、アルゴン雰囲気下、室温で 24 時間攪拌した。

精製

これを 200 ml の精製水に滴下し、遠心管に移して遠心分離を行い上澄みを捨てた。さらに水で 2 回遠心分離を行い、得られた白い生成物を室温で 1 日減圧乾燥した。エタノール-精製水混合溶媒 175 ml (エタノール:精製水 = 8:2) で再結晶を行い、吸引ろ過により分離した結晶を減圧乾燥して白色の生成物を得た (5.62 g、収率: 39.7 %)。

6-(4-Cyanobiphenyl-4'-yloxy)hexanoic acid (CNBP-C₅COOH)

以下の試薬を用いて、脱エステル反応を行った。

- Ethyl 6-(4-cyanobiphenyl-4'-yloxy)hexanoate (CNBP-C₅COOC₂H₅)
- 水酸化カリウム
- 炭酸カリウム
- エタノール
- 4N 塩酸

反応

エタノール (45 ml) に CNBP- $C_5COOC_2H_5$ 2.7 g (8.34 mmol) と水酸化カリウム 4.8 g (85.5 mmol) を加え室温・アルゴン雰囲気下で3時間攪拌した。

精製

これを 135 ml の氷水に滴下し、室温に戻してから塩酸で中和した。遠心分離を行い上澄みを捨てた後、再度精製水で遠心分離を行い、得られた生成物を室温で1日減圧乾燥した。エタノール 120 ml で再結晶を行い、吸引ろ過により分離した結晶を室温で1日減圧乾燥することにより白色の生成物を得た (収率: 60.5%)。CNBP- C_5COOH の合成スキームを Fig. 2.3 に示す。

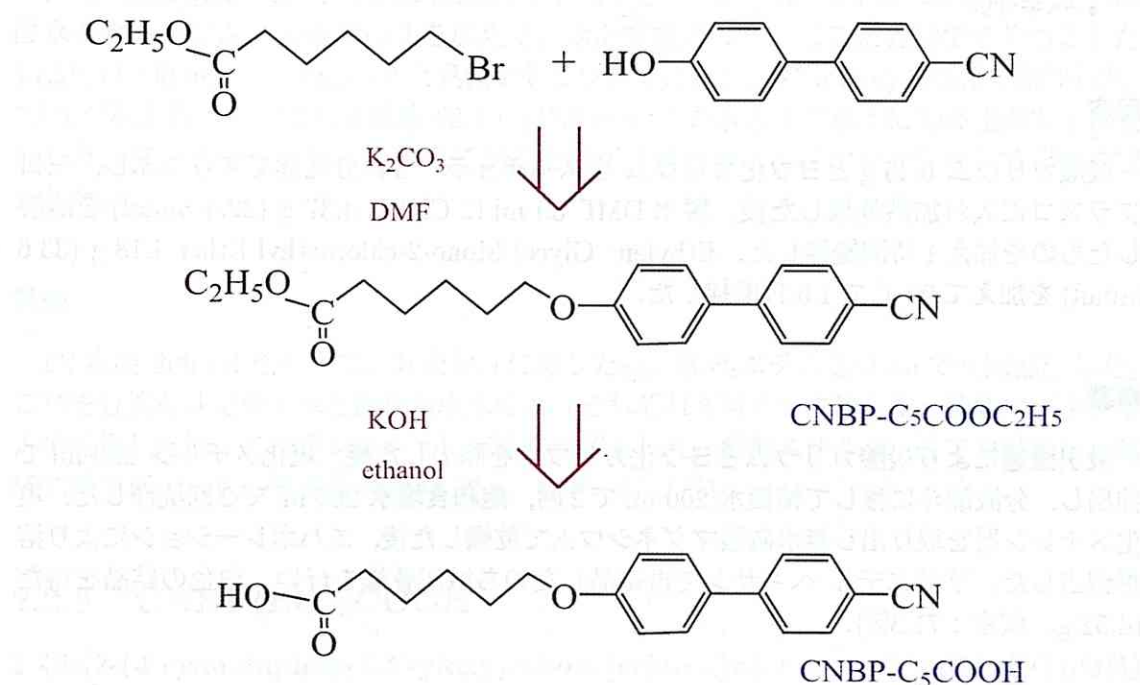


Fig. 2.3: The synthesis of CNBP- C_5COOH .

2.2.2 CNBP(EO) $_2$ COOH2-[2-(4-cyanobiphenyl-4'-yloxy)ethoxy]ethanol (CNBP(EO) $_2$ OH)

H. Allcock ら [21] や E. Akiyama ら [22] の報告を参考に合成を行った。使用した試薬は以下の通りである。

- 4-cyano-4'-hydroxybiphenyl (CNBP)

- Ethylene Glycol Mono-2-chloroethyl Ether
- 炭酸カリウム
- ヨウ化カリウム
- 脱水 N'-N ジメチルホルムアミド (脱水 DMF)
- 塩化メチレン
- 飽和食塩水
- 硫酸マグネシウム
- 酢酸エチル
- ヘキサン

反応

炭酸カリウム 6.45 g とヨウ化カリウム をスパチュラー 3 杯分乳鉢ですりつぶし、三口フラスコに入れ加熱乾燥した後、脱水 DMF 50 ml に CNBP 4.37 g (22.4 mmol) を溶解したものを加え 1 時間攪拌した。Ethylene Glycol Mono-2-chloroethyl Ether 4.18 g (33.6 mmol) を加えて 90 °C で 1.5 日攪拌した。

精製

吸引濾過により炭酸カリウムとヨウ化カリウムを除去した後、塩化メチレン 200 ml で抽出し、分液漏斗に移して精製水 200 ml で 2 回、飽和食塩水 200 ml で 2 回洗浄した。塩化メチレン層を取り出し無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、エバポレーションにより溶媒留去した。酢酸エチル-ヘキサンで再結晶したのち減圧乾燥を行い、白色の結晶を得た (4.52 g、収率：71.3%)。

[2-(4-cyanobiphenyl-4'-yloxy)ethoxy]acetic acid (CNBP(EO)₂COOH)

使用した試薬は以下の通りである。

- CNBP(EO)₂OH
- アセトン
- テトラヒドロフラン (THF)
- 炭酸水素ナトリウム
- 2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシラジカル (TEMPO)
- 臭化ナトリウム

- 5% 次亜塩素酸ナトリウム水溶液
- エタノール
- 1N 塩酸
- 酢酸エチル
- 硫酸マグネシウム
- 飽和食塩水

反応

CNBP(EO)₂OH 4.16 g (14.68 mmol) をアセトン/THF (1:1) 300 ml に溶解し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 50 ml を加えて、氷浴で攪拌した。ここに乳鉢ですりつぶした TEMPO 200 mg (1.2 mmol) と臭化ナトリウム 500 mg (4.85 mmol) を加えて攪拌した。5%次亜塩素酸ナトリウム水溶液 68.4 g (45.9 mmol) を氷浴中で徐々に加え室温で1日攪拌した。エタノール 2.7 ml を加えて反応を終了させた後、エバポレーションで溶媒を留去した。

精製

1N 塩酸 200 ml を加えて、分液漏斗に移した後、酢酸エチル 200 ml で2回抽出した。これを分液漏斗で精製水と飽和食塩水によりそれぞれ2回ずつ洗浄した。硫酸マグネシウムで乾燥した後、エバポレーションで溶媒を留去した。酢酸エチル 20 ml で再結晶し、減圧乾燥を行い白色の結晶を得た (2.32 g、収率：53.2%)。

2.2.3 CNBP(EO)₃COOH

2-{2-[2-(4-cyanobiphenyl-4'-yloxy)ethoxy]ethoxy}ethanol (CNBP(EO)₃OH)

使用した試薬は以下の通りである。

- 4-cyano-4'-hydroxybiphenyl (CNBP)
- 2-[2-(2-chloroethoxy) ethoxy] ethanol
- 炭酸カリウム
- ヨウ化カリウム
- 脱水 N,N ジメチルホルムアミド (脱水 DMF)
- 塩化メチレン
- 飽和食塩水

- 硫酸マグネシウム
- 酢酸エチル
- ヘキサン
- ワコーゲル

反応

炭酸カリウム 6.45 g とヨウ化カリウム スパチュラー 3 杯を乳鉢ですりつぶし、三口フラスコに入れ加熱乾燥した後、脱水 DMF 50 ml に CNBP 4.37 g (22.4 mmol) を溶解したものを加え 1 時間攪拌した。2-[2-(2-chloroethoxy) ethoxy] ethanol 5.67 g (33.6 mmol) を加えて 90 °C で 1.5 日攪拌した。

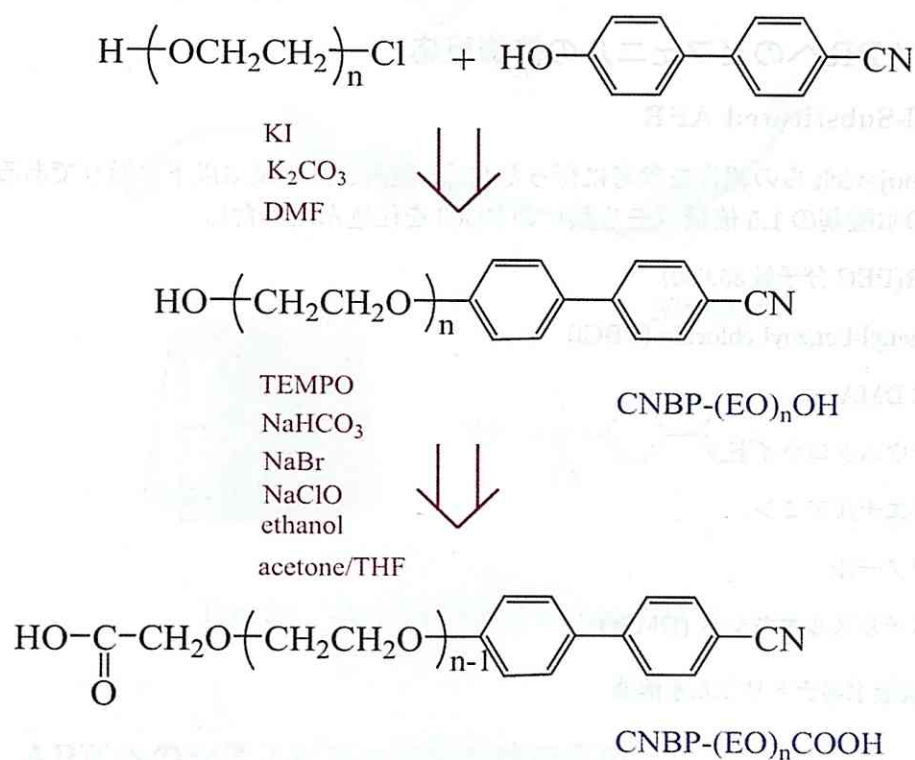
精製

吸引濾過により炭酸カリウムとヨウ化カリウムを除去した後、塩化メチレン 200 ml で抽出し、分液漏斗に移して精製水 200 ml で 2 回、飽和食塩水 200 ml で 2 回洗浄した。塩化メチレン層を取り出し無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、エバポレーションにより溶媒留去した。溶媒として酢酸エチル/ヘキサン (3:7) を用いてカラムクロマトグラフィーを行い不純物を取り除き、エバポレーションにより溶媒を留去したのち減圧乾燥を行い、白色の固体を得た。

{2-[2-(-4-cyanobiphenyl-4'-yloxy)ethoxy]ethoxy}acetic acid (CNBP(EO)₃COOH)

合成法、使用した試薬は CNBP(EO)₂COOH と同様。得られた生成物は白色の固体となる場合と、白色の液体となる場合があった。

CNBP(EO)_nCOOH の合成スキームを Fig. 2.4 に示す。

Fig. 2.4: The synthesis of CNBP(EO)_nCOOH.

2.3 ポリロタキサンのメソゲン修飾

APRにメソゲン（またはメソゲンにスペーサーとしてアルキルやエチレンオキシドが付いているもの）を修飾する際に酸クロライド反応を用いた。酸クロライドは水やDMSOと反応してしまうため、従来アルカリ水溶液とDMSOにしか溶解しないAPRを酸クロライド反応により修飾することは困難であった。しかし最近、当研究室でリチウム塩を含むジメチルアセトアミド（DMAc）にAPRが溶解することが分かった[23]。DMAcは酸クロライドと反応しにくいいため、酸クロライド反応を用いてAPRの修飾反応を行うことが可能となった。

2.3.1 APRへのビフェニルの修飾反応

Biphenyl-Substituted APR

M. Terbojevichらの報告を参考に行った[24]。使用した試薬は以下の通りである（未修飾APRの水酸基の1.5倍量（モル数）のPBClを仕込んだ場合）。

- APR(PEG 分子量 35,000)
- 4-phenyl-benzoyl chloride (PBCl)
- 脱水 DMAc
- リチウムクロライド
- トリエチルアミン
- エタノール
- ジメチルスルホキシド (DMSO)
- 5%炭酸水素ナトリウム水溶液

反応

三口フラスコ中で無水DMAc 45.5 gにリチウムクロライド 4.5 gを溶解した。ここにAPR(分子量 35000) 500 mgを溶解し、トリエチルアミン 1.816 ml(13.1 mmol)を加えた。PBCl 2.84 g (13.1 mmol)を加え、アルゴン下、室温で24h攪拌した。

精製

水/エタノール 400 ml（精製水:エタノール=1:1）に滴下して再沈殿を行い、遠心分離により回収したものを60℃で1.5日減圧乾燥した。これをDMSO 30 mlに溶解して、精製水 400 mlに滴下して再沈殿を行った。遠心分離によって回収したのち、精製水で遠心分離するという作業を4回繰り返した。回収した白色の固体を1晩凍結乾燥し、白色の生成物を得た。さらに未反応のPBClを除去するため、生成物を50 mlのDMSOに溶解し、

5%炭酸水素ナトリウム水溶液 100 ml に滴下して再沈殿を行った。遠心分離して白色の沈殿物を回収し、さらに精製水で遠心分離を行った。回収した固体を凍結乾燥し、白色の生成物が得られた (320 mg)。APR のビフェニル化の合成スキームを Fig. 2.5 に示す。

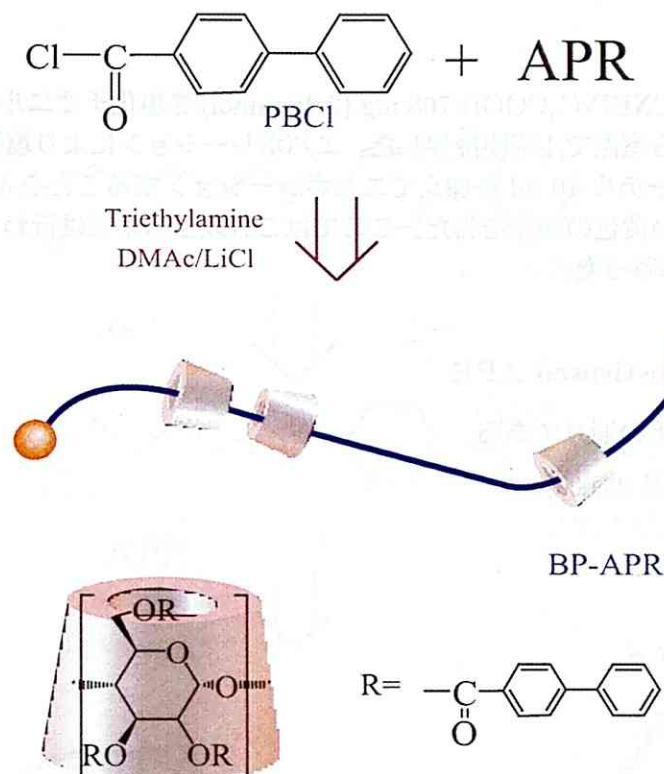


Fig. 2.5: The synthesis of biphenyl-APR.

2.3.2 APR へのシアノビフェニルの修飾反応

CNBP- C_5COOH 、CNBP(EO) $_2\text{COOH}$ 、CNBP(EO) $_3\text{COOH}$ は、カルボキシル基を塩化チオニルにより酸クロライドにし、CD の水酸基と酸クロライド反応を行うことによって APR に修飾した。合成法は CNBP- C_5COOH 、CNBP(EO) $_2\text{COOH}$ 、CNBP(EO) $_3\text{COOH}$ 共に同様であるので、ここでは CNBP- C_5COOH を修飾した APR (CNBP- C_5APR) の合成法を示す。

6-(4-cyanobiphenyl-4'-yloxy)hexanoyl chloride (CNBP- C_5COCl)

使用した試薬は以下の通りである (未修飾 APR の水酸基の 1.5 倍量 (モル数) の CNBP- C_5COOH を仕込んだ場合)。

- CNBP- C_5COOH

- 塩化チオニル
- ジエチルエーテル

反応

三口フラスコ中で CNBP-C₅COOH 768 mg (2.48 mmol) を塩化チオニル 5 ml に溶解し、アルゴンを流しながら室温で4時間攪拌した。エバポレーションにより塩化チオニルを留去した。ジエチルエーテル 10 ml を加えてエバポレーションすることを3回繰り返した。さらに減圧乾燥を行い黄色の固体を得た。ここではこれ以上の精製は行わず、すみやかに次の APR への修飾へ移った。

Cyanobiphenyl-Substituted APR

使用した試薬は以下の通りである。

- APR (PEG 分子量 35,000)
- CNBP-C₅COCl
- 脱水 DMAc
- リチウムクロライド
- トリエチルアミン
- メタノール

反応

三口フラスコ中で脱水 DMAc 11.375 g にリチウムクロライド 1.125 g を溶解した。そこへ 80 °C で1時間減圧乾燥した APR 126 mg を溶解し、トリエチルアミン 0.345 ml (2.48 mmol) を加え攪拌した。ここに CNBP-C₅COCl を脱水 DMAc 3 ml に溶解したものを、氷浴中で攪拌しながら 20 分ほどかけて徐々に滴下した後、アルゴン下、室温で24時間攪拌した。

精製

メタノール 200 ml に滴下し、沈殿したものを遠心分離によって回収して白色の固体を得た。さらにメタノールで1回、蒸留水で1回遠心分離を行い、得られた固体を凍結乾燥することにより白色の固体 (CNBP-C₅APR) を得た (185 mg、反応時間 (ここでは24時間) により生成量は変わる)。

CNBP(EO)₂COOH を修飾した場合 CNBP(EO)₂APR 115 mg、CNBP(EO)₃COOH を修飾した場合 CNBP(EO)₃APR 190 mg の固体を得た。

APR のシアノビフェニル化の合成スキームを Fig. 2.6 に示す。

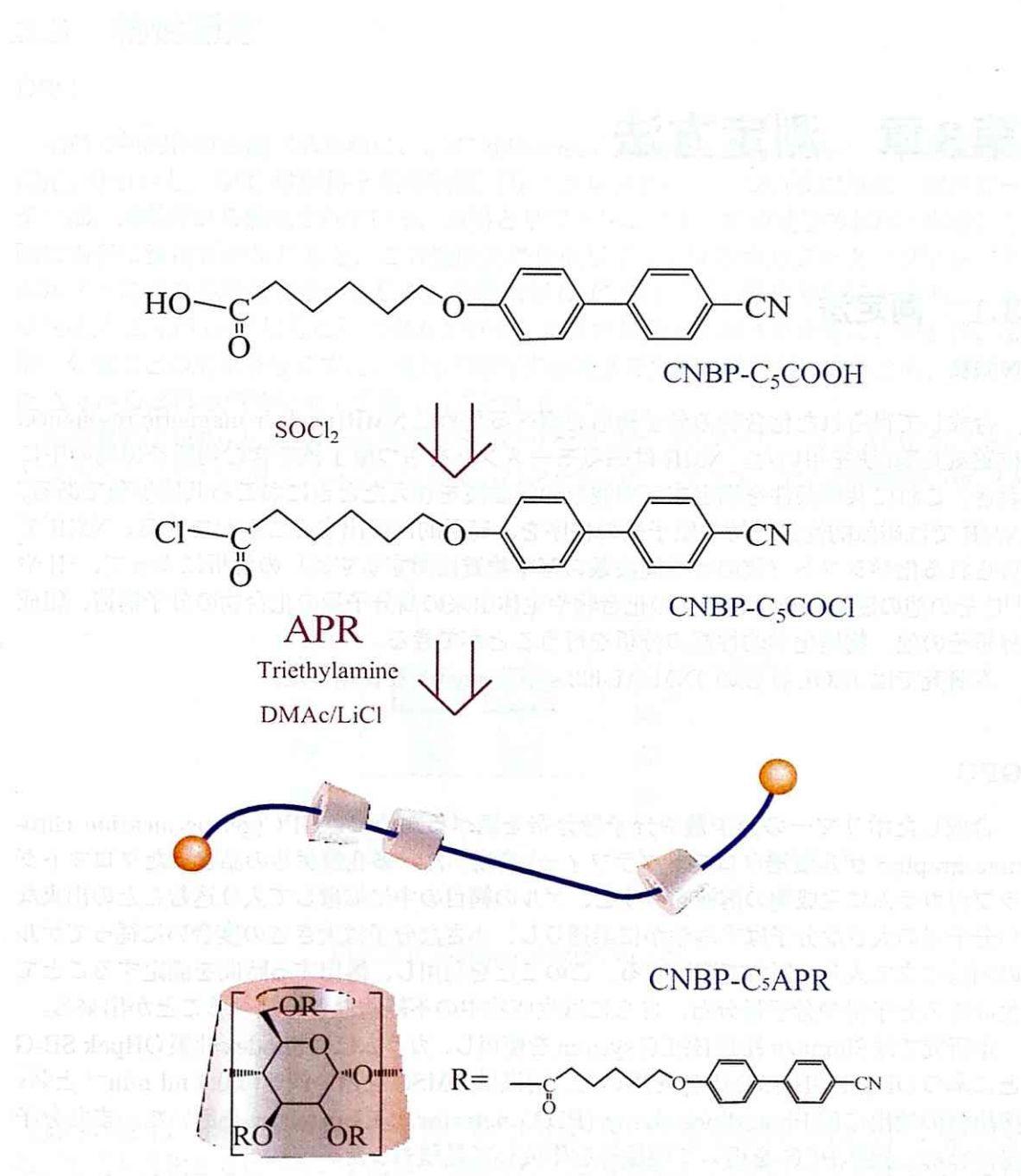


Fig. 2.6: The synthesis of cyanobiphenyl-APR.

第3章 測定方法

3.1 同定法

NMR

合成して得られた化合物の分子構造を調べるために NMR(nuclear magnetic resonance: 核磁気共鳴)法を用いた。NMR は磁気モーメントをもつ原子核を含む物質を磁場の中におき、これに共鳴条件を満足する周波数の電磁波を加えたときにおこる共鳴現象である。NMR では磁氣的性質を持つ原子核の秩序を、局所的に検出することができる。NMR で得られる化学シフト(核の共鳴周波数の基準物質に対するずれ)の解析によって、 ^1H や ^{13}C その他の磁気核を含む種々の化合物や生体由来の高分子量の化合物の分子構造、組成分析その他、物理化学的性質の分析を行うことができる。

本研究では JEOL 社製の JNM-AL400 spectrometer を使用した。

GPC

合成したポリマーの分子量や分子量分布を調べるために、GPC(gel permeation chromatography: ゲル浸透クロマトグラフィー)を用いた。多孔質ゲルの詰まったクロマトグラフ用カラムに生成物の溶液を流すと、ゲルの網目の中に拡散して入り込むことの出来ない分子量の大きな分子はすみやかに素通りし、小さな分子は大きさの度合いに従ってゲルの内部にまで入り、遅れて溶出する。このことを利用し、溶出する時間を測定することで生成物の分子量や分子量分布、さらには生成物中の不純物などを調べることが出来る。

本研究では Shimadzu 社製 HPLC system を使用し、カラムには Shodex 社製 OHpak SB-G と二本の OHpak SB-805MHQ を用いた。溶媒は DMSO を用い流速は 0.4 ml min^{-1} とし、溶出物の検出には Photodiode Array (PDA) detector と RI detector を用いた。また分子量計算は、標準 PEG を用いて検量線を作成して見積もった。

IR

IR(Infrared spectroscopy: 赤外分光法)は分子の振動運動を検出するために使用される。振動する双極子モーメントが存在すると、分子結合の振動エネルギー準位に対応する振動数で、赤外線が吸収される。異なる結合伸張や曲げモードに対応して、異なる振動バンドでの吸収が起こるので、これから物質を特定することができる。

本研究では、NICOLET 社製 4700 FT-IR spectrophotometer を用いた。

3.2 物性測定

DSC

試料の熱的性質を調べるために、DSC(differential scanning calorimetry: 示差走査熱量測定)を用いた。DSCは試料と基準物質(リファレンス)の二つの被加熱部、加熱ヒーター部、測温部から構成されている。試料とリファレンスを一定の速度で昇温・降温した際に両者に温度差が生じると、この温度差に比例してサンプルホルダーとリファレンスホルダーに流れる熱量に差が生じる。熱流束型DSCでは、この温度差信号を検出し、熱量速度差 Δq がDSC信号として出力される。試料が加熱・冷却された際に、相転移、融解、分解などの変化を起こすと、変化に相当する温度で発熱・吸熱が起こるため、得られた Δq から試料の熱的な変化を調べることが出来る。

本研究ではSeiko Instruments社製DSC6200を用いた。サンプルパンはAg密閉パンとAl密閉パンを用い、リファレンスには空のパンを用いた。サンプルセルの概略をFig. 3.1に示す。

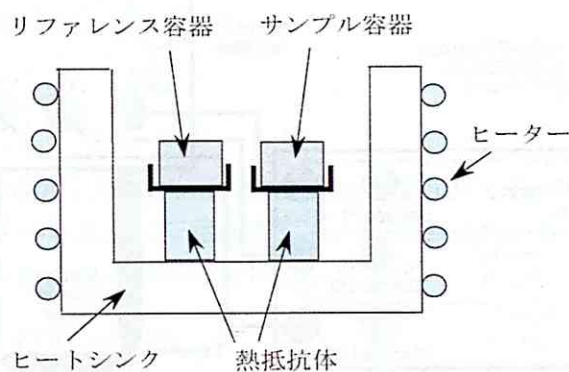


Fig. 3.1: Sensing station of DSC.

TG

試料の酸化、分解挙動や耐熱性を調べるために、TG(熱重量分析)測定を行った。TGは、温度を変化させながら、または一定温度にした状態で生じる試料の重量変化を、試料の温度、または時間に対して、熱天秤により連続的に検出記録する手法である。固体、液体のあらゆる物質が測定対象となり、試料の酸化、還元、分解挙動、耐熱性の評価、付着水や結晶水の定量、灰分量など様々な目的に使用される。

測定はRigaku社に依頼した。

WAXS

生成物の微細な組織構造を調べるためにWAXS(wide angle X-ray scattering: 広角X線散乱)を測定した。

本研究では Rigaku 社製 diffractometer type 4037 を使用し、線源は Cu-K α 、出力は 40 kV、30 mA でイメージングプレート (R-Axis 4) により検出を行った。またカメラ長は 150 mm とし、サンプルは直径 1.5 mm、厚 10 μ m の石英キャピラリーに入れて、METTLER TOLEDO 社製のホットステージ内で測定した。

誘電緩和

誘電緩和は Novocontrol 社製 Alpha High Resolution Dielectric Analyzer / Alpha active cell を用いて測定した。サンプルは直径 13 mm のペレット状にして測定を行った。サンプルの厚みは CNBP-C₃APR は 130 μ m、APR は 180 μ m である。装置の概要を Fig. 3.2 に示す。

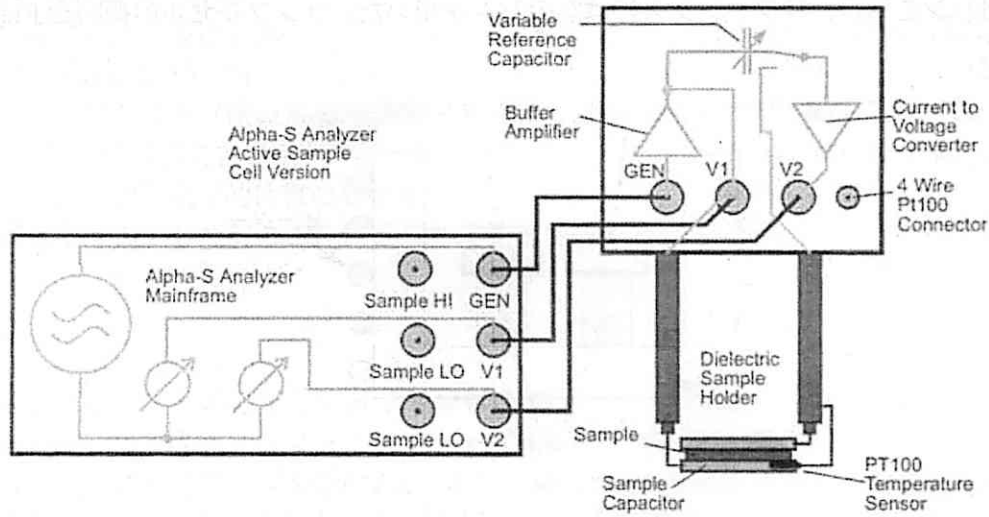


Fig. 3.2: Alpha High Resolution Dielectric Analyzer with active sample cell Alpha S version.

測定原理を簡単に述べる。Au の平行平板間に測定サンプルを挟んだサンプルセルに、振幅 U_0 、周波数 $\omega/2\pi$ の交流電圧をかける。サンプルセルには振幅 I_0 、周波数 $\omega/2\pi$ で、印加電圧とは位相差 ϕ をもつ交流電流が流れる。複素表示を用いると、

$$U(t) = U_0 \sin(\omega t) = \text{Re}(U^* \exp(i\omega t))$$

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \phi) = \text{Re}(I^* \exp(i\omega t))$$

となり、ここで

$$U^* = U' + iU''$$

$$I^* = I' + iI'', \quad I_0 = \sqrt{I'^2 + I''^2}, \quad \tan(\phi) = \frac{I''}{I'}$$

である。線形応答の場合、サンプルの作るキャパシターの測定されるインピーダンスは、

$$Z^* = Z' + iZ'' = \frac{U^*}{I^*} \quad (3.1)$$

となる。このインピーダンスは、サンプルの複素誘電率と、

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \frac{-i}{\omega Z^*(\omega)} \frac{1}{C_0} \quad (3.2)$$

の関係があり複素誘電率が求められる。ここで C_0 はサンプルの作るキャパシターの電気容量である。

偏光顕微鏡

偏光顕微鏡観察は、OLYMPUS 社製 BXP, BX51 を用いた。ホットステージは LINKAM 社製大型サンプル用顕微鏡用冷却・加熱装置 10013 を用い、画像は OLYMPUS 社製顕微鏡デジタルカメラ DP12 により撮影した。

粘弾性測定

粘弾性の温度変化の測定には Seiko Instruments 社製 TMA/SS 6100 を用いた。

弾性率 G は応力と歪みの比として定義される。応力を $\sigma(t)$ 、歪みを $\gamma(t)$ とすると、正弦的に振動する歪み $\gamma(t) = \gamma_0 \exp(i\omega t)$ を印加したとき、

$$\sigma(t) = (G'(\omega) + iG''(\omega))\gamma_0 e^{i\omega t} \quad (3.3)$$

となり、複素数で与えられる弾性率は角周波数 ω に依存する関数となる。ここで G' と G'' をそれぞれ貯蔵弾性率および損失弾性率という。また

$$\tan \delta(\omega) \equiv \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)} \quad (3.4)$$

は損失正接といい、応力に対する位相が歪に対して δ だけ進んでいることを表わしている。