

論文の内容の要旨

ポリマー鎖とシクロデキストリンの包接錯体形成

高橋 祥子

1. 緒言

可動な架橋点をもつネットワーク高分子である環動高分子材料が、架橋点の可動性に起因する特異な物性を示すことが明らかになってきた[1-3]。環動高分子材料は、複数の環状分子に軸高分子が貫通した構造を持つ分子であるポリロタキサンの環状分子同士を架橋することで得られる。環状分子の可動性をコントロールするために、化学種が異なるポリロタキサンの合成が試みられてきたが[4-9]、可動性に影響を与える化学種以外の要因として包接率がある。包接率はポリロタキサンの軸高分子が環状分子にどれだけ覆われているかを示し、包接率が高い場合は環状分子の可動範囲が小さくなり、低い場合は大きくなると予想される。

ポリロタキサンは環状分子 α -シクロデキストリン(α -CD)とポリエチレングリコール(PEG)から合成されるものが広く用いられている(図1)。 α -CDとPEGの包接錯体形成反応を解明、コントロールすることで、包接率を多様化出来ると考えられる。しかし、 α -CDとPEGの包接錯体形成反応では α -CD同士が凝集し、沈殿形成やゲル化が起こるため、詳細な理解は困難であった。

本研究では、基板上にPEGを固定し、包接錯体同士の無限の凝集を防いだ状態で錯形成の速度や構造を観察した。また、この表面系の実験で得られた知見をもとにポリロタキサンの合成を行い、包接率の多様化を試みた。

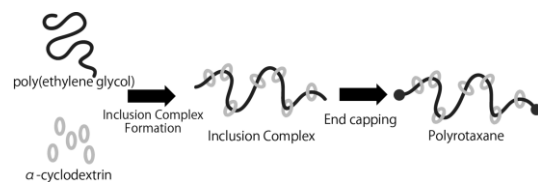


図1：ポリロタキサンの合成法

2. 実験

中性子反射率測定

クォーツ基板上にクロム薄膜と金薄膜を蒸着し、チオール末端を有するPEGを反応させて、PEGブラシを作成した。PEGブラシと重水あるいは α -CD重水溶液の界面の包接による変化を中性子反射率により解析した。実験は茨城県東海村の大強度陽子加速器施設JPARC、物質生命科学実験施設内のBL-16ソフト界面解析装置で行った。

斜入射広角X線散乱(GIWAXS)測定

PEG修飾したシリコン基板を α -CD水溶液に浸漬し、一定時間の経過の後慎重に引き上げ、基板に取り残された溶液はブローで吹き飛ばすことで包接錯体修飾シリコン基板を得た。測定はSPring-8およびPhoton Factoryにて行った。

表面プラズモン共鳴測定

PEGブラシで修飾されたガラス基板を α -CD溶液と接触させ、溶液接触直後からの反射率変化を一定の角度において追跡した。

ポリロタキサン合成

荒木らの方法[10]を参考に、包接錯体形成反応時に末端不活性なPEGを混入してポリロタキサンを合成した。

3. 結果・考察

基板上にグラフトした PEG の包接

包接ができないループ状 PEG ブラシと重水及び α -CD 10% 重水溶液との界面の中性子反射率測定を行った結果、ループ上 PEG では変化が起こらず、PEG と α -CD では、包接以外の物理的吸着は無いことが確認された。

一方、自由な末端を有する 2 つの PEG ブラシを 5% もしくは 10% の α -CD 溶液に接触させる実験を行った結果を図 2(a) に、対応する散乱長密度プロファイルを図 2(b) に示した。モデルフィッティングの結果、5% 溶液中では厚さ 10 nm の α -CD が密に詰まった包接錯体層が形成され、一方で、10% 溶液中では厚さ 25 nm の α -CD がまばらに詰まった包接錯体層が形成されたことがわかった。

錯体層中の α -CD の構造を明らかにするために GIWAXS 測定を行った(図 3)。得ら

れた回折パターンから、5% 溶液中では α -CD が筒形に規則的に配列したものが面直方向に配向しており、10% 溶液中では α -CD が筒の側面方向に並んだ凝集体がランダムな方向を向いて存在しているということがわかった。

中性子反射率測定と GIWAXS 測定の結果から、包接錯体層の構造を模式的に示した(図 4)。5% 溶液中では α -CD が密に配列した折り畳み構造を持つ包接錯体を形成しており、10% 溶液中ではまばらな α -CD 凝集体が物理架橋点のように PEG 鎖を束ねた構造を持つ包接錯体を形成していると考えられる。このように、包接は結晶化と深く関係していることが示唆される。

一方、表面プラズモン共鳴測定で包接錯体形成量の時間変化を追跡した結果、誘導期を有するシグモイド型の時間変化が現れ、核形成と成長の様式をとっていることが明らかになった。この錯形成の時間依存性と包接錯体の結晶構造と合わせて考えると、10% 溶液中では高速に α -CD が導入されて PEG 鎖上の α -CD 濃度が急激に増加し、PEG 鎖上の至る所で核が形成されるため、

不規則な多結晶包接錯体が形成されたと考えられる。一方 5% 溶液中では、PEG 鎖上への α -CD 導入速度が遅いため、核の形成が遅く、核が阻害されずに成長する結果、c 軸が基板に垂直方向に配向した折りたたみ結晶状の錯体となったと考えられる。また、PEG ブラシの分子量依存性の実験を行ったところ、高分子量 PEG に比べて低分子量 PEG では広い濃度域にわたって同じ

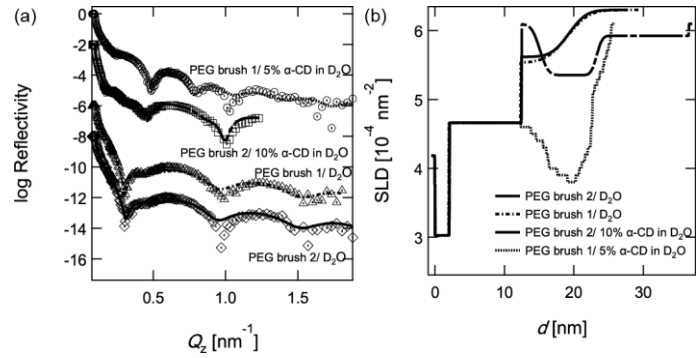


図 2 : PEG brush 1 と重水界面、PEG brush 2 と重水界面、PEG brush 1 と 5% α -CD 重水溶液界面、PEG brush 2 と 10% α -CD 重水溶液界面の中性子反射率測定結果とシミュレーションカーブ(a)と散乱長密度分布(b)。

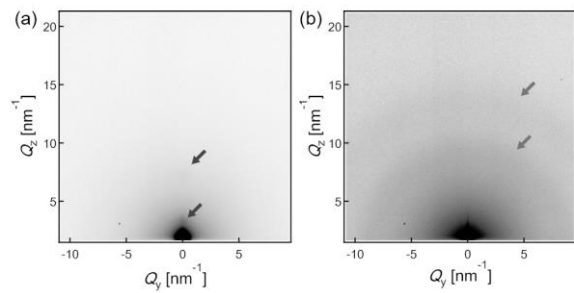


図 3 : 5% α -CD 水溶液中(a)、10% α -CD 水溶液中(b)で形成された包接錯体の GIWAXS 像。

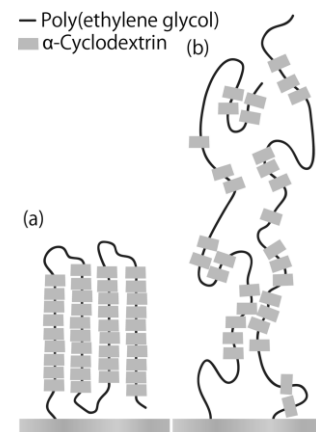


図 4 : 5%(a)と 10%(b)の α -CD 溶液中で形成される包接錯体の模式図。

核形成様式を示し、低分子量 PEG は高分子量 PEG に比較して規則的な錯体を形成しやすいことがわかった。

今回観察された 10 nm という包接錯体層の厚みが、 α -CD と PEG による包接錯体に固有で普遍的な値であるのかを明らかにするために、低密度の PEG ブラシを作成し、形成される包接錯体の構造を観察した(図 5)。ブラシ密度は低分子で希釈しなかった場合 (PEG brush 2) に対して 81%(PEG brush 3) と 44%(PEG brush 4) の密度

であった。これらの低密度 PEG ブラシを α -CD 溶液に接触させた時には、希釈していない PEG ブラシの時と同様に 10 nm の厚みを持つ包接錯体層が観察されたことから、10 nm という包接錯体層の厚みは α -CD と PEG による包接錯体固有の値であるといえる。ここで、10 nm の伸びきり鎖長を持つ PEG の分子量は約 $1,000 \text{ g mol}^{-1}$ であり、分子量 $1,000 \text{ g mol}^{-1}$ の PEG は他の分子量の PEG と比較して非常に高速に α -CD と包接錯体を形成することが明らかになっている [11]。このことから、10 nm は α -CD と PEG の組み合わせの包接錯体に特徴的な厚みと考えられ、PEG は 10 nm 程度で折りたたまれたポリロタキサン結晶を形成しながら包接が進行することが明らかとなった。

高包接率ポリロタキサンの合成

バルク中では PEG は固定されていないことから、包接錯体同士の凝集が起りやすく、平面系の実験のような規則的で高密度な α -CD 凝集体が形成されづらいと考えられる。一方で、PEG ブラシの実験から、核形成が包接錯体形成の重要な支配因子であることが示されている。そこで本研究では、規則的に配列した包接錯体核の形成を促進し、核形成に必要な時間を短縮することで規則的で高密度な包接錯体を促し、高包接率のポリロタキサンを合成できると考えた。平面系での実験から、低分子量 PEG の方が高分子量 PEG よりも規則的な包接錯体が形成されやすいことが示唆されたため、核形成促進のために低分子量の末端不活性 PEG を添加した。

分子量 400 もしくは 35,000 の末端不活性 PEG と、分子量 35,000 の主軸 PEG を等量混合した PEG 溶液を使用して、包接錯体形成反応時間を変えて錯体を合成した(図 6)。分子量 400 の

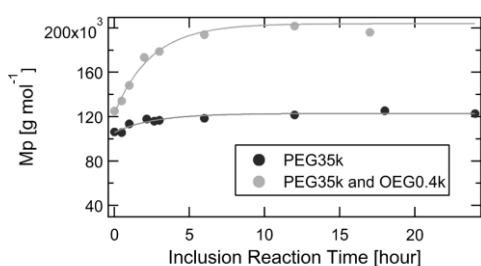


図 6 : 包接錯体形成時に分子量 400 と分子量 35,000 の末端不活性 PEG を添加した場合の、包接錯体形成反応時間に対する合成されたポリロタキサン分子量の依存性。

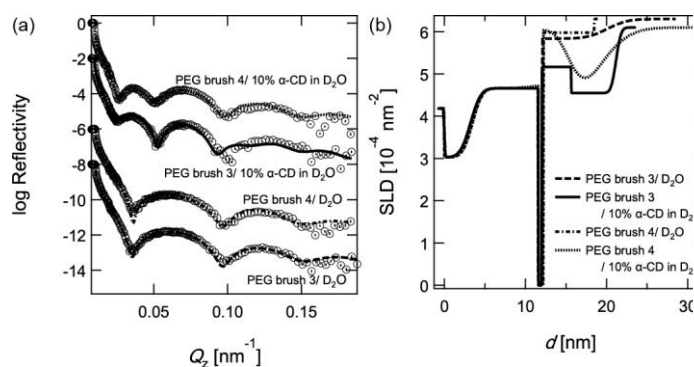


図 5 : PEG brush 3 と重水界面、PEG brush 4 と重水界面、PEG brush 3 と 10% α -CD 重水溶液界面、PEG brush 4 と 10% α -CD 重水溶液界面の中性子反射率測定結果とシミュレーションカーブ(a)と散乱長密度分布(b)。

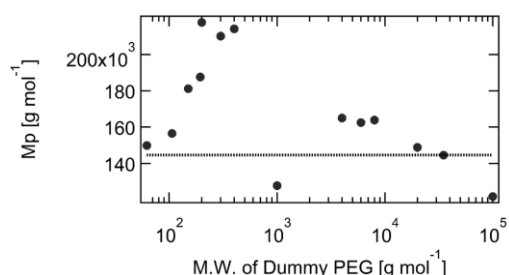


図 7 : 包接錯体形成時に添加した末端不活性 PEG の分子量に対する、合成されたポリロタキサン分子量の依存性。

PEG を加えた系では最終的に包接率 44%相当の分子量を持つポリロタキサンが合成された。これは従来法で得られる包接率 25%に対して有意に大きな値である。反応開始後 1 分間では 2 つの系統で差は小さいものの、その後包接錯体形成反応が長くなるにつれて低分子量 PEG を混合した系のポリロタキサン包接率は上昇していることから、低分子量 PEG 上から高分子量 PEG 上への α -CD の濃縮が示唆された。

高分子量 PEG 上への α -CD 濃縮の仮説を検証するために、末端不活性 PEG の分子量を変えてポリロタキサンを合成した(図 7)。 α -CD と包接錯体を形成しないことが知られている短いオリゴエチレングリコールを除くと、末端不活性 PEG の分子量が低いほどポリロタキサンの包接率が上昇するという結果になり、短い PEG から長い PEG へと α -CD 凝集体が移動し、高包接率錯体が得られたという描像が確からしいといえる。また、末端不活性 PEG 分子量 1,000 の点が大きく傾向から外れているが、分子量 1,000 の PEG は他の分子量の PEG と比較して高速に錯形成を起こして沈殿を形成することが知られている[11]。したがって、この点では、反応開始直後に分子量 1,000 の PEG 上に集積した α -CD が安定化し、35,000 の PEG への移動は起こらなかったため、低い包接率のポリロタキサンの合成につながったものと考えられる。

4. 結論

本研究では、平面上のモデル系を用いた環状分子と線状高分子の包接錯体形成反応の解明と、平面系で得られた知見を利用したバルク中でのポリロタキサン包接率の多様化を行った。平面上の実験からは、包接錯体形成が核形成と成長の様式をとっており、核形成の様式に応じて包接率が変化することが明らかになった。ポリロタキサン包接率の多様化に関しては、異分子量 PEG を包接錯体形成時に混合することによって包接率のコントロールに成功し、特に従来法では得られなかった高包接率のポリロタキサンを得ることが出来た。これらの成果はポリロタキサンや環状高分子材料の構造を多様化し、新たな材料物性をもたらすことにつながると考えられる。

5. 参考文献

- [1] Okumura, Y.; Ito, K. *Adv. Mater.* **2001**, *13* (7), 485–487. [2] Shinohara, Y.; Kayashima, K.; Okumura, Y.; Zhao, C.; Ito, K.; Amemiya, Y. *Macromolecules* **2006**, *39* (21), 7386–7391. [3] Kato, K.; Ito, K. *Soft Matter* **2011**, *7* (19), 8737–8740. [4] Araki, J.; Ito, K. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2006**, *44* (21), 6312–6323. [5] Kato, K.; Komatsu, H.; Ito, K. *Macromolecules* **2010**, *43* (21), 8799–8804. [6] Fujita, H.; Ooya, T.; Yui, N. *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200* (4), 706–713. [7] Takahashi, A.; Katoono, R.; Yui, N. *Macromolecules* **2009**, *42* (22), 8587–8589. [8] Meschke, C.; Buschmann, H.; Schollmeyer, E. *Polymer (Guildf)*. **1999**, *40*, 945–949. [9] Gibson, H. W.; Shen, Y. X. *Macromolecules* **1992**, *25*, 2058–2059. [10] Araki, J.; Zhao, C.; Ito, K. *Macromolecules* **2005**, *38*, 7524–7527. [11] Harada, A and Kamachi, M. *Macromolecules* **1990**, *23*, 2823–2824.

6. 発表状況

投稿論文

- [1] Shoko Takahashi, Kohzo Ito, Norifumi L. Yamada, Hideaki Yokoyama, "Layered structure in inclusion complex of α -cyclodextrin and poly(ethylene glycol) brush": *In preparation*

国際会議 (ポスター3 件)、国内会議 (ポスター6 件、口頭 6 件)