

ポリエチレングリコールブラシに対する混合シクロデキストリンの包接挙動

物質系専攻 47-156030 鈴木 北斗

指導教員：横山 英明（准教授）

指導教員：伊藤 耕三（教授）

キーワード：ポリロタキサン、包接、結晶化、水素結合、ポリマーブラシ

【諸言】 ポリロタキサンはひも状の軸分子が複数の環状分子を貫き、その両末端が封鎖されている構造を持つ超分子である(Figure 1)。ポリロタキサンの環状分子は軸分子上で回転したり、軸分子上を移動したりする環動性を持つため、特異的な物性を示す。ポリロタキサンの物性は、軸分子と環状分子の比、すなわち包接率によって決まるため、材料としての利用を考える際には包接過程を理解することはとても重要である。典型的なポリロタキサンはポリエチレングリコール(PEG)と α -シクロデキストリン(α -CD)から合成されているが、その合成過程で凝集・沈殿してしまうため、その包接過程を研究した例は少ない。そのため包接過程においてCD間の水素結合が重要な働きをしていると言われているが、その影響というのは完全に理解されていない。本研究では、CDの水酸基を修飾して水素結合能を弱めた修飾CDの包接の可能性、および包接のメカニズムを解明するため、金表面に固定化したPEGに未修飾CDや数種類の修飾CDが包接する過程を、中性子反射率測定で経時的に観察し、出来上がった包接錯体は微小角入射広角X線散乱(GI-WAXS)法によって構造解析した。



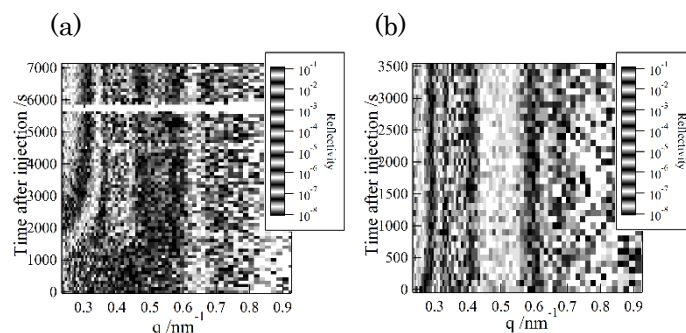
Figure 1 Structure of polyrotaxane

【実験】 α -シクロデキストリン(unCD)、ヒドロキシプロピルシクロデキストリン(HPCD)、ジメチルシクロデキストリン(DMCD)と重水を用い、Table 1に示した各種CD溶液を調製した。金の表面に「金-チオール反応」でPEG5000($M_n=5000$)を固定化し、ポリエチレングリコールブラシを形成した後、各種CD溶液を注入し、CDが包接していく過程を中性子反射率測定によって時分割測定し、その後時間を空けて数回測定した。同様の手順で作った包接錯体を溶液内から取り出し、乾燥させたものをGI-WAXSによって測定した。

Table 1 Preparation ratio of each solution

	unCD [g]	DMCD [g]	HPCD [g]	D2O [ml]
unCD3%	3			97
unCD5%	5			95
unCD7%	7			93
unCD10%	10			90
DMCD5%		5		95
unCD5% + DMCD2.1%	5	2.1		95
unCD5% + DMCD5%	5	5		95
HPCD5%			5	95
HPCD10%			10	90
unCD5% + HPCD2.1%	5		2.1	95
unCD5% + HPCD5%	5		5	95

【結果と考察】 Figure 2にunCD5%とunCD7%の時分割測定の結果を示す。unCD5%ではCD溶液注入後1500 s程度から反射率の変化が見られ、包接が進行していることが示唆される。また、その変化は3000 s程度で終わっている。unCD7%では、CD溶液注入後から変化が見られ、500 s程度には終わっている。これらのことから、CD濃度を高

Figure 2 Time-resolved reflectivities of (a) unCD5% (b) unCD7% q is the wavevector perpendicular to the surface.

くすると、包接速度が飛躍的に速くなることが分かる。この結果は、先行研究である、高橋[1]の結果とも一致する。

Figure 3に、unCD溶液注入後12時間以上経過後に反射率測定をした結果と、フィッティングから求めた包接率を示す。Figure 3(a)の反射率測定生データから、unCD3%ではほとんど包接が進行していないことが分かる。また、unCD5%、7%、10%ではそれぞれ異なった包接錯体構造を持っていることが分かる。また、Figure 3(b)のunCD濃度と包接率の関係をみると、unCD5%の時に包接率が最も高くなっていることが分かる。以上のことから、unCDの濃度が3%の時には濃度が薄すぎて、CDがPEGに包接したとしても、包接錯体が安定化せず、包接錯体が形成されないと考えられる。一方で、unCDの濃度が7%、10%と上がっていくと、濃度が高く包接速度は速くなっていく。結果的に秩序だったきれいな包接錯体は形成されず、不規則な包接錯体が形成されることで、包接率は低くなっていくことが示唆される。

DMCDのみ、HPCDのみの溶液では、包接錯体がほとんど形成されない。具体的には、DMCD5%、HPCD5%、HPCD10%の溶液における包接率はそれぞれ、3.1%、0%、16.1%と計算された。このことは、DMCDやHPCDはPEGの軸上に包接されないのではなく、包接はされるが、安定的な包接錯体を形成できないために脱包接が促されることを示している。すなわち、修飾CDは溶液と軸上にある状態で平衡が成り立っているのである。

Figure 4に unCD5%、unCD5% + DMCD2.1%、unCD5% + DMCD5%の溶液注入後12時間以上経過後に反射率測定をした結果と、フィッティングから求めた包接率を示す。Figure 4(a)の反射率測定生データから、unCD5% + DMCD2.1%、unCD5% + DMCD5%では包接錯体構造がunCD5%とは明らかに異なっていることが分かる。また、unCDとDMCDの総濃度と包接率の関係をみると、unCD5%にDMCDを添加していくと、包接率は低下していることが分かる。もし、DMCDが全くunCDの包接に関与しないのであれば、混合させたときの包接率はunCD5%の時と等しくなるはずである。しかし、実際には包接率は低下しているため、DMCDもPEGの軸上に入りunCDの包接錯体形成を妨げていると考えられる。このとき、二つの可能性がある。一つは、DMCDがPEG上でunCDとともに包接錯体を作り、包接錯体に取り込まれている場合。もう一つは、DMCDはPEG上に包接することはあるが、安定化せずに脱包接し、unCDのみがPEG上で包接錯体を形成している場合である。DMCDの添加により包接錯体の状態がunCDのみの場合と明らかに異なっていること、包接率が低下していることから、前者が正しいと考えられる。

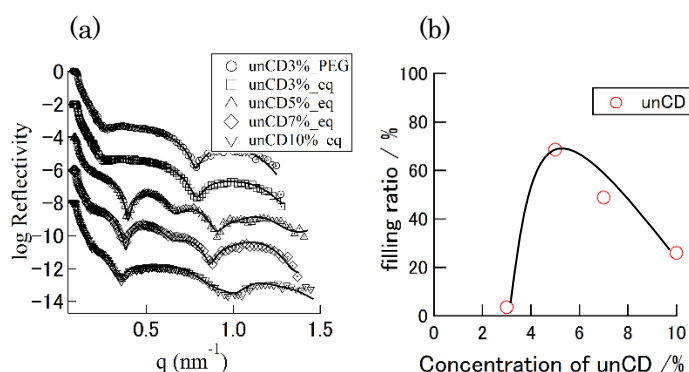


Figure 3 (a) Reflectivities of unCD3% PEG brush, unCD3%, 5%, 7% and 10% inclusion complexes. (b) Relationship between concentration of unCD and filling ratio.

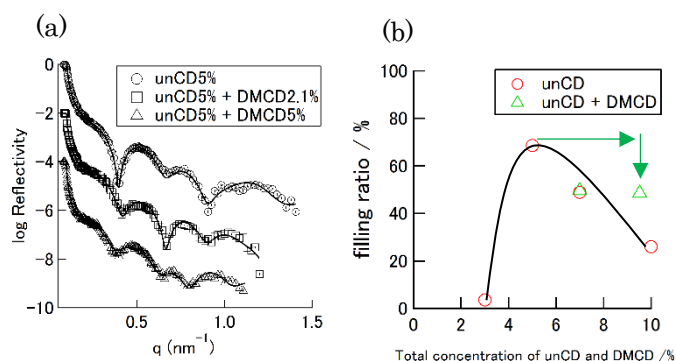


Figure 4 (a) Reflectivities of unCD5%, unCD 5% + DMCD2.1%, and unCD 5% + DMCD5% inclusion complexes. (b) Relationship between total concentration of unCD and DMCD and filling ratio.

Figure 5 に unCD5% と unCD5% + HPCD5% の時分割測定の結果を示す。この結果を見ると、unCD5% + HPCD5% は、unCD5% よりも包接の開始時刻が遅く、すなわち包接錯体の核形成が遅くなっていることが分かる。unCD5% + HPCD5% は、unCD5% よりも CD の総濃度は高くなっているにもかかわらず、包接の開始時刻が遅くなっていることから、HPCD は unCD の包接錯体形成を妨げていると考えられる。

Figure 6 に unCD5%、unCD5% + HPCD2.1%、unCD5% + HPCD5% の溶液注入後 12 時間以上経過後に反射率測定をした結果と、フィッティングから求めた包接率を示す。Figure 6(a) の反射率測定生データから、unCD5% + HPCD2.1%、unCD5% + HPCD5% では包接錯体構造が unCD5% とほぼ等しいことが分かる。また、unCD と HPCD の総濃度と包接率の関係を見ると、unCD5% に HPCD を添加していくと、包接率は上昇していることが分かる。もし、HPCD が全く unCD の包接に関与しないのであれば、混合させたときの包接率は unCD5% の時と等しくなるはずだが、実際には包接率は上昇している。また、Figure 7 に unCD5%、unCD5% + HPCD5% の GI-WAXS 測定の結果を示す。Figure 7 内の $q_z = 0 \text{ nm}^{-1}$ 、 $q_z = 8 \text{ nm}^{-1}$ におけるスポットは包接錯体の秩序だった周期構造に由来している。unCD5% と unCD5% + HPCD5% の画像を見比べると、unCD5% + HPCD5% の方が包接錯体構造を示すスポットが強く出ているため、より秩序だった包接錯体構造をとっていることが分かる。以上のことを踏まえると、HPCD は unCD とともに PEG の軸上には入るが、unCD とともに安定な結晶構造は作れず、脱包接が促されていると考えられる。したがって、unCD のみが PEG 上で包接錯体を形成するのだが、包接速度は HPCD に阻害されているため遅くなり、そのため結果的により秩序だった、包接率の高い包接錯体が得られたことが示唆される。

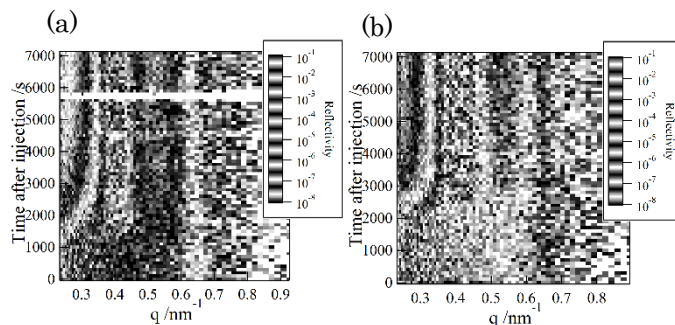


Figure 5 Time-resolved reflectivities of (a) unCD5% and (b) unCD7%.

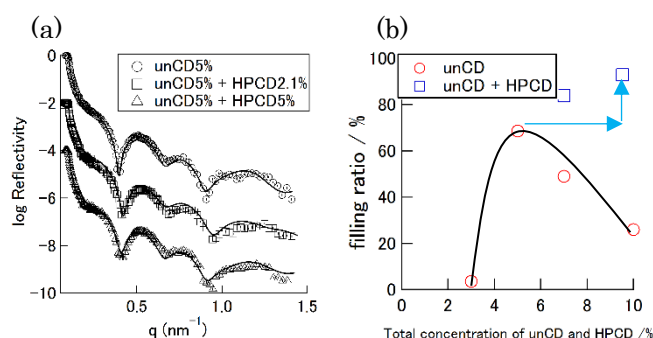


Figure 6 (a) Reflectivities of unCD5%, unCD 5% + HPCD2.1%, and unCD 5% + HPCD5% inclusion complexes. (b) Relationship between total concentration of unCD and HPCD and filling ratio.

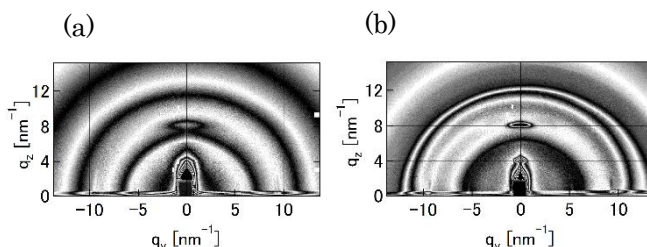


Figure 7 GI-WAXS images of (a) unCD5% and (b) unCD5% + HPCD5%. q_y is the wavevector of in-plane direction while q_z is the wavevector of the direction perpendicular to the plane.

【参考文献】 1. S.Takahashi *et al.*, *Macromolecules*, 49, pp. 6947-6952. (2016).

【学会発表】 1. 鈴木北斗・伊藤耕三・高橋祥子・山田悟史・横山英明, 「ポリエチレングリコールとシクロデキトリンの包接における水素結合の影響」, 第64回高分子討論会(東北大学 川内キャンパス) 他 2 件