

平成29年度  
修士論文

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

平成30年1月

指導教員 伊藤 耕三 教授

横山 英明 准教授

東京大学大学院新領域創成科学研究科

伊藤横山研究室 47-156030 鈴木 北斗

# 目次

<b>1</b>	<b>序論</b>	<b>1</b>
1.1	超分子化学と包接	1
1.2	ポリロタキサン	2
1.3	ポリロタキサンの合成と種類	3
1.4	包接率の定義と包接率制御	5
1.5	ポリマーブラシ	7
1.6	包接錯体構造と包接過程	9
1.7	本研究の目的	13
<b>2</b>	<b>実験方法</b>	<b>14</b>
2.1	試料	14
2.2	中性子反射率測定	15
2.2.1	測定原理	15
2.2.2	試料の調製と準備	24
2.2.3	装置と測定	25
2.2.4	中性子反射率法測定手順	26
2.2.5	データのフィッティングと包接率の計算	27
2.3	微小角入射広角X線散乱法(GI-WAXS)	29
2.3.1	測定原理	29
2.3.2	試料の調製と準備	30
2.3.3	装置と測定	30
<b>3</b>	<b>結果と考察</b>	<b>31</b>
3.1	PEGブラシの面密度の計算とその評価	31
3.2	未修飾CD(unCD)溶液の包接錯体形成	32
3.3	修飾CD(DMCD、HPCD)溶液の包接錯体形成	39
3.4	混合CD溶液の測定結果	41
3.4.1	unCDとDMCDの混合溶液の包接錯体形成	41
3.4.2	unCDとHPCDの混合溶液の包接錯体形成	47
3.5	各種CDの包接能に関する考察	54

4 結論	55
謝辭	57
参考文献	58

# 1 序論

## 1.1 超分子化学と包接

複数の分子が、水素結合や配位結合などの共有結合以外の比較的弱い相互作用によって秩序だって形成した構造体を超分子という。超分子は、個々の分子では実現できない機能や物性を発揮させる点で、発見当初から精力的に研究され、今なお注目され研究され続けている。

超分子化学は、Pedersen[1]によるクラウンエーテル(Figure 1.1)の発見に端を発し、その後複数のエーテル中心を持つ環状エーテルとしてポダンド、コロナンド、クリプタンドなどについて様々な研究がなされてきた。その特徴はそれらが持つ環の中に他の分子を取り込むことであるが、このようにある分子が他の分子を取り込む現象を「包接」といい、その結果得られる錯体を包接錯体と呼ぶ。本研究で取り上げるポリロタキサンと呼ばれる超分子においては、多くの場合シクロデキストリン(Figure 1.2)と呼ばれる、D-グルコースが1,4-グリコシド結合で複数繋がってできた環状分子が用いられている。

現在、超分子化学としては、膜、液晶、結晶、包接など多くの集合体が研究されているが、選択性、分離能、選択合成、人口酵素、応答性、輸送など多岐にわたる物性を持たせることができるのが包接化合物の特徴であり、利点である[2]。

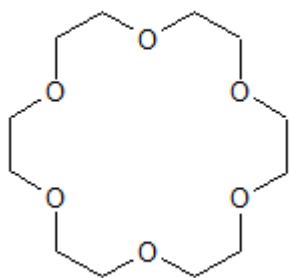


Figure 1.1  
クラウンエーテルの構造

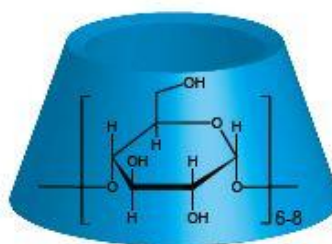


Figure 1.2  
シクロデキストリンの構造

## 1.2 ポリロタキサン

超分子の中でも、幾何学的拘束によって分子集合体を形成しているものをトポロジカル超分子と呼び、カテナン、ロタキサン(Figure 1.3)などが有名である。カテナンは、2つの環状分子が互いに互いの輪の中を貫通し、離れることができない。この構造は、さらにこの輪をつなげていくことで、より大きなトポロジカル超分子を合成することもできる。また、ロタキサンは環状の分子をひも状の軸分子が貫き、その両末端がかさ高い官能基によって封鎖されている構造になっている。そのため、環状分子は軸分子上を自由に移動し回転することができるが、ひもから抜け出すことはできない。ロタキサンでは、環動性と呼ばれるこの運動性により、他の分子ではなしえない新たな物性を実現させることができる。



Figure 1.3 トポロジカル超分子の模式図

(a) カテナン (b) ロタキサン



Figure 1.4 ポリロタキサンの模式図

ロタキサンのうち、環状分子が複数になったものをポリロタキサン(Figure 1.4)と呼ぶ。典型的なポリロタキサンは、軸分子にポリエチレングリコール(PEG)を、環状分子に $\alpha$ -シクロデキストリン( $\alpha$ -CD)を利用したものである。シクロデキストリンは、複数のD-グルコースが1,4-グリコシド結合により連なった環状分子であり、グルコース数が6、7、8個のものをそれぞれ $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -シクロデキストリンと呼ぶ。シクロデキストリン分子の水酸基は全て、環の上下から外側に出ており、そのため、環の内側は疎水性、外側は親水性となっている。この特徴により、シクロデキストリンは極性溶媒中で非極性分子を包接する包接能を有している。 $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -シクロデキストリンは、高さはすべて等しく0.79 nmであるが、内径や外径はTable 1.1に示したように異なっている[3]。本研究でも、軸分子にポリエチレングリコール(PEG)を、環状分子に $\alpha$ -シクロデキストリン( $\alpha$ -CD)を利用したポリロタキサンについて研究している。

Table 1.1 CD の大きさ [3]

	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
分子数	6	7	8
分子量(g/mol)	972	1135	1297
内径(Å)	4.7–5.3	6.0–6.5	7.5–8.3
外径(Å)	14.6±0.4	15.4±0.4	17.5±0.4
高さ(Å)	7.9±0.1	7.9±0.1	7.9±0.1

### 1.3 ポリロタキサンの合成と種類

ポリロタキサンの合成は1960年代後半から試みられていたが、環にひもが入っていく包接の過程は偶然性に頼っていたため、当時は収率が非常に低かった[4]。この問題を解決したのが、ホスト-ゲスト化学を利用した一連の研究である。シクロデキストリン分子の包接能を利用すると、分子間相互作用によって自発的に包接が進むので、高収率でポリロタキサンを作ることが可能になるのである。1990年、原田らは $\alpha$ -CDとPEGを水中で混合することにより $\alpha$ -CDの空孔内にPEGが包接され、両末端が封鎖されていないポリロタキサン（擬ポリロタキサン）が形成されることを報告した[5]。多数のCDの包接が確認されたのはこのときが初めてである。さらに原田らは1992年、PEGの両末端にかさ高い封鎖基を導入し、ポリロタキサンの合成に成功した(Figure 1.5)[6]。

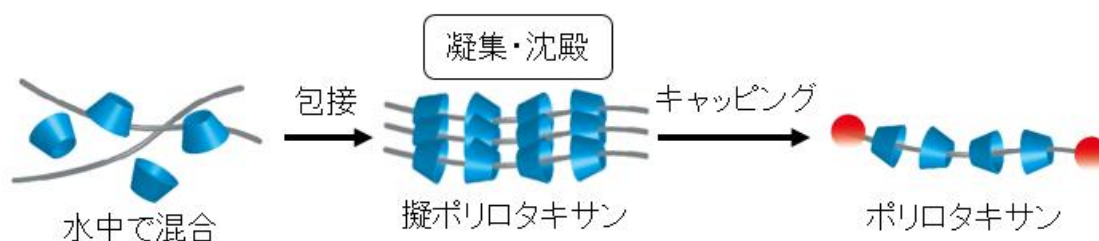


Figure 1.5 ポリロタキサンの合成手順の概説図

$\alpha$ -CDとPEGの包接による包接錯体形成が報告されて以来、異なる軸分子や異なるCDの組み合わせによる包接錯体形成が研究されてきた(Table 1.2)[7]。軸分子が同じでも、CDの $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 体の違いにより錯形成が起こったり起こらなかったりするため、軸分子とCDの間にも選択的な包接が起こっていることが分かる。この選択には、軸分子の断面積とCDの内径の変化により、相互作用が変化することが関係すると言われている。例えばPEGは、高分子鎖が側鎖を持たないため断面積が小さく、孔の内径が小さい $\alpha$ -CDとは包接錯体を形成するが、 $\beta$ -CDとは包接錯体を形成せず[5]、 $\gamma$ -CDとは2本のPEG鎖が $\gamma$ -CD内に包接された錯体を形成するという報告がある[8]。一方で、ポリプロピレングリコール(PPG)は、側鎖があるため断面積が大きい。そのため、孔の内径が小さい $\alpha$ -CDとは包接錯体を形成せず、 $\beta$ -CD、 $\gamma$ -CDとは包接錯体を形成することが報告されている[9]。

Table1.2 包接錯体形成が確認された高分子と CD の組み合わせ [7]

Table 2 Polymers included in CDs

Polymer	CD type	Molecular weight of included polymer	Molar ratio of CD to polymer repeating unit	Ref.
PEG (PEO)	$\alpha$	$<10^4$	1 : 2	66-69
	$\alpha$	$>10^4$	1 : 2	84
	$\beta, \gamma$	Not described	1 : 3 (with $\beta$ -CD)	30
	$\gamma$	$\sim 2300$	1 : 4 (double-stranded inclusion)	60
PPG (PPO)	$\beta$	400-4000	1 : 2	31-34
Polytetrahydrofuran	$\alpha$ (methylated)	$<10^6$ (1400)	1 : 1 to 1 : 1.5 (dimethyl CD), 1 : 2 to 1 : 2.5 (trimethyl CD)	35, 82
Poly- $\epsilon$ -caprolactone	$\alpha$	$\sim 3.0 \times 10^3$	1 : 1	36
	$\alpha$	$4-6.5 \times 10^4$	Assumed as 1 : 1	37, 38
	$\alpha, \gamma$	Star polymer	1 : 1 (with $\alpha$ ), 1 : 2 (with $\gamma$ , double stranded)	39
Poly(L-lactic acid)	$\alpha$	$2.85 \times 10^5$	Assumed as 1 : 2	38
Poly(vinyl alcohol)	$\gamma$	94 000	Not determined	38, 40
Poly(vinyl acetate)	$\gamma$	12 800, $1.67 \times 10^5$	1 : 3	41-43
Polycarbonate	$\gamma$	28 800	1 : 0.66	41-43
PMMA	$\gamma$	15 000	1 : 3	41-43
Polyethylene telephthalate	$\gamma$	$1.80 \times 10^4$	Approximately 3 : 2	44, 45
Polyisobutylene	$\beta, \gamma$	$\sim 10^3$ (with $\beta$ ), $1.0-3.0 \times 10^3$	1 : 3 (with $\gamma$ -CD)	46, 47
Polybutadiene	$\alpha, \beta, \gamma$	$2.0 \times 10^3-3.1 \times 10^4$	1 : 2.2 to 1 : 12.3	48
Polydimethyl siloxane	$\gamma$ ( $\beta$ )	$\sim 160\ 000$ (3200)	2 : 3 (with $\gamma$ -CD)	49, 50
Polylysine	$\alpha$	4090	1 : 1	51
Silk fibroin	$\gamma$	Not described	Not determined	52
Nylon 6	—	Approximately $1.2 \times 10^4$	1 : 1	53
Poly(bola-amphiphiles)	$\alpha$	$2.8 \times 10^3$ and $3.5 \times 10^4$	1 : 1	54
Polyaniline	$\beta$	$6.2 \times 10^4$	Not determined (inclusion ratio is 100%)	55, 56
PEG-PPG-PEG block copolymer	$\alpha$	1100 $\sim$ 13 300	—	57
	$\beta$	10 650	—	58, 59
PEG-PPG-PEG random copolymer	$\alpha$	2500	1 : 2 (with EG unit)	60, 79
PEG-PEI-PEG block copolymer	$\alpha$	4100	Not determined (14.2 CDs)	61, 62
PEG-octanedicarboxylic acid polyester	$\alpha, \beta$ , hydroxy-propylated $\alpha$	14 400 and 11 700	1 : 1 (with octamethylene unit)	63

また、CDの水酸基を修飾したヒドロキシプロピルシクロデキストリンとポリエチレングリコール(PEG)の包接錯体形成についても報告されている[10]。この錯体形成の場合、CDの水酸基が修飾されているため、水に対する溶解性が上昇しており、錯体形成をしたとしても凝集沈殿しない。この中で、Horskyは、粘度測定によって、錯体形成を観察している。結果としては、PEGとヒドロキシプロピル- $\alpha$ -CDでは粘度上昇が見られたが、PEGとヒドロキシプロピル $\beta$ -CDでは粘度上昇が見られなかった。この結果は、PEGと未修飾のCDを水中で混合させたときと同じような変化であるため、Horskyは粘度上昇が錯体形成を示唆していると述べている。

このとき、これらのポリロタキサンは物性も異なり、ポリエチレングリコール(PEG)を軸分子とするポリロタキサンでも、径の異なる環状分子を用いた場合には、電気的応答や力学応答が異なるという報告がある[11]。さらに、ポリロタキサンの $\alpha$ -CDの水酸基を修飾することで、様々な機能を付加させることができる。例えば、 $\alpha$ -CDの水酸基にメチル基を導入すると、低温ではゾル、高温ではゲルとなるような温度応答性を持った物理ゲルになる[12]。また、 $\alpha$ -CDの水酸基にナフタレンを、末端にアントラセンを導入すれば、ナフタレンで受け取った光のエネルギーをアントラセンに運んでいくという集光性を持たせることができる[13]。

実際に、ポリロタキサンは環動ゲル(Figure 1.6)などに応用されている。環動ゲルとは、従来の高分子ゲルである物理ゲルや化学ゲルとは違い、ポリロタキサンの環状分子のみを結合させて得られる、柔らかく、伸長性の高いゲルのことである。現在、DDS(ドラックデリバリーシステム) [14]やソフトコンタクトレンズ、人工関節などに利用される新素材として注目を浴びている。

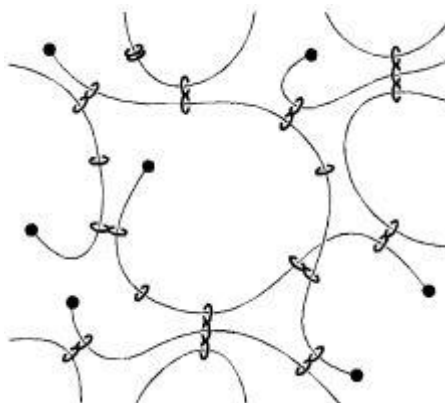


Figure 1.6 環動ゲルの模式図 [14]

## 1.4 包接率の定義と包接率制御

包接率とは、複数の環状分子が軸分子をどの程度覆っているかの指標であり、環状分子が軸分子を完全に覆っている場合を100%と定義している(Figure 1.7)。 $\alpha$ -CDとPEGの包接においては、 $\alpha$ -CD分子の高さ(0.79 nm)と、PEGのモノマー単位の長さ(0.35 nm)の比がおおよそ2:1であるため、1つの $\alpha$ -CD分子中に2つのモノマーが包接される。したがって、多くの場合 $\alpha$ -CDの最密包接時の数はPEGのモノマー数の1/2とされ、その数だけCDが包接したときを包接率100%としている。本研究においても、包接率はこれに倣って表現する。

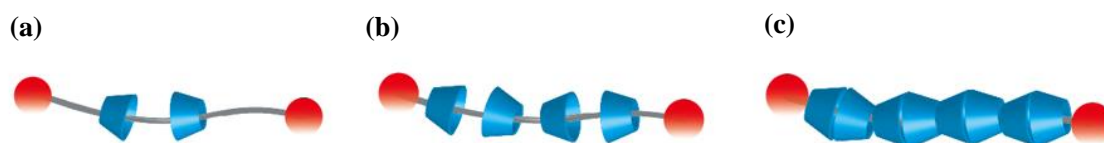


Figure 1.7 ポリロタキサンの包接率の説明図  
(a) 25 % (b) 50 % (c) 100%



水中、室温で包接させたPEGと $\alpha$ -CDによるポリロタキサンの、軸分子の分子量に対する典型的な包接率の関係をTable1.3に示す。軸となるPEGが比較的短い分子量2,000以下の場合には包接率が100%近くなることが知られており、高分子量になるにつれて包接率が低下していくということが知られている。しかし、不思議なことにPEG分子量が10,000を越えたあたりから、包接率はPEGの分子量に関係なく、30%前後となることが報告されている。

**Table1.3** 水中、室温で包接させたときの PEG の分子量と包接率の関係  
**(a) PEG の分子量 1450~20,000 [15]** **(b) PEG の分子量 20,000~280,000 [16]**

(a)		(b)	
PEG 分子量	包接率 [%]	PEG 分子量	包接率 [%]
1,450	100	20,000	30
2,000	80	35,000	26
3,350	52	81,000	26
8,500	37	280,000	27
20,000	31		

包接率は、ポリロタキサンの物性を決める上で、重要なパラメータであり、様々な分子量における様々な包接率を持つポリロタキサンを合成できれば、応用の幅が大きく広がることが考えられる。そこで、様々な包接率のポリロタキサンを得るために多くの研究がなされてきている。

例えば、Schlatterら[17]は、PEGと $\alpha$ -CDの混合比や包接時の温度を変化させることで、様々な包接率を持つポリロタキサンを合成している。また、包接時の末端の官能基のかさ高さを変化させて包接速度を調整することで包接率を制御する方法[18]や、キャッピング時の溶媒を変化させることで脱包接を促し、低包接率のポリロタキサンを合成する方法[19]などが報告されている。しかしこれらの方法では、合成の過程が煩雑になってしまう上に、包接率の低下に伴ってポリロタキサンの収率も低くなってしまいうという問題を抱えており、ポリロタキサンを材料として応用していく上で難点となってしまう。

## 1.5 ポリマーブラシ

固体表面に高分子鎖の一端を固定すると、その面密度に対して様々な形態をとる。面密度が低い時には、高分子鎖は糸まり状の構造(マッシュルーム構造)を形成し、面密度が高い時には、高分子同士が反発し合い櫛のように表面から垂直方向に伸長された構造(ポリマーブラシ)をとる(Figure 1.8)。

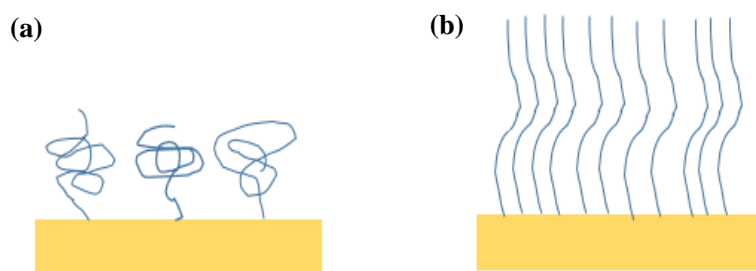


Figure 1.8 (a)マッシュルーム構造 と (b)ポリマーブラシ の模式図

本研究では、金とチオール基の「金-チオール反応」によってgrafting-to法を用いて、分子量5000のPEGを金基板の上に固定化した。この反応において、PEGの分子量が2000程度のPEG2000の場合にはFigure 1.9のようなヘリックス状の形態をとることが知られている[20]。このとき、反応時間を長くしていくと、その形態は(a)→(b)→(c)と変化していく。また、PEG2000の「金-チオール反応」によるポリマーブラシの形成に際して、(c)のように密なパッキングが起り形態変化しなくなるのは、溶液につけてから約2時間後であることが報告されている[20,21]。

しかし、「金-チオール反応」によるPEG5000の吸着については先行研究が報告されていない。類似の例として、PEG750( $M_n=750$ )やPEG5000( $M_n=5000$ )をそれらの末端についたトリメトキシシランとガラス表面のシランカップリング反応によって化学吸着させた報告がある[22]。この例では、PEG750の場合は比較的密なPEGブラシを形成するのに対して、PEG5000の場合は先に吸着したPEGによって後からくるPEGが阻害され、密なPEGブラシは形成されないとされている。また、PEG750のブラシの表面には大きな凸凹が存在するが、PEG5000の場合は比較的滑らかな表面をしていると報告されている(Figure 1.10)。しかし、1本のPEGに対して共有結合が1つである「金-チオール反応」とは異なり、この系の場合1本のPEGに対して共有結合が3つ存在するため、吸着したPEGの運動性が異なるので、単純な比較はできない。本研究では、PEGブラシに対してCDを包接させるので、PEGブラシが高密度すぎると包接を妨げる可能性があるため、より高分子量のPEG5000が望ましいと予想され、選択した。

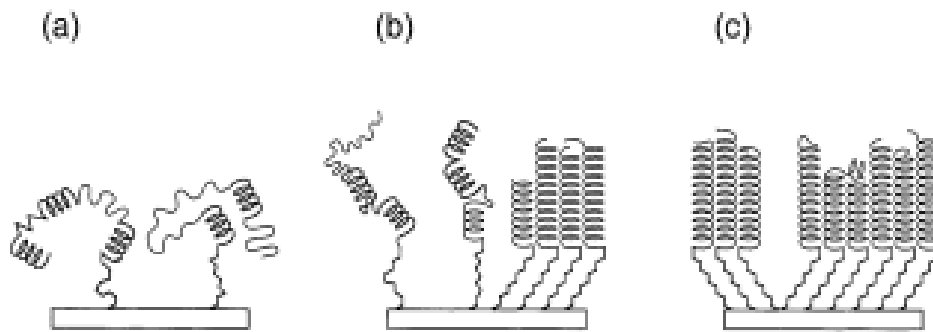


Figure 1.9 ヘリックス状の PEG ブラシの模式図 [20]

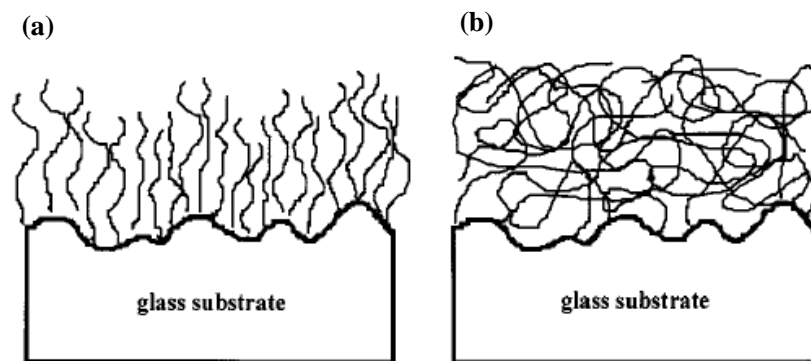


Figure 1.10 ガラス上に吸着した (a) PEG750 (b) PEG5000 の模式図 [22]

## 1.6 包接錯体構造と包接過程

ポリロタキサンの物性は包接率によって大きく左右されるため、包接率の制御を目指して様々な実験がなされてきた。包接率を制御するためには、まず包接過程を理解することが重要である。 $\alpha$ -CDとPEGの包接では、包接過程は以下のように熱力学的に説明される。

包接が起こると系全体の並進エントロピーは減少する。それと同時に糸まり状だったPEG鎖が伸長されコンフォメーションエントロピーも失われる。一方、 $\alpha$ -CDの疎水的な空孔内部が水からPEGに置換されると、分子間相互作用によりエンタルピー的に安定化される。さらに、同一PEG鎖内で隣接する $\alpha$ -CD間には水素結合が形成され、包接は全体として安定化するとされている。これらの結果、エンタルピー的な利得がエントロピー的な損失を上回るため、包接が自発的に進行する。

包接した結果できると考えられているのは、PEG分子の周りにCDが水素結合によって連なっているFigure 1.11のような構造である[23]。このことは、隣り合うCD分子間を化学的に共有結合させてから内部の軸分子を取り除くことにより、管状高分子(分子ナノチューブ)が得られることから確認されている[24]。このとき、CDの円錐台のうち広がっている方をhead、狭まっている方をtailとすると、head-head、tail-tailの並びが支配的ではあるが、全体の約20%がhead-tailの並びであることが報告されている[25]。しかし、head-head、head-tail、tail-tailの比率は、合成の条件などによって変化することが考えられ、実際に軸分子の末端基の種類によって $\alpha$ -CDの包接時の向きを制御したという報告がある[26]。

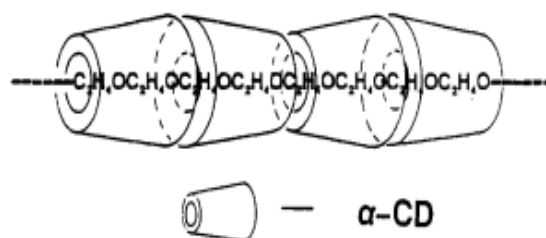


Figure 1.11 CD-PEG ポリロタキサンの構造 [22]

このように、head-head、もしくはtail-tailの並びが支配的になるのには、 $\alpha$ -CDがPEGの軸上に包接した後の隣接する $\alpha$ -CD間における水素結合が重要であると考えられる。M.Ceccato[27]らは、PEG3350を用いて、溶媒と温度を変化させたときの $\alpha$ -CDとPEGの錯体形成速度の研究を行った。具体的には、水素結合力の異なる $D_2O$ 、 $D_2O + H_2O$ 、 $H_2O$ 、尿素の4つの溶液中で、異なる温度での錯体形成速度を、光吸収によって測定した。包接錯体形成後の凝集を捉えるこの実験では、水素結合能力の強い $D_2O$ 、 $D_2O + H_2O$ 、 $H_2O$ 、尿素の順に錯体形成速度が増加し、温度が高いほど錯体形成速度が低下することが明らかになった(Figure 1.12)。

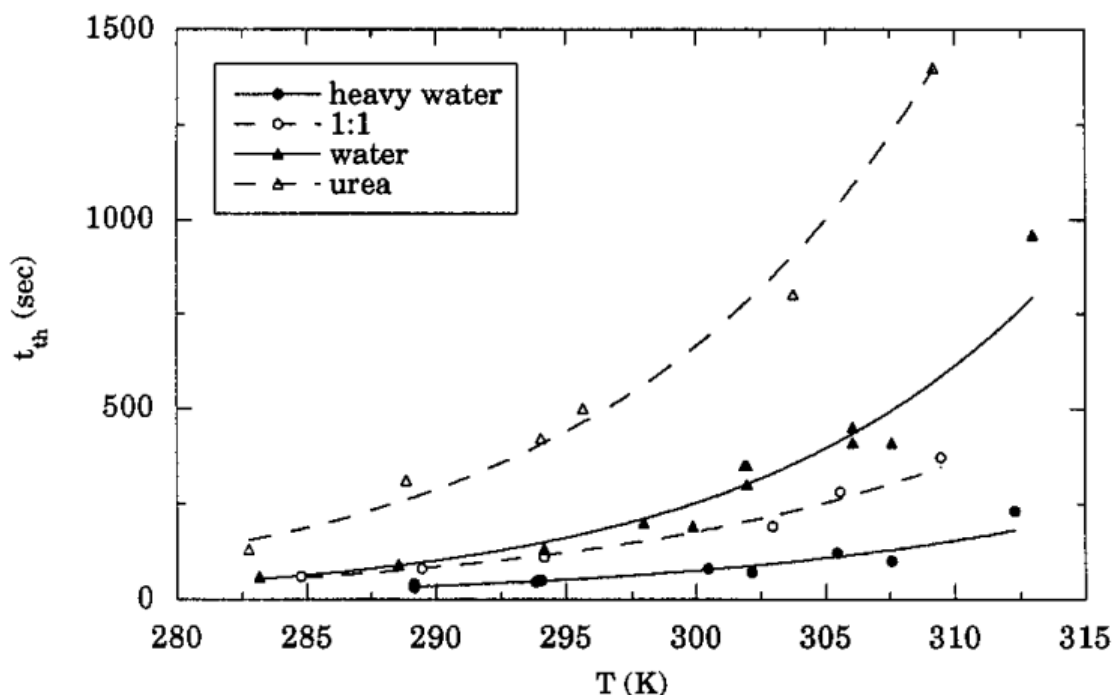


Figure 1.12 錯体形成時の温度と溶媒を変えた場合の錯体形成速度。縦軸の値( $t_{th}$ )はPEG溶液と $\alpha$ -CD溶液を混合してから、混合液の吸光度に変化が見られるまでの時間。[27]

この結果から、M.Ceccatoらは、包接錯体形成に至るまでに存在すると考えられる5つの過程

- (1) PEG 末端と $\alpha$ -CDが溶液中で拡散して出会う
- (2) PEG 末端と $\alpha$ -CD孔の相互作用により包接が起こる
- (3) PEG を包接した $\alpha$ -CDがPEG 上をスライドして次の $\alpha$ -CDが包接する隙間ができる
- (4) PEG を包接していた $\alpha$ -CDが脱包接して溶媒中に戻る
- (5) 包接錯体同士が凝集体を作る

のうち、高温条件または水素結合性の低い溶媒中で起こりやすいと考えられる(1)の過程は、包接錯体形成に対しては支配的ではないと主張している。すなわち、包接の過程で支配的なのは、 $\alpha$ -CDとPEGが出会い、まさにリングが高分子の軸に包接する段階ではなく、その後に $\alpha$ -CDがPEG上をスライドしやすいかや、包接錯体の安定性が支配的であると考えられる。

三次元的な結晶構造としては、Figure 1.11に示した構造が三次元的にパッキングした構造が報告されている[28]。Figure 1.11に示した結晶構造は、三次元的にも並び結晶構造を形成する。このとき、head-head、tail-tailのみ、もしくはhead-tailのみで形成される三次元的な結晶構造については、その回折格子や回折を起こす面が異なることが報告されている(Figure 1.13、Table 1.4)。

**Chart 1. Schematic Representation of the Arrangement of CD Molecules in Two Channel Crystalline Modifications (Forms I and II) with Hexagonal Lattices: (a,c) Top Views; (b,d) Side Views**

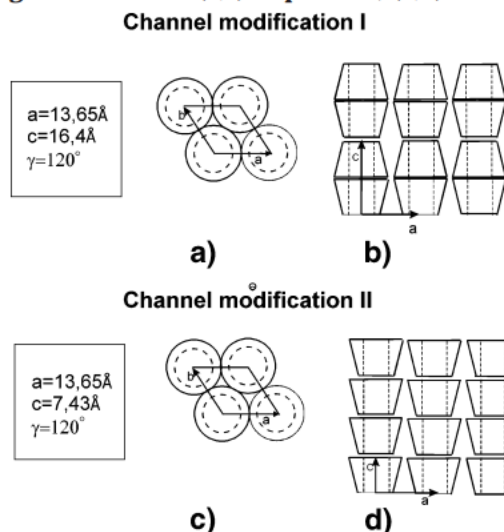


Figure 1.13 head-to-head 型(modification I)、head-to-tail 型(modification II)の包接錯体構造の模式図。 [28]

Table 1.4 head-to-head 型(modification I)、head-to-tail 型(modification II)の包接錯体構造からの回折ピーク位置。 [28]

modification I <sup>a</sup>				modification II <sup>b</sup>			
$2(\theta)_{\text{exp}}$	$d_{\text{exp}}, \text{\AA}$	$hkl$	$d_{\text{calc}}, \text{\AA}$	$2(\theta)_{\text{exp}}$	$d_{\text{exp}}, \text{\AA}$	$hkl$	$d_{\text{calc}}, \text{\AA}$
5.3	16.67	001	16.4	11.89	7.43	001	7.43
10.9	8.11	002	8.2				
9.24	9.57	101	9.59	13.92	6.35	101	6.29
13.92	6.35	111	6.3	25.3	3.52	102	3.54
16.08	5.51	201	5.56	27.96	3.19	112	3.26
16.95	5.23	112	5.19				
18.78	4.725	202	4.79				
25.3	3.52	114	3.51				
27.96	3.19	303	3.19				
7.41	11.93	100	11.82	7.41	11.93	100	11.82
12.8	6.91	110	6.82	12.8	6.91	110	6.83
19.67	4.51	210	4.49	19.67	4.51	210	19.85
22.41	3.96	300	3.94	22.41	3.96	300	3.94
27.26	3.27	310	3.28	27.26	3.27	310	3.28

<sup>a</sup> Calculated by assumption of a hexagonal lattice with unit cell parameters  $a = b = 13.65 \text{ \AA}$  and  $c = 16.4 \text{ \AA}$ . <sup>b</sup> Calculated by assumption of a hexagonal lattice with unit cell parameters  $a = b = 13.65 \text{ \AA}$  and  $c = 7.36 \text{ \AA}$ .

さらに、PEGブラシに対する $\alpha$ -CDの包接の過程については、高橋ら[29]が報告した例がある。高橋らは表面プラズモン共鳴(SPR)測定を用い、未修飾CDの濃度を変えた上でPEGブラシに対する包接錯体形成過程を観察している。この文献によると、包接錯体形成の過程は各形成過程で説明され、すなわち核形成と核成長、最終的には飽和していく過程が観察された(Figure 1.14)。さらに、未修飾CDの濃度が低いほど、各形成時間は長くかかるということが明らかにされた。

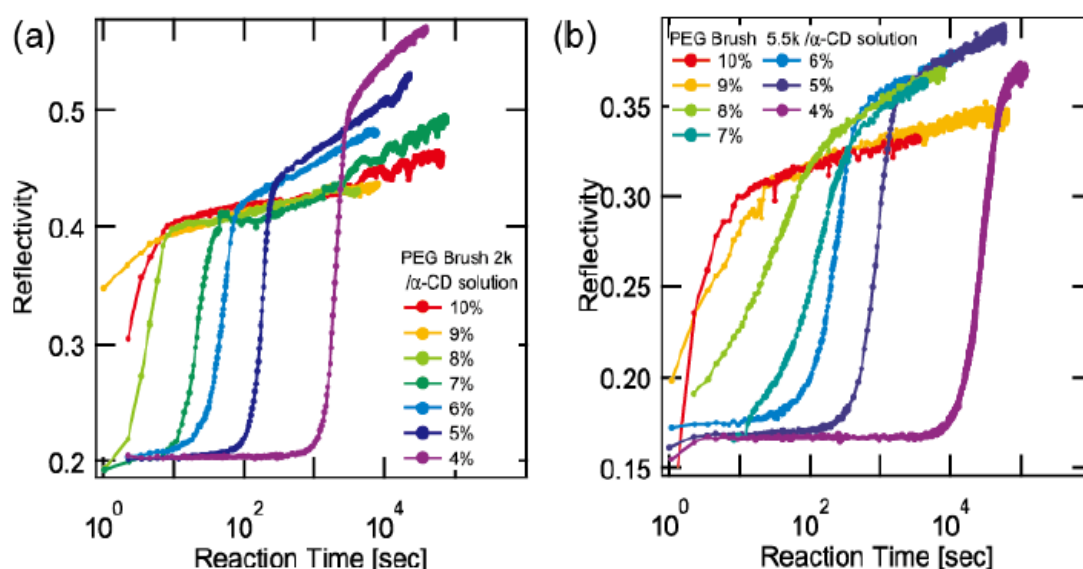


Figure 1.14 未修飾 CD の濃度変化による包接錯体形成速度の違い [29]

さらに高橋ら[30]は包接過程やその錯体構造についても中性子反射率測定を用いた研究の報告をしている。これによると、PEG5000のブラシに対する $\alpha$ -CD5%と $\alpha$ -CD10%の包接の挙動と出来上がる包接錯体が異なることが示されている。具体的には、 $\alpha$ -CD5%の場合は錯体形成が比較的遅く、10 nm程度のきれいな折りたたみの包接錯体構造をとるのに対し、 $\alpha$ -CD10%の場合には包接速度が比較的速く、PEGは折りたたまれず伸びきりに近いランダムな包接錯体構造を取ることが報告されている。高橋らはこの論文で、包接錯体が10 nm程度のきれいな折りたたみの包接錯体構造を取る場合には、まず10 nm程度まで $\alpha$ -CDがPEG上に結晶を作り、その後折れ曲がっていくことで折りたたみ構造をとっていると結論付けた。

## 1.7 本研究の目的

以上見てきたように、PEGと $\alpha$ -CDのポリロタキサンについては、包接錯体についての研究は数多くあるものの、包接過程についての研究は十分になされているとは言い難い。これはポリロタキサンを合成する際、擬ポリロタキサンとなった時点で試料が凝集・沈殿してしまうので、分析が難しいことが原因であった。包接過程についての多くの研究は、沈殿形成や白濁の度合いによって錯体形成を追跡しているが、この方法では包接錯体が一定以上の大きさの凝集体を形成して初めて観測される方法であるため、包接錯体そのものの形成を追跡することはできていない。また一般に、擬ポリロタキサンが沈殿しない溶媒中では、包接錯体が生成しないので包接過程の観察はできない。さらに、水中で擬ポリロタキサンを合成してから他の溶媒で溶解させても、 $\alpha$ -CDがPEGの末端から抜け出てしまう(脱包接)ため定量的な測定ができない。実際の合成においては、キャッピングまで終えて、脱包接が起こらないようにしてから $^1\text{H-NMR}$ 等で測定して包接率を求めており、包接過程や擬ポリロタキサン状態での包接率を測定することは困難であった。

以上を踏まえ、本研究では、基板上に固定化したポリエチレングリコールブラシに対して、未修飾CDおよび修飾CD、ならびにこれらを混合したCD溶液における包接錯体形成の過程を観察し、包接錯体形成のダイナミクスを知ると同時に $\alpha$ -CDの水酸基を修飾した際にどのように包接錯体形成に影響を与えるのかを研究した。この方法では、ポリエチレングリコールブラシを用いることで、包接錯体同士の凝集・沈殿を防ぐことで、純粋な包接錯体形成自体を測定できるという利点がある。具体的には、用意したポリエチレングリコールブラシに対して、未修飾CDおよび修飾CD、ならびにこれらを混合したCD溶液を注入し、包接が進行していく過程を、中性子反射率測定の時分割測定により追跡し、その後数回の反射率測定から包接率を計算した。また、出来上がった包接錯体については微小角入射広角X線散乱(GI-WAXS)法を用い構造解析をした。



## 2 実験方法

### 2.1 試料

基板上に結合させる軸高分子として、分子量 $M_n=5000$ 、Sigma-Aldrich社製のPoly(ethylene glycol) methyl ether thiolを用いた。分子量については、本研究室でGPC測定を行い決定した。

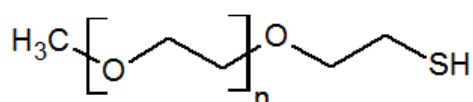


Figure 2.1 Poly(ethylene glycol) methyl ether thiol ( $M_n=5000$ )  
(PEG5000)の構造式

また、包接する各種CDとしては、 $M_n=972$ 、三菱商事株式会社製の $\alpha$ -Cyclodextrin(unCD)、 $M_n=1141.18$ 、和光純薬工業株式会社製の2,6-Di-o-methyl- $\alpha$ -cyclodextrin(DMCD)、 $M_n \sim 1180$ (1グルコース当り0.6モル置換)、Sigma-Aldrich社製の(2-Hydroxypropyl)- $\alpha$ -cyclodextrin(HPCD)を用いた。以下、その構造式を示す。

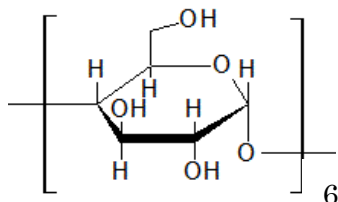


Figure 2.2  $\alpha$ -Cyclodextrin ( $M_n=972$ )  
(unCD)の構造式

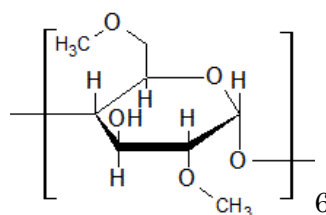


Figure 2.3 2,6-Di-o-methyl- $\alpha$ -cyclodextrin ( $M_n=1141.18$ )  
(DMCD)の構造式

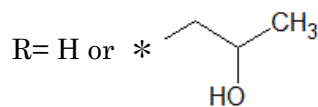
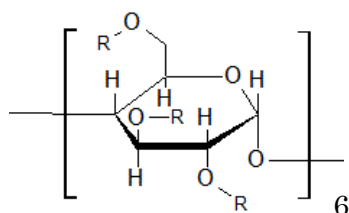


Figure 2.4 (2-Hydroxypropyl)- $\alpha$ -cyclodextrin ( $M_n \sim 1180$ 、1グルコース当り0.6モル置換)  
(HPCD)の構造式

実験に用いた重水は、和光純薬工業株式会社もしくは、Sigma-Aldrich社から購入したものを利用した。

## 2.2 中性子反射率測定法

水晶基板の上にクロムと金を蒸着し、「金-チオール反応」でPEG5000を金表面に固定化し、PEGブラシを形成した後、各種CD溶液を注入した。CD注入後時分割測定を行い、その後時間において、数回中性子反射率測定を行った。

### 2.2.1 測定原理

物質の表面あるいは界面の構造を解析する手段として、エリプソメトリー、X線反射率測定、中性子反射率測定[31]などがある。これらは、すべて物質の表面あるいは界面での反射を利用した測定法である。表面が平滑であれば入射角と同じ角度でプローブを反射するのに対し、表面が粗ければ非鏡面反射が多くなる。したがって、反射率から、表面のラフネスを調べることができる。さらに、深さ方向に層構造がある場合には、その上下の界面での反射波による干渉のため層の厚みに応じた反射強度の振動が観察される。この振動周期から膜厚を解析することが可能である。これらの表面構造解析法は、原理的には類似であるがプローブによって波長（観察空間スケール）やコントラストが異なり、観察する試料によってうまく使い分けることが重要である。

中性子反射率測定法は、プローブに中性子を利用し、Åオーダーの分解能を持つ。測定時間は数分から数時間であり、軽元素に対する感度が高く、同位体によるラベリングが可能であるので、高分子のマイクロ相分離構造、偏析や拡散を観察する手段として優れている。さらに、中性子はX線などに比べて透過率が非常に高いため、本研究のような液体と高分子の界面のような“埋もれた界面[32,33]”を観察する手段として、特に有用である。

#### 鏡面反射

まず、単一で平滑な表面での反射について解説する(Figure 2.5)。

中性子が屈折率 $n_0$ の媒質0から屈折率 $n_1$ の媒質1へ、波数ベクトル $\mathbf{k}_{in}$ 、入射角 $\theta_{in}$ で入射し、透過角 $\theta_1$ で透過し、残りは波数ベクトル $\mathbf{k}_{out}$ で反射するときを考える。

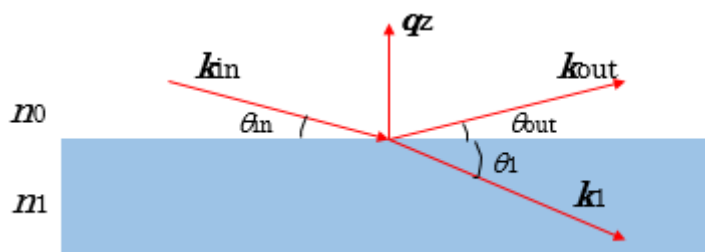


Figure 2.5 鏡面反射

このとき、中性子の波長を $\lambda$ として

$$|\mathbf{k}_{\text{in}}| = |\mathbf{k}_{\text{out}}| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (1.1)$$

が成り立つ。このとき、入射角と反射角は等しいので、

$$\theta_{\text{in}} = \theta_{\text{out}} \quad (1.2)$$

となる。また、試料表面に垂直な方向の中性子の移行運動量 $q_z$ は、

$$\mathbf{q}_z = |\mathbf{k}_{\text{out}} - \mathbf{k}_{\text{in}}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta_0 \quad (1.3)$$

と表せる。ここで、入射角 $\theta_1$ と反射角 $\theta_2$ が等しい、鏡面反射強度(Specular Reflection)を移行運動量 $q_z$ の関数として測定すると、試料の深さ方向の情報が得られる。さらに、入射角 $\theta_1$ と反射角 $\theta_2$ が異なる、微弱な非鏡面反射(Off-Specular Reflection)からは、試料の内面方向の構造情報が得られる。

ここで、媒質0が空気(真空)であると仮定すると、空气中で中性子が持つエネルギー $E$ は、

$$E = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m\lambda^2} \quad (1.4)$$

と表せる。ただし、 $\hbar$ はプランク定数を $2\pi$ で割ったもの、 $m$ は中性子の質量を表す。また、中性子は媒質中でポテンシャル $V$ を受けるが、これはFermiの擬ポテンシャルの積分より、

$$V = \frac{1}{v} \int V(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \frac{2\pi\hbar^2\rho b}{m} \quad (1.5)$$

$$V(\mathbf{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m} b\delta(\mathbf{r}) \quad (1.6)$$

と表せる。このとき、 $b$ は散乱長(後述)、 $\rho$ は数密度、 $\delta(\mathbf{r})$ はデルタ関数である。

中性子の反射は、中性子を平面波と見たときの一次元のシュレディンガー方程式の解として記述される。一次元のシュレディンガー方程式は

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Phi}{dz^2} + (E - V)\Phi = 0 \quad (1.7)$$

と表される。ここで、

$$k_1^2 = \frac{2m(E-V)}{\hbar^2} \quad (1.8)$$

と表すとき、物質の屈折率 $n_1$ は、

$$n_1^2 = \frac{k_1^2}{k_0^2} \quad (1.9)$$

と定義されるので、物質の散乱長密度 $\rho b$ (後述)と波長 $\lambda$ を使って、

$$n_1^2 = 1 - \frac{V}{E} = 1 - \frac{\lambda_n^2 \rho b}{\pi} \quad (1.10)$$

と表せる。ただし、 $\lambda_n$ は波数ベクトルに垂直な成分であり、 $\lambda/\sin\theta$ である。

入射波、反射波、透過波の波動関数を

$$\Phi_j = a_j \exp(ik_j z) \quad (j = \text{"in"}, \text{"out"} \text{ or } 1) \quad (1.11)$$

とおくと、界面における $\Phi$ 及び $\nabla\Phi$ の連続性より、

$$a_1 = a_{\text{in}} + a_{\text{out}} \quad (1.12)$$

$$a_1 \mathbf{k}_1 = a_{\text{in}} \mathbf{k}_{\text{in}} + a_{\text{out}} \mathbf{k}_{\text{out}} \quad (1.13)$$

が導かれる。(1.13)式の界面に対して平行な成分と垂直な成分を考えることにより、

$$a_1 k_1 \cos\theta_1 = a_{\text{in}} k_{\text{in}} \cos\theta_{\text{in}} + a_{\text{out}} k_{\text{out}} \cos\theta_{\text{out}} \quad (1.14)$$

$$-a_1 k_1 \sin\theta_1 = -a_{\text{in}} k_{\text{in}} \sin\theta_{\text{in}} + a_{\text{out}} k_{\text{out}} \sin\theta_{\text{out}} \quad (1.15)$$

という式を得る。(1.14)式に(1.1)式、(1.9)式、(1.12)式を代入すると、以下のSnellの法則が導かれる。

$$n_0 \cos\theta_0 = n_1 \cos\theta_1 \quad (1.16)$$

ここで、媒質0を空気とすると $n_0=1$ より、

$$n_1 = \frac{\cos\theta_0}{\cos\theta_1} \quad (1.17)$$

となる。一般に物質の屈折率は1より小さいので、入射角が臨界角 $\theta_c$ 以下になると全反射が起こる。このとき $\theta_1=0$ となるので、

$$\cos\theta_c = n_1 \quad (1.18)$$

となる。したがって、(1.10)式より

$$\theta_c = \lambda \left( \frac{\rho b}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.19)$$

となる。ここから、全反射臨界 $q_z$ の値は、

$$q_{z,c} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta_c = 4(\pi\rho b)^{\frac{1}{2}} \quad (1.20)$$

と表される。

ここからは、界面での反射率について考える。(1.15)式に(1.9)式、(1.12)式を代入すると、

$$(a_{\text{in}} + a_{\text{out}})n_1 \sin\theta_1 = (a_{\text{in}} - a_{\text{out}})n_0 \sin\theta_0 \quad (1.21)$$

となる。媒質0を空気とすると $n_0=1$ より、理想界面の反射係数 $r_{0,1}$ 及び反射率 $R$ は、

$$r_{0,1} = \frac{a_{\text{out}}}{a_{\text{in}}} = \frac{k_0 - k_1}{k_0 + k_1} \quad (1.22)$$

$$R = r_{0,1}^2 = \left( \frac{k_0 - k_1}{k_0 + k_1} \right)^2 \quad (1.23)$$

と表される。

ここでFigure 2.6に反射率 $R$ を $k_{z0}$ の関数として表す。なお $k_{z0}$ 、 $k_{z1}$ はそれぞれ $\mathbf{k}_0$ 、 $\mathbf{k}_1$ のz成分であり、

$$k_{z0} = \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta_0 = \frac{1}{2} q_{z0} k_{z1} = \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta_1 = \frac{1}{2} q_{z1} \quad (1.24)$$

と表される。これに従い、(1.23)式を書き換えると、

$$R(q) = \left( \frac{q_0 - q_1}{q_0 + q_1} \right)^2 \quad (1.25)$$

となり、反射率 $R$ が反射と透過のそれぞれの散乱ベクトル $q_0$ 、 $q_1$ で表される。さらに $q_{z1}$ は

$$q_{z1} = (q_{z0}^2 - q_c^2)^{\frac{1}{2}} \quad (1.26)$$

と書くことができるので、(1.25)式に代入することで、

$$R(q) = \left[ \frac{q_{z0} - (q_{z0}^2 - q_c^2)^{1/2}}{q_{z0} + (q_{z0}^2 - q_c^2)^{1/2}} \right]^2 \quad (1.27)$$

を得る。ここで、臨界角がとても小さい( $q_{z0} \gg q_c$ )とすれば、

$$R(q) \cong \frac{16\pi^2 \rho^2}{q_{z0}^4} \sim q_{z0}^{-4} \quad (1.28)$$

となる。これより、平滑な界面では、反射率 $R$ は $q$ の-4乗に従い減少することが分かる。まとめると、反射率は反射率 $q_{z,c}$ のプロファイルまでは全反射を示し、それより $q_z$ が大きくなると急激に反射率が低下する。そこで反射率 $R$ に $q^4$ を乗じたものを考えてプロットすると、

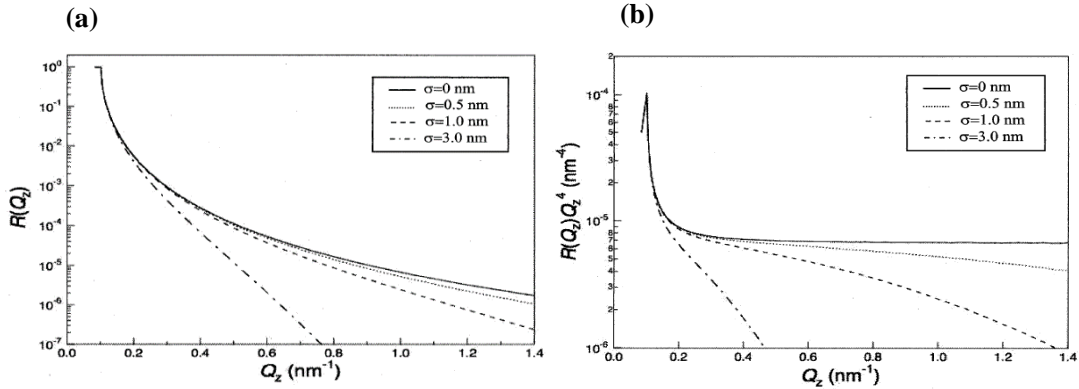


Figure 2.6 反射率プロファイル [31]

(a)  $R(q_z)$  vs  $q_z$ の反射率グラフ (b)  $R(q_z)q_z^4$  vs  $q_z$ の反射率グラフ

そのグラフは臨界角での散乱ベクトル $q_c$ 付近で極大値をとり、その後一定値に漸近する (Figure 2.6(b))。

さらに続いて、界面が完全に平滑ではなく、界面が粗さを有している場合の反射について考える。多重散乱の影響を無視するBorn近似を用いると、反射率は、理想界面におけるフレネル反射率 $R_F$ を用いて、

$$R(q_z) = R_F(q_z) \left| \int \frac{dP(z)}{dz} e^{iq_z z} dz \right| \quad (1.29)$$

と表される。ここで、界面の深さ方向の密度プロファイル $P(z)$ とおくと、界面の粗さは誤差関数

$$P(z) = \text{erf}\left(\frac{z}{\sqrt{2}\sigma}\right) \quad (1.30)$$

で一般的に表される。これを微分したものは、

$$\frac{dP(z)}{dz} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma^2} \exp\left(-\frac{z^2}{2\sigma^2}\right) \quad (1.31)$$

となり、これを(1.29)式に代入することにより、

$$R(q_z) = R_F(q_z) \exp(-q_z^2 \sigma^2) \quad (1.32)$$

を得る。これは、Figure 2.6に示されるように、理想界面( $\sigma=0$  nm)での反射率と比べると、 $\sigma$  値が大きくなるに伴い、high- $q_z$ 側で $q_z$ 依存性が4乗よりも大きくなり、反射率の減衰が早くなることを示している。

## 単層膜の反射

続いて、単層膜での反射について解説する(Figure 2.7)。

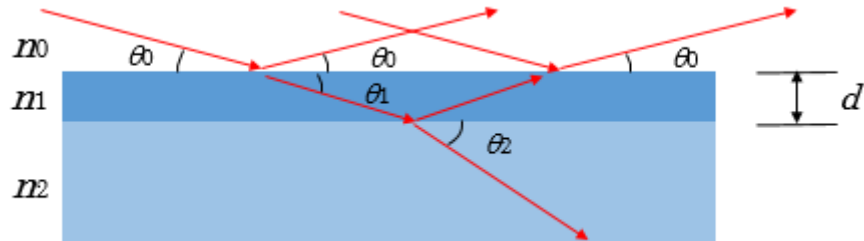


Figure 2.7 単層膜の反射

Figure 2.7は、屈折率 $n_2$ の基板の上の屈折率 $n_1$ 、厚さ $d$ の薄膜を示している。このとき、入射された中性子は、薄膜上面で反射された波と、薄膜を透過した後基板上面で反射された波が薄膜の厚み $d$ に相当する位相差によって干渉する。単層膜表面における反射係数 $r'_{0,1}$ は、Parrattによって、

$$r'_{0,1} = \frac{r_{0,1} + r_{1,2} \exp(2ik_1d)}{1 + r_{0,1}r_{1,2} \exp(2ik_1d)} \quad (1.33)$$

と計算されている[34]。ただし、 $r_{j,j+1}$ は理想界面からのFresnelの反射係数を表す。これより、単層膜での反射率 $R$ は、

$$R = r'_{0,1}{}^2 = \frac{r_{0,1}^2 + r_{1,2}^2 + 2r_{0,1}r_{1,2} \cos(2k_1d)}{1 + r_{0,1}^2 r_{1,2}^2 + 2r_{0,1}r_{1,2} \cos(2k_1d)} \quad (1.34)$$

と計算される。単層膜における反射率プロファイルはFigure 2.8に示すように膜厚に対応した振動を示す。これは、Kiessigフリッジと呼ばれ、この振動の周期 $\Delta q_z$ と膜厚 $d$ には、

$$d = \frac{2\pi}{\Delta q_z} \quad (1.35)$$

の関係がある。また、散乱長密度 $\rho b$ が正の値を有する $d$ -PS (poly(styrene- $d_8$ )) 薄膜の場合はシリコン基板単独の場合の反射率プロファイルに対してフリッジが上側に観測されるのに対し、負の散乱長密度 $\rho b$ を有する $h$ -PE( poly(ethylene- $h_4$ )) 薄膜の場合には逆にフリッジが下側に観測される。



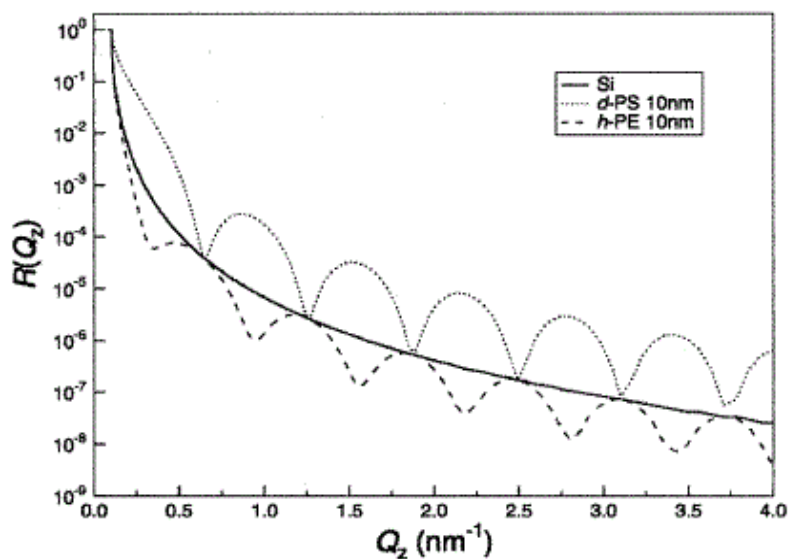


Figure 2.8 単層膜の反射率 [31]

d-PSは poly(styrene-d<sub>8</sub>)、h-PEは poly(ethylene-h<sub>4</sub>) を表す。

### 多層膜の反射

最後に、多層膜の反射について考察する(Figure 2.9)。

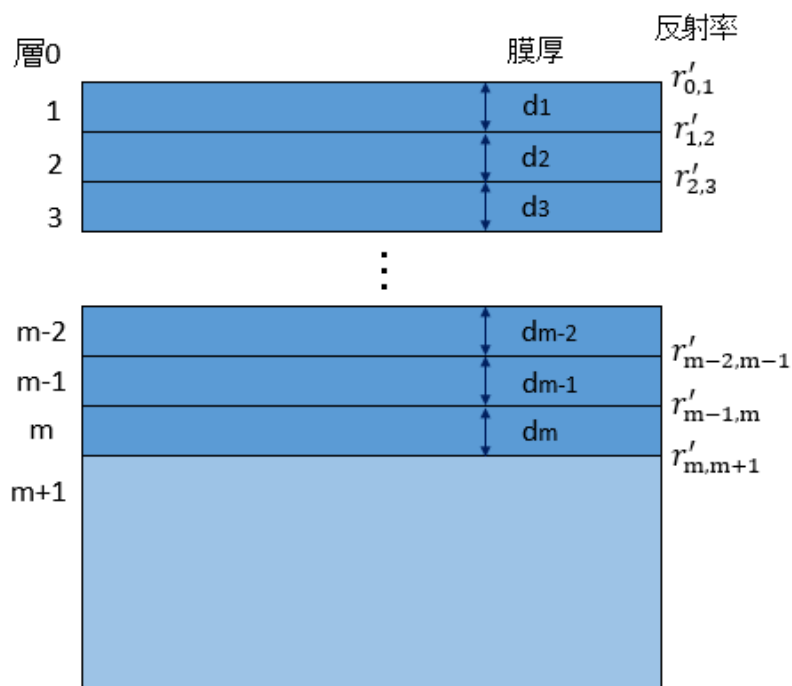


Figure 2.9 多層膜の模式図

任意の界面の反射係数 $r'_{j,j+1}$ は、それより下に存在する界面からの反射を考慮することにより、

$$r'_{j,j+1} = \frac{r_{j,j+1} + r'_{j+1,j+2} \exp(2ik_{j+1}d_{j+1})}{1 + r_{j,j+1}r'_{j+1,j+2} \exp(2ik_{j+1}d_{j+1})} \quad (1.36)$$

と表される。

単層膜のモデルにおいて、(1.4)式、(1.5)式、(1.8)式から、

$$k_1 = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \left( \frac{\hbar^2}{2m\lambda^2} - \frac{2\pi\hbar^2\rho b}{m} \right)} = \sqrt{\frac{1}{\lambda^2} - 4\pi\rho b} \quad (1.37)$$

と計算されるように、任意の膜 $j+1$ について、

$$k_{j+1} = \sqrt{\frac{1}{\lambda^2} - 4\pi\rho_{j+1}b_{j+1}} \quad (1.38)$$

と計算される。ゆえに、(1.36)式において、波長 $\lambda$ が既知であるとしたときに、散乱長密度 $\rho b$ と膜厚 $d$ が与えられていれば、理想界面からのFresnelの反射率 $r_{j,j+1}$ と一つ下にある層の反射率 $r'_{j+1,j+2}$ により新たに $r'_{j,j+1}$ が計算される。したがって、最下層と基板の界面から順に反射係数が計算され、それをういて次の層、次の層と計算していくと最終的に最上層と空気の界面の反射係数 $r'_{0,1}$ まで計算される(Parrattの漸化式)。このとき、実際の反射率 $R$ は、 $r'_{0,1}$ <sup>2</sup>として計算される。つまり、モデルによって各層の散乱長密度 $\rho b$ と厚さ $d$ を決定した多層膜では、そのときの反射率は波長 $\lambda$ の関数として計算することができる。

### **散乱長密度(Scattering Length Density, SLD)**

特定の原子、原子団、分子は、それぞれに固有の散乱能を有しており、これは散乱長という量で評価される。実際に計算として用いるのは、この散乱長をそれらの物質単位が占める体積で割った散乱長密度(SLD)である。

高分子の測定をする場合、モノマーを構成する各原子の散乱長の和 $\Sigma b_i$ 、高分子の密度 $D_m$ 、アボガドロ数 $N_A$ 、モノマーの分子量 $M_m$ として、散乱長密度 $\rho$ は

$$\rho = \frac{\Sigma b_i D_m N_A}{M_m} \quad (1.39)$$

で計算される。このとき用いる主な軽元素の散乱長の値をTable 2.1に示す。

**Table 2.1 軽元素の散乱長の例 [35,36]**

元素	散乱長b [ $\times 10^{-4}\text{nm}^{-2}$ ]
1H	-3.7406
D	6.671
C	6.646
O	5.803
N	9.36
Si	4.1491
F	5.654
Cl	9.654

## 2.2.2 試料の調製と準備

### 2.2.2.1 PEG5000 100 $\mu\text{M}$ 溶液の調製

PEG5000を電子天秤で30 mg量り取り、超純水50 mlに溶解した。このPEG5000溶液を用いて、金基板上にPEGブラシを形成させる。

### 2.2.2.2 各種CD溶液の調製

使用する各種CD類は、購入後、精製などはせず、そのまま使用した。溶媒としては、中性子反射率を測定するため、重水を用いた。調製した試料はTable 2.2に示す通りである。

**Table 2.2 中性子反射率測定試料**

	unCD [g]	DMCD [g]	HPCD [g]	D2O [ml]
unCD3%	3			97
unCD5%	5			95
unCD7%	7			93
unCD10%	10			90
DMCD5%		5		95
DMCD10%	10			90
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

PEG溶液、各種CD溶液ともに、JPARCの施設内で調製し、調製後3日以内に測定に使用した。

### 2.2.2.3 中性子反射率用水晶基板上へのクロム、金の蒸着

中性子反射率用水晶基板としては、厚さ10 mm、直径80 mmの単結晶水晶基板(Figure 2.10)を用いた。水晶基板上へのクロム、金の蒸着は株式会社ケーサイエンス社のKE702-TD002型複合型真空蒸着装置(Figure 2.11)を用い、抵抗加熱によりクロム・金の順に蒸着した。蒸着の速度や膜厚は上方にある水晶発振子の周波数によって検出した。この装置を使い、6枚の水晶基板上にクロムを0.03 nm/secの速度で3 nm、金を0.11 nm/secの速度で10 nm、同条件下で蒸着させた。



Figure 2.10 水晶基板

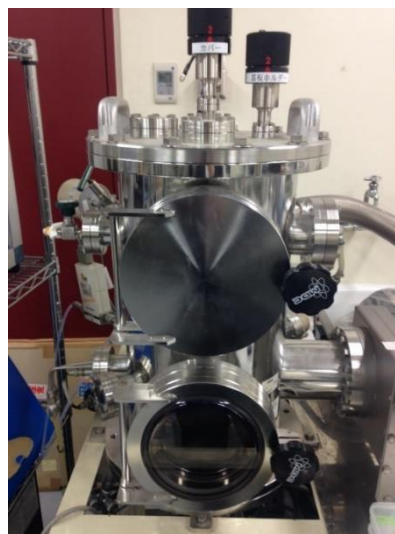


Figure 2.11 蒸着装置

### 2.2.3 装置と測定

中性子反射率計は日本原子力研究開発機構(JAEA)と高エネルギー加速器研究機構(KEK)の共同運営研究施設であるJ-PARCの物質・生命科学実験施設(MLF)内のBL16、ソフト界面解析装置、SOFT Interface Analyzer(SOFIA)を利用した[37,38]。SOFIAでは、25 Hzで中性子源から飛来する中性子の飛行時間と入射角度から散乱ベクトル $q$ を定めている。角度スキャンをする代わりに固定角度で飛行時間の依存性から散乱ベクトル $q$ を定めるため、幅広い $q$ レンジを一度に測定することができる。また、J-PARCの高い出力の中性子源を使用することで、従来の中性子反射率計と比べて飛躍的に測定時間が短くなり、反射率の分オーダーでの時間変化の追従も可能になっている。中性子線源には400 MeVのリニアックと3 GeVのシンクロトロンによって加速した25 Hz、出力100 kW以上の陽子ビームを水銀ターゲットに照射し、核破碎反応によって発生した中性子を超臨界水素モデレータで減速させたものを使用した。SOFIAに導かれた25 Hzのパルス中性子は、この周波数と同期したディスクチョッパーによって低速中性子を除去し、 $T_0$ チョッパーによって高速中性子をふるい落とす後、スリットによって方向を整えられ、試料表面に入射される。本実験では、中性子線は水晶基板

の側面から入射して試料-重水界面で反射し、水晶基板の側面を通り抜けた後、検出器に到達する。時分割測定では、測定角度は $1.20^\circ$ で固定化して一定時間測定した後、 $0.60^\circ$ を測定することで全反射領域の反射率を得て、絶対値の調整に利用した。通常の反射率測定では、測定角度は $0.30^\circ$ 、 $0.75^\circ$ 、 $1.8^\circ$ の3点で固定して行い、それぞれ中性子の波長 $\lambda$ が $2.5 < \lambda < 8.8 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲で反射率の波長依存性を測定した。測定したデータは、あらかじめ測定しておいた水晶基板の透過率で規格化した後、解析した。

## 2.2.4 中性子反射率測定手順

中性子反射率測定は以下の手順で行った(Figure 2.12)。

- ① クロムと金を蒸着した水晶基板のみを重水中で測定した(以下、これを“sub”と呼ぶ)。
- ② 軽水で調製した $100 \mu\text{M}$ のPEG5000溶液で重水を置換し、金基板上に「金-チオール反応」によりPEGブラシを形成した。
- ③ PEG溶液を注入して2時間置いた後、重水で内部を3回洗い、金の表面と反応せずに残ったPEGを洗い流した。その後、重水中で基板上にPEGブラシが形成した状態を測定した(以下、これを“PEG”と呼ぶ)。
- ④ 測定後、重水で調製した各種CD溶液を注入して置換すると同時に時分割測定を開始し、2時間、もしくは1時間測定した。その後、数時間おき、複数回反射率測定を行った(以下、これを“CD1”、“CD2”、...と呼ぶ)。

各試料における、溶液注入から測定終了までの時間は、Table 2.3に示した通りである。

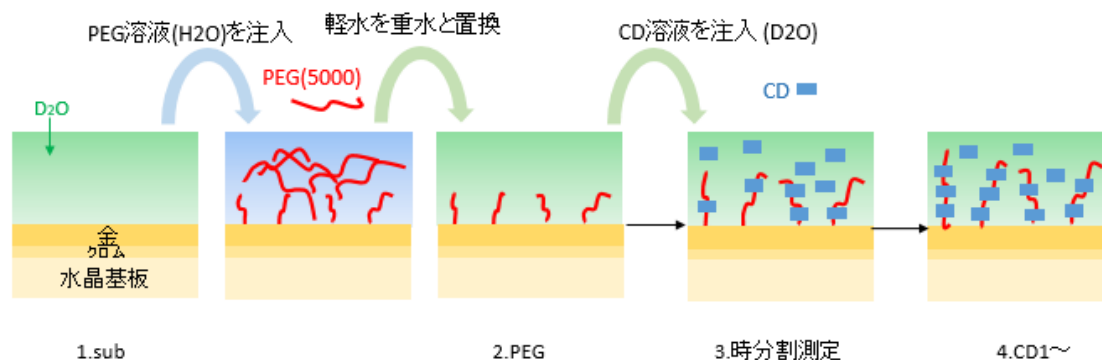


Figure 2.12 中性子反射率測定手順概略図

Table 2.3 溶液注入から測定終了までの時間リスト

	CD1		CD2		CD3	
	時間	分	時間	分	時間	分
unCD3%	0	39	15	21		
unCD5%	2	25	6	35	29	20
unCD7%	1	27	14	9		
unCD10%	6	43	19	0		
DMCD5%	7	8	34	38		
DMCD10%	8	1	20	5		
HPCD5%	2	37	19	23		
HPCD10%	7	19	19	36	40	6
unCD5% +DMCD2.1%	8	1	36	3		
unCD5% +DMCD5%	6	23	34	26		
unCD5% +HPCD2.1%	12	27	35	2		
unCD5% +HPCD5%	12	15	34	49		

解析はフリーのフィッティングソフトであるmotofit[39]によって行った。フィッティングに際しては、水晶基板、クロム、金、重水のSLDをそれぞれ $\rho_{\text{Quartz}}=4.18 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$ 、 $\rho_{\text{Cr}}=3.027 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$ 、 $\rho_{\text{Au}}=4.662 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$ 、 $\rho_{\text{D2O}}=6.37 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$ とした。これらの値は、NISTのWebサイト[34,35]を利用して計算した。また、各種CDのSLDの値については、2.2.1で紹介した方法を用いて計算し、Table 2.4に示した値を用いてフィッティングした。ただし、unCD5% + DMCD2.1%、unCD5% + DMCD5%、unCD5% + HPCD2.1%、unCD5% + HPCD5%のSLDや、それぞれにおける溶液のSLDについては、それぞれの混合比から、重みづけをして計算した値を用いた。

Table 2.4 各種試料の SLD [ $\times 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$ ]

Quartz	Cr	Au	PEG	D2O	unCD	DMCD	HPCD
4.18	3.03	4.66	0.63	6.36	3.77	3.23	3.14

## 2.2.5 データのフィッティングと包接率の計算

### 2.2.5.1 クロム、金基板(“sub”)の中性子反射率のフィッティング

クロム、金基板(“sub”)のフィッティングでは、水晶基板、クロム、金、重水の2層モデルを用いた。クロム、金の厚みの初期値は蒸着させる際に使った3 nm、10 nmを用いた。

### 2.2.5.2 PEGブラシの中性子反射率のフィッティング

上記で得られたクロム、金の厚みは固定した上で、“PEG”や“CD1”、“CD2”のフィッティングを行い、PEG ブラシの面密度や CD の包接量を計算する。フィッティングにより得た SLD プロファイルより、PEG の面密度 $\phi_{\text{area}}$ は以下の式により計算される。

$$\Phi_{\text{area}} = \frac{P}{(SLD_{\text{sol}} - SLD_{\text{PEG}})} \cdot d_{\text{PEG}} \cdot \frac{N_A}{M_{\text{PEG}}}$$

$P$  は SLD プロファイルにおける、ブラシ層の面積である(Figure 2.13(a))。また  $SLD_{\text{sol}}$ 、 $SLD_{\text{PEG}}$ 、 $d_{\text{PEG}}$ 、 $M_{\text{PEG}}$ 、 $N_A$  はそれぞれ、溶液の SLD、PEG の SLD、PEG の密度(1.12 g/cm<sup>3</sup>)、PEG の分子量(5000 g/mol)、アボガドロ定数(6.02 × 10<sup>23</sup>/mol)である。

### 2.2.5.3 各種包接錯体の中性子反射率のフィッティング

包接率は、CD: PEG= 1:2 すなわち PEG ブラシが CD によって完全に覆われた時を 100% と定義されるので、フィッティングにより得た SLD プロファイルより、包接率( $FR$ ) は以下の式により計算される。

$$FR = \frac{\Phi_{\text{CD}}}{\frac{\Phi_{\text{PEG}}}{2}}$$

$$= 2 \cdot \frac{C - P}{(SLD_{\text{sol}} - SLD_{\text{CD}})} \cdot \frac{d_{\text{CD}}}{M_{\text{CD}}} \cdot \frac{(SLD_{\text{sol}} - SLD_{\text{PEG}})}{P} \cdot \frac{M_{\text{PEG}}}{d_{\text{PEG}}}$$

$C$  は SLD プロファイルにおける、包接錯体層の面積である(Figure 2.13(b))。  $SLD_{\text{CD}}$ 、 $d_{\text{CD}}$ 、 $M_{\text{CD}}$  はそれぞれ、CD の SLD、CD の密度、CD の分子量である。

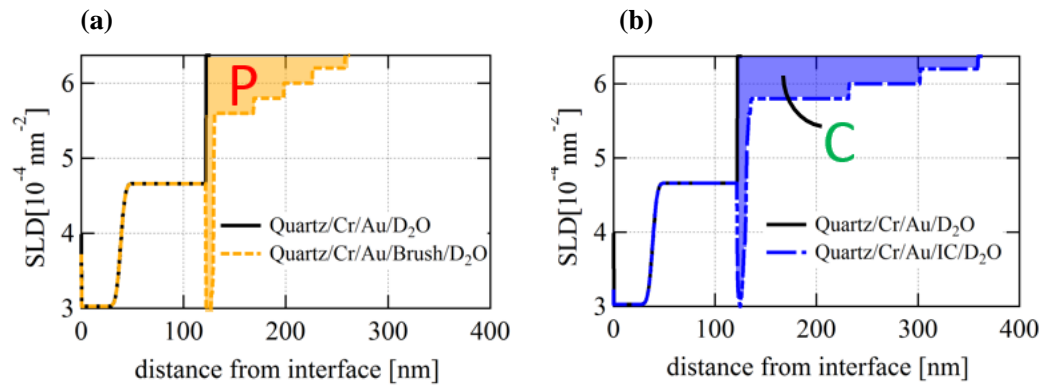


Figure 2.13 (a) PEG ブラシ層の SLD プロファイルの例  
(b) CD による包接錯体層の SLD プロファイルの例

## 2.3 微小角入射広角X線散乱(GI-WAXS)

### 2.3.1 測定原理

X線散乱測定は、試料にX線を入射し、散乱してきたX線を解析することで試料の構造を推定する手法である。X線が試料に入射すると、試料内部の電子がゆすられ、各電子の位置で新たにX線を発生させる。したがって、検出器上で観測されるX線は試料内部の各部分で散乱されたX線の足し合わせになる。ゆえに、検出器上では試料内部の各部分で散乱されたX線の位相の一致度合いにより、強め合いや弱め合いによるX線の強弱が観測される。

Figure 2.14(a)のように、 $\mathbf{r}_1$ と $\mathbf{r}_2$ の位置にある電子に対して波長 $\lambda$ のX線を入射する場合を考える。入射X線の波数ベクトルを $\mathbf{k}_0$ 、散乱X線の波数ベクトルを $\mathbf{k}_1$ とすると、

$$|\mathbf{k}_0| = |\mathbf{k}_1| = \frac{2\pi}{\lambda}$$

の関係がある。一方で、 $\mathbf{r}_1$ と $\mathbf{r}_2$ の位置で散乱されるX線の光路差 $\delta$ は、散乱ベクトル $\mathbf{q} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_0$ を用いて、

$$\delta = \mathbf{k}_0(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) - \mathbf{k}_1(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) = -\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}$$

となる。このとき、散乱波 $F$ は

$$F \propto 1 + \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r})$$

となる。電子が複数存在する場合は、

$$F \propto \sum_j \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}_j)$$

と計算される。さらに一般に、電子密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ を用いる場合は、

$$F \propto \int_V \rho(\mathbf{r}) \cdot \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

となる。また、このとき、 $\mathbf{k}_0$ と $\mathbf{k}_1$ のなす角を $2\theta$ とおくと、

$$\mathbf{q} = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$$

の関係がある。このとき、干渉が強め合う条件は、 $n$ を整数として

$$\mathbf{q}\mathbf{r} = n\pi$$

で表される。したがって、距離相関が大きければ大きいほど、 $\mathbf{q}$ が小さな値、すなわち小さい角度 $\theta$ で散乱が観測されることが分かる。このときの散乱強度は、

$$I = |F|^2$$

で与えられる。さらに、入射角を変化させることで、X線が試料に潜り込む距離を調節することができ、表面近傍の異なる深さからの構造情報を得ることができる。今回は、シリコン基板上に有機薄膜を乗せたものであったので、試料に対して $0.2^\circ$ の一つの角度のみで測定し、構造解析した。



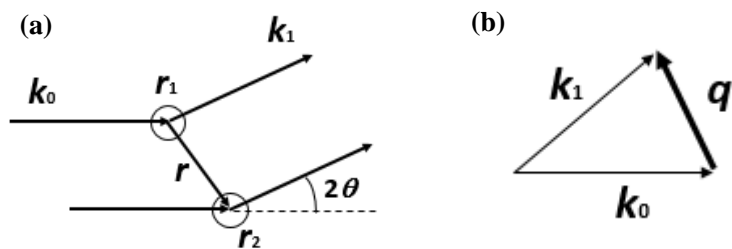


Figure 2.14 (a) 2つの電子による X 線の散乱の模式図 (b) 散乱ベクトルの模式図

### 2.3.2 試料の調製と準備

用いる試料としては、中性子反射率測定と同様である。異なるところは、中性子反射率測定では水晶基板を用いるのに対し、GI-WAXS測定ではシリコン基板を用いている点である。

具体的には、シリコン基板上にクロム・金を蒸着し、基板を用意する。できた基板を PEG5000 の  $10\ \mu\text{M}$  溶液に 2 時間浸漬し、PEG ブラシを形成する。これを各種 CD 溶液に浸漬し、CD の包接を促した。一定時間の経過後、これを溶液から取り出し、表面に残った水滴を窒素または空気によって吹き飛ばして乾燥した。

### 2.3.3 装置と測定

測定は、茨城県つくば市にある高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory BL-6A にて行った (Figure 2.15)。X 線の波長は  $0.15\ \text{nm}$ 、単色 X 線を用いた。カメラ長についてはベヘン酸銀を用いて校正を行った。検出器としては、Dectris 社製 Pilatus3 1M を用いた。



Figure 2.15 BL-6A 測定装置の外観

## 3 結果と考察

### 3.1 PEGブラシの面密度の計算とその評価

PEG ブラシを重水中で測定した反射率測定の結果を、2.2.5.2 で示した方法により計算した、各基板における PEG の面密度は Table 3.1 のように計算された。反射率の形状もほぼ同じであり、面密度もほぼ等しくなったことから (約 0.2~0.3 chains/nm<sup>2</sup>)、ブラシ層の特質はほぼ同等であるといえる。

Table 3.1 反射率データをフィッティングして得られた SLD プロファイルから計算された PEG ブラシの面密度

	Areal density of PEG [/nm <sup>2</sup> ]
unCD3%	0.35
unCD5%	0.33
unCD7%	0.33
unCD10%	0.20
DMCD5%	0.29
unCD5% + DMCD2.1%	0.25
unCD5% + DMCD5%	0.26
HPCD5%	0.49
HPCD10%	0.20
unCD5% + HPCD2.1%	0.33
unCD5% + HPCD5%	0.26

## 3.2 未修飾CD(unCD)溶液の包接錯体形成

まずは、unCD5%溶液における測定結果を示す。Figure 3.1にunCD5%溶液を用いたときの中性子反射率の時分割測定結果を示す。

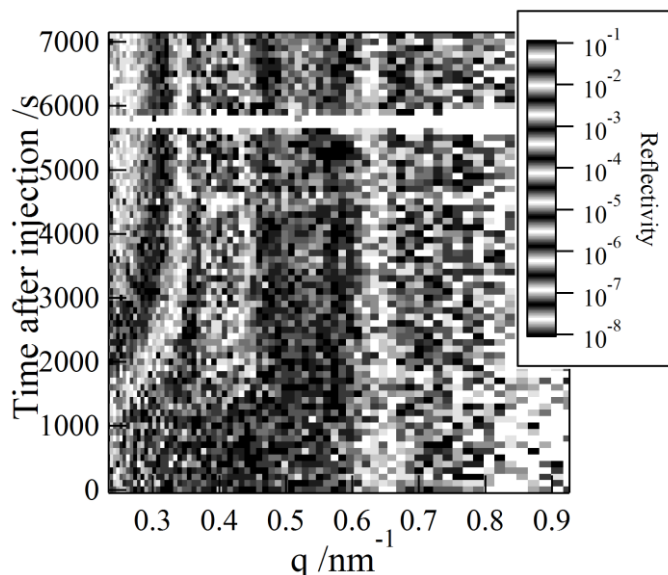
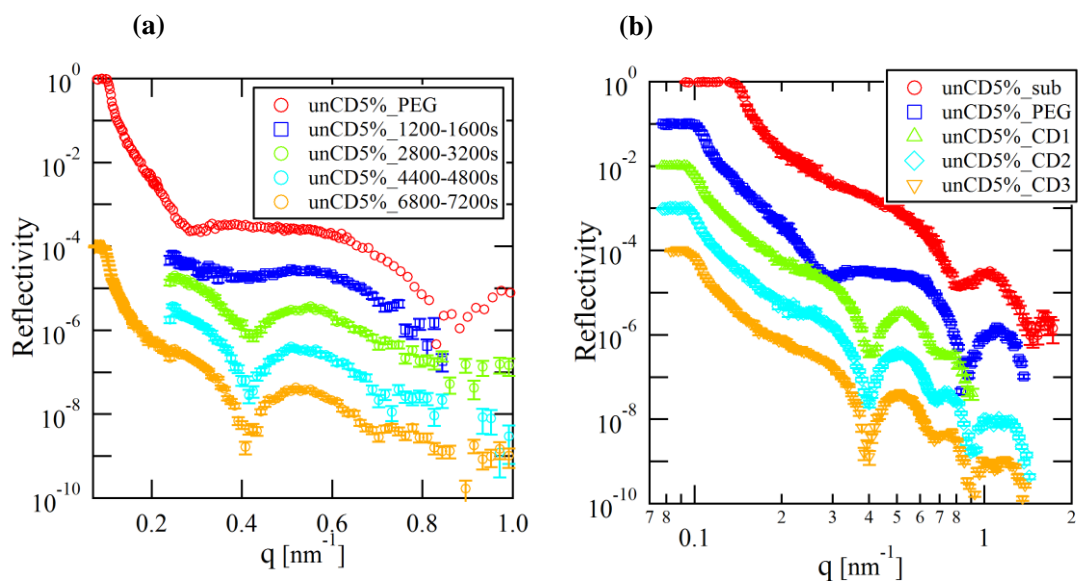


Figure 3.1 unCD5%溶液についての時分割測定した中性子反射率をマッピングした結果。横軸は基板に垂直な方向の反射ベクトル  $q$ 、縦軸は溶液注入からの時間。

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。このことは、unCD5%では、CD溶液注入後1500 s程度までに核の形成がなされ、その後包接が進行していることを示唆している。また、その包接は3000 s程度で完了していることが分かる。

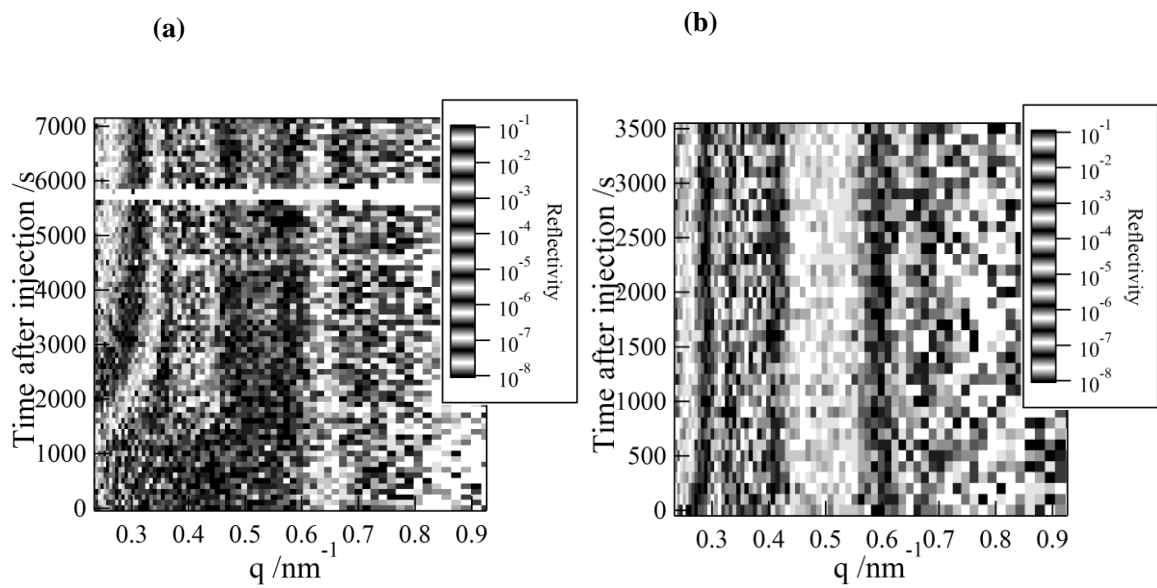
Figure 3.2(a)に時分割測定を400秒ごとに積算し、反射率を求めたものから一部を抜粋した結果を示す。これを見ると、時間が経つにつれて、 $q$ 値が $0.4 \text{ nm}^{-1}$ 程度のところに反射率の落ち込みが増加する様子が観測されている。後に示すフィッティングの結果から、包接量は時間経過に対して次第に増加していることが分かるので、 $q=0.4 \text{ nm}^{-1}$ 付近での落ち込みの程度は疑似的に包接量と考えることができる。

Figure 3.2(b)にunCD5%の基板及びPEGブラシ、CD1(注入後2時間)、CD2(注入後6時間)、CD3(注入後29時間)の反射率測定結果を示す。これをみると、時間経過によって $q = 0.7 \text{ nm}^{-1}$ 付近でも落ち込みが起こっていることが分かる。したがって、時分割測定からは分かりづらかったが3000 s程度で包接の進行が一度遅くなった後に、徐々にその構造が変化しているということが示唆された。これは、先行研究で高橋ら[30]が明らかにした、折りたたみ構造にむけた再配置を行っているからであると考えることができる。



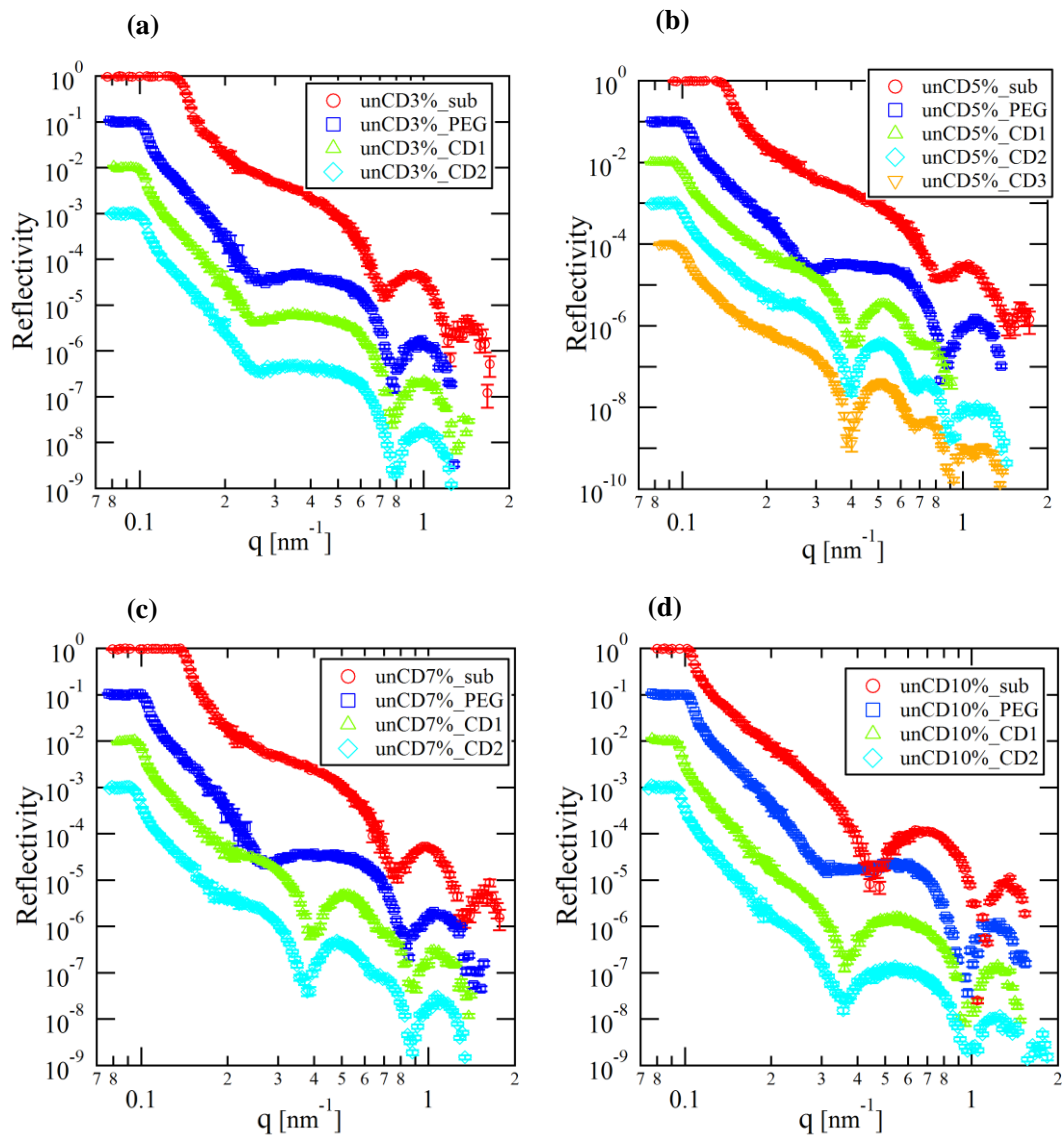
**Figure 3.2 (a) unCD5%時分割測定の反射率測定からの抜粋 (b) unCD5%反射率測定の基板、PEG ブラシ、CD1(注入後 2 時間)、CD2(注入後 6 時間)、CD3(注入後 29 時間)の結果 反射率は縦軸方向に任意にオフセットしてある。**

Figure 3.3にunCD5%とunCD7%を用いたときの中性子反射率の時分割測定結果を並べて示す。先にも述べた通り、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、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。このことから、unCD5%では3000 s以上の時間をかけて包接がゆっくりと進行していくのに対し、unCD7%では核形成がすぐに終わり、すぐに包接が終了していることが分かる。したがって、CD濃度を高くすると、その濃度変化に対する比から考えられるよりもはるかに大きく包接速度は増加するということが明らかになった。この結果は、先行研究である、高橋ら[29]の結果とも一致する。



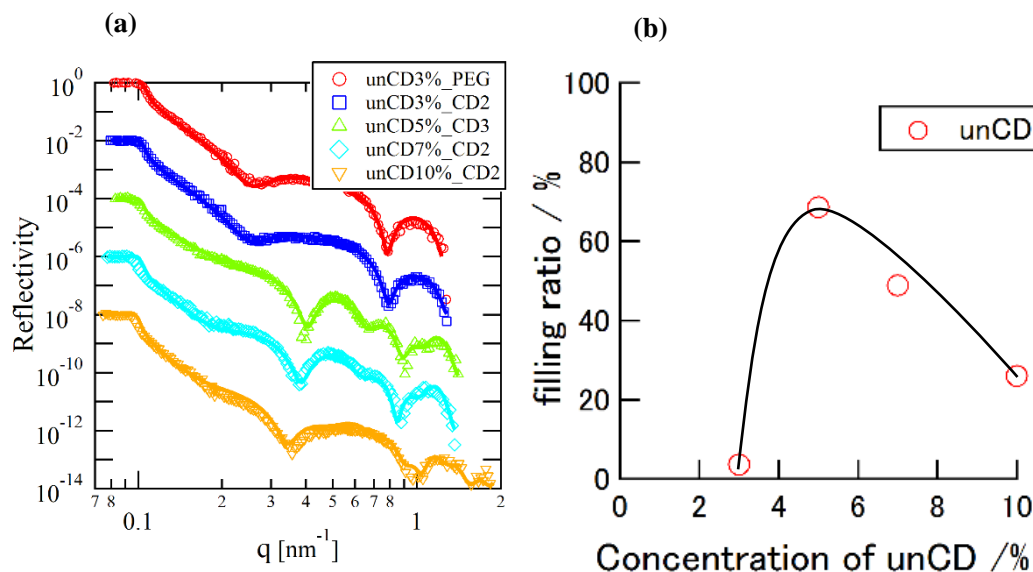
**Figure 3.3** 時分割測定した中性子反射率をマッピングした結果。(a) unCD5%溶液を用いたときの反射率変化。(b) unCD7%溶液を用いたときの反射率変化。横軸は基板に垂直な方向の反射ベクトル  $q$ 、縦軸は溶液注入からの時間。

Figure 3.4にunCD3%の基板及びPEGブラシ、CD1(注入後1時間)、CD2(注入後15時間)、unCD5%の基板及びPEGブラシ、CD1(注入後2時間)、CD2(注入後6時間)、CD3(注入後29時間)、unCD7%の基板及びPEGブラシ、CD1(注入後1時間)、CD2(注入後14時間)、unCD10%の基板及びPEGブラシ、CD1(注入後7時間)、CD2(注入後19時間)、の中性子反射率測定の結果を示す。



**Figure 3.4** (a) unCD3%の基板及び PEG ブラシ、CD1(注入後 1 時間)、CD2(注入後 15 時間)、(b) unCD5%の基板及び PEG ブラシ、CD1(注入後 2 時間)、CD2(注入後 6 時間)、CD3(注入後 29 時間)、(c) unCD7%の基板及び PEG ブラシ、CD1(注入後 1 時間)、CD2(注入後 14 時間)、(d) unCD10%の基板及び PEG ブラシ、CD1(注入後 7 時間)、CD2(注入後 19 時間) における反射率測定結果 反射率は縦軸方向に任意にオフセットしてある。

これらのデータから最終的な包接率の関係を調べるため、unCD溶液注入後12時間以上経過後に測定したCD2またはCD3の反射率測定の結果およびそのフィッティングの結果をまとめて、Figure 3.5(a)に示す。フィッティングの結果より、unCD3%のCD2(注入後15時間)、unCD5%のCD3(注入後29時間)、unCD 7%のCD2(注入後14時間)、unCD 10%のCD2(注入後19時間)では、最終的な包接率はそれぞれ、3.6%、68.6%、48.9%、26.0%と計算された。さらに、この関係を横軸にunCDの濃度、縦軸に包接率をとり、Figure 3.5(b)に示した。

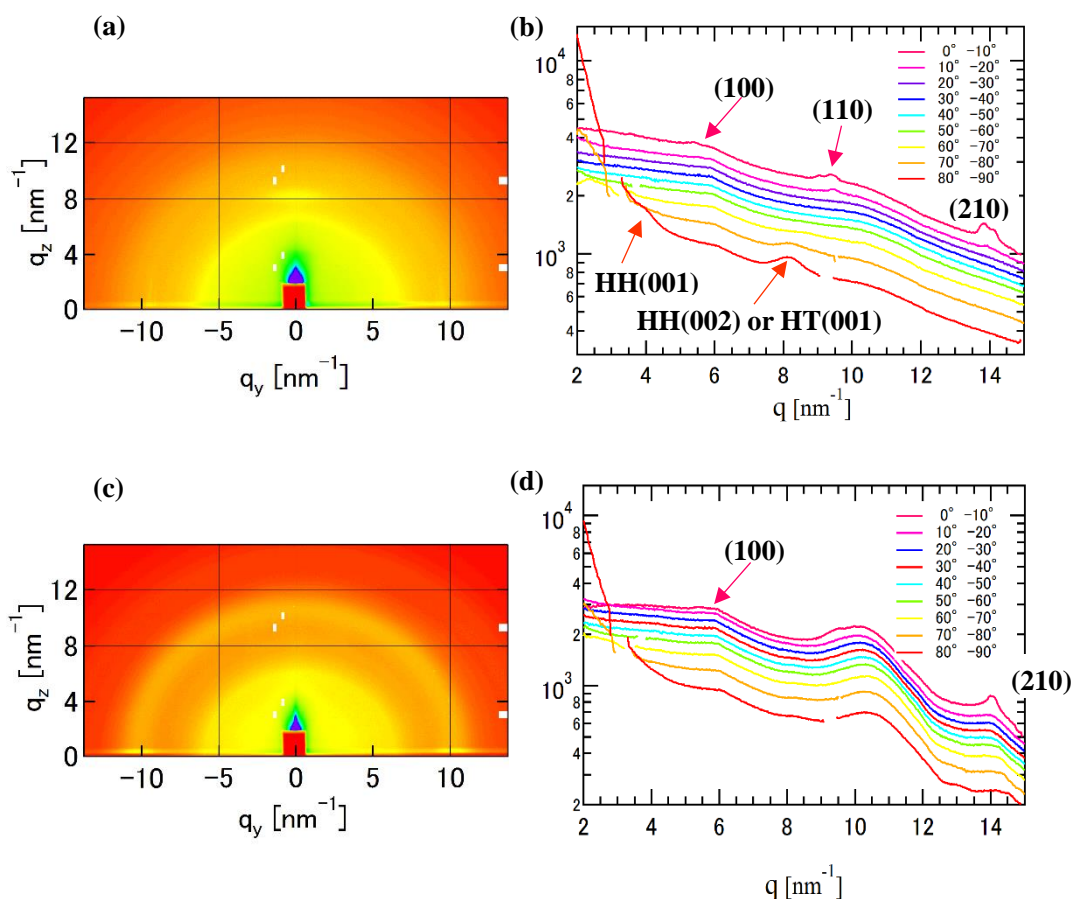


**Figure 3.5 (a)** unCD3%の PEG ブラシと、unCD3%、5%、7%、10%の注入後 12 時間以上経過した後の包接錯体の反射率測定結果とそのフィッティングカーブ 反射率およびフィッティングカーブは縦軸方向に任意にオフセットしてある。 **(b)** (a)のフィッティングから得た、unCD の濃度と包接率の関係。

Figure 3.5(a)の反射率測定生データから、unCD3%では反射率の形状がPEGブラシの場合とほとんど変化していないことから、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、反射率の形状が異なるため、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 3.5(b)を見ると、unCD5%の時に包接率が最も高くなっていることが分かる。



さらに、中性子反射率測定で得られたこれらの包接錯体中で、unCDがどのような結晶を作っているかについて調べるために、GI-WAXS測定を行った結果をFigure 3.6(a),(c)に示す。それぞれの散乱像について、ダイレクトビームを中心として10°ごとの扇型で角度方向に平均をとり、一次元プロットしたプロファイルFigure 3.6(b),(d)に示した。



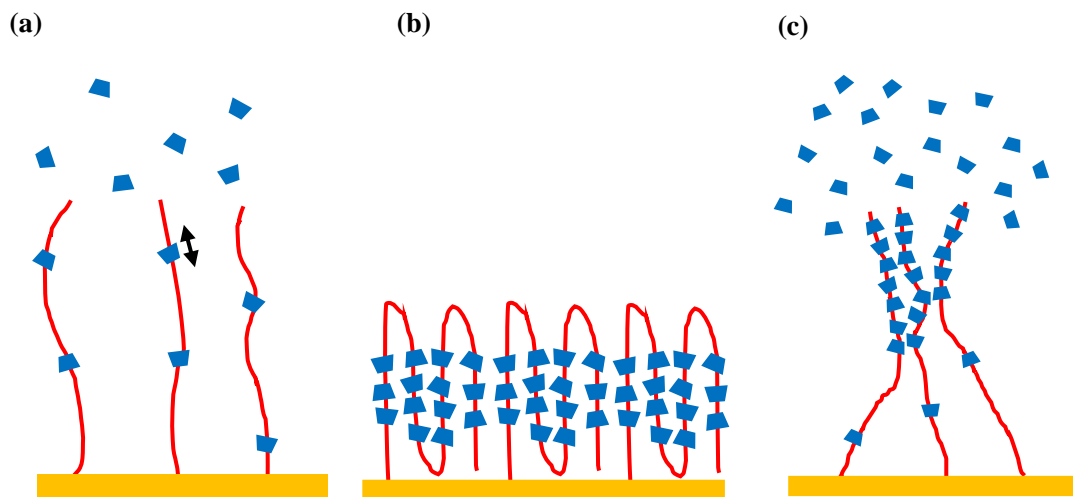
**Figure 3.6** (a) unCD5%溶液、(c) unCD10%溶液 を用いて作成した包接錯体の GI-WAXS 像 (b),(d) (a)と(c)についてそれぞれダイレクトビームを中心として 10° ごとの扇型で角度方向に平均をとり、一次元プロットしたプロファイル (b),(d)については、縦軸方向に任意にオフセットしてある。

Figure 3.6(a)と(c)を見比べてみると、unCD5%の時は、 $q_z$ 方向に2つのスポットが見られた。これは、基板に垂直な方向に対して周期構造が存在することを示している。一方で、unCD10%では $q_z$ 方向に特徴的なスポットは現れず、基板に垂直な方向に対して特徴的な周期構造が存在しないことが分かった。しかし、unCD10%ではその代わりにリング状のパターンが現れた。これは、基板に対して垂直かそうでないかにかかわらず、ランダムな方向について周期構造が存在していることを示している。得られたこれらの周期長を、文献値[28]と比較し、その周期構造がunCDのどの結晶構造に由来するかを同定し、Figure 3.6(b),(d)に示



した。unCD5%の錯体構造からの散乱に現れた $q_z$ 方向に2つのスポットは、それぞれhead-to-head構造のHH(001)と、HH(002)もしくはhead-to-tail構造のHT(001)と一致していることが分かり、基板に対して垂直方向にunCDが積み重なった構造ができていることが分かった。一方で、unCD10%では、基板上では若干の配向は見られるものの、基本的には $q = 10.5 \text{ nm}^{-1}$ あたりにブロードな配向が見られるのみである。この値から周期長を算出すると、0.6 nm程度であり、文献[28]では見られていない値が得られた。この値が何の周期を反映しているかは分からないが、unCD10%では明らかにunCD5%とは異なり、配向のない構造をとっていることが結論付けられる。

以上の結果を総合すると、以下のことが示唆される。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ず、包接率は上がらない。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。このとき、PEGの先端の方で凝集体を形成してしまうため、それ以上unCDをPEGの軸内に取り込めなくなってしまう。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。結果的に、unCDの濃度が5%の時には、包接は進行し、その速度が速すぎるといことがないため、秩序だったきれいな包接錯体が形成される時間が存在し、包接率は高くなった。このことから推測される包接錯体の構造をFigure 3.7に示した。



**Figure 3.7** 実験の考察から推測される(a) unCD3%、(b) unCD5%、(c) unCD7%、unCD10% の包接錯体の構造 unCD3%では包接錯体が形成されない。unCD5%では秩序だった包接錯体が形成される。unCD7%、unCD10%では PEG の先端に unCD による凝集体が形成され、秩序だった包接錯体構造は形成されない。

### 3.3 修飾CD(DMCD、HPCD)溶液の包接錯体形成

Figure 3.8にDMCD5%の基板及びPEGブラシ、CD1(注入後7時間)、CD2(注入後34時間)、DMCD10%の基板及びPEGブラシ、CD1(注入後8時間)、CD2(注入後20時間)、HPCD5%の基板及びPEGブラシ、CD1(注入後2時間)、CD2(注入後19時間)、HPCD10%の基板及びPEGブラシ、CD1(注入後8時間)、CD2(注入後20時間)、CD3(注入後40時間)の中性子反射率測定の結果

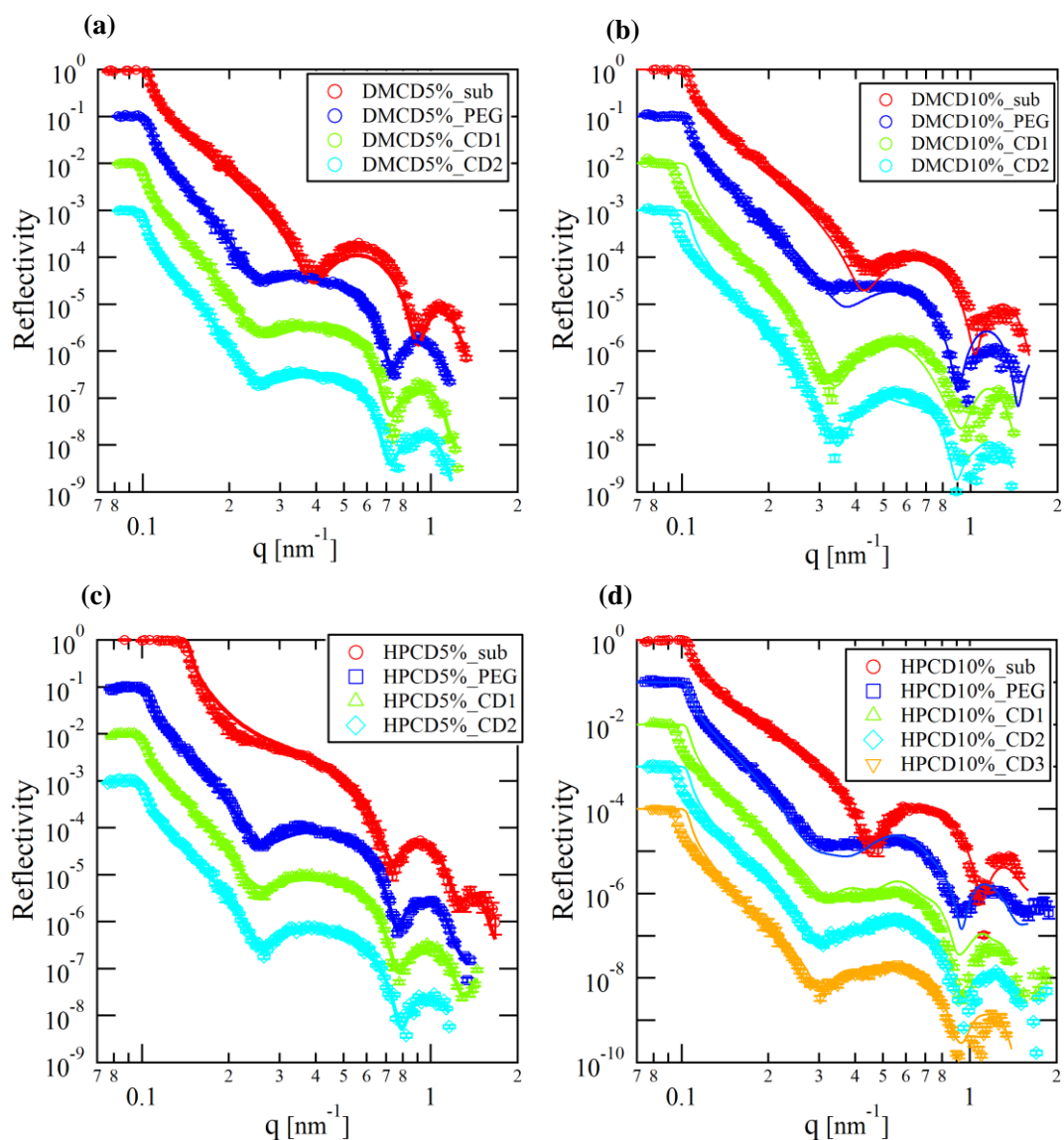


Figure 3.8 (a) DMCD5%の基板及びPEGブラシ、CD1(注入後7時間)、CD2(注入後34時間)、(b) DMCD10%の基板及びPEGブラシ、CD1(注入後8時間)、CD2(注入後20時間)、(c) HPCD5%の基板及びPEGブラシ、CD1(注入後2時間)、CD2(注入後19時間)、(d) HPCD10%の基板及びPEGブラシ、CD1(注入後8時間)、CD2(注入後20時間)、CD3(注入後40時間)における反射率測定結果とそのフィッティングカーブ 反射率とそのフィッティングの結果は縦軸方向に任意にオフセットしてある。

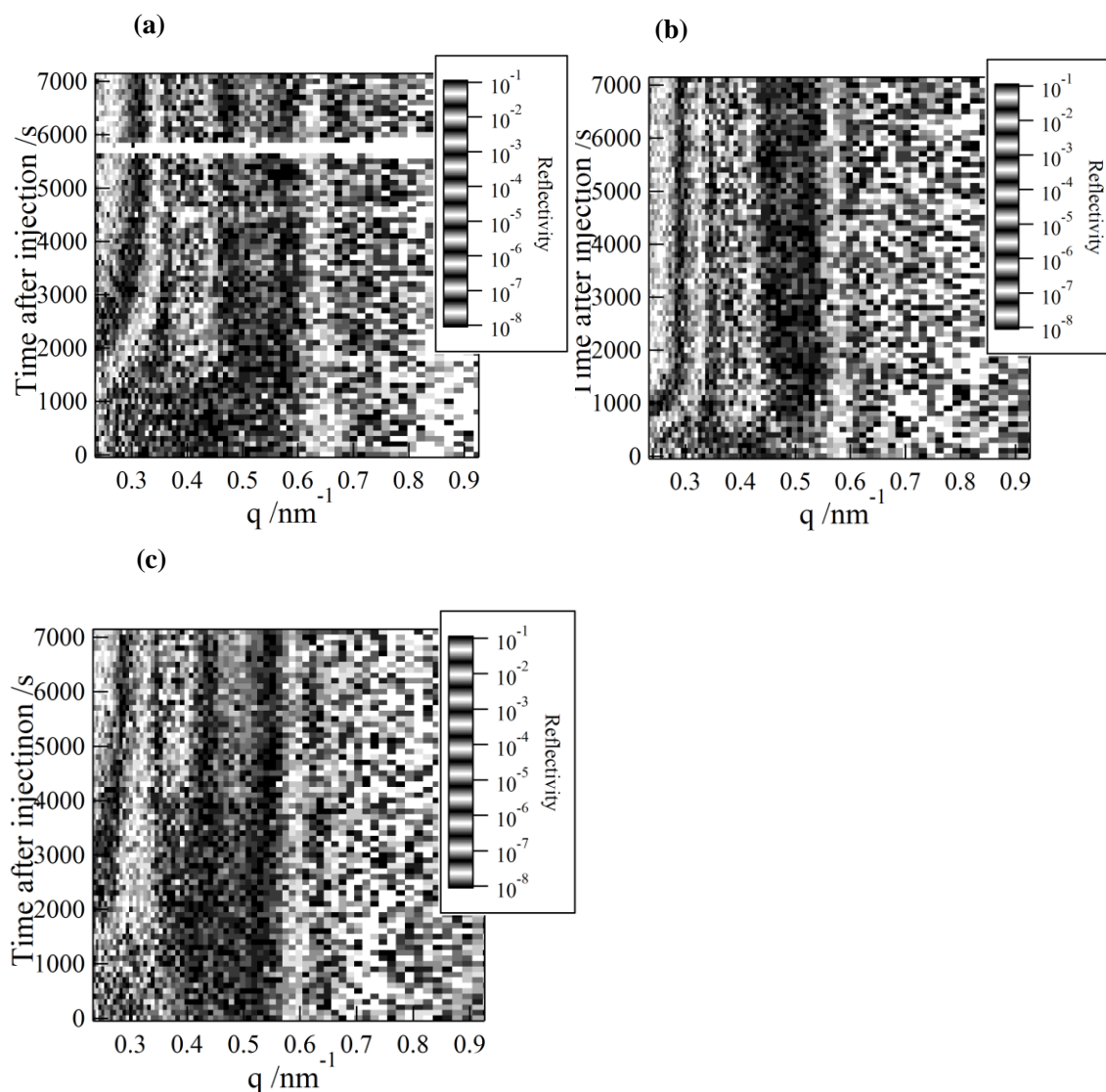
を示す。

Figure 3.8(a)(c)の反射率測定生データを見ると、DMCD5%やHPCD5%では反射率の形状がPEGブラシの場合とほとんど変化していないことから、ほとんど包接が進行していないことが分かる。しかし、Figure 3.8(b)(d)のDMCD10%やHPCD10%見てみると、反射率はPEGブラシの形状から時間をかけて変化している。すなわち、包接が進行していることが示唆される。DMCD10%についてはフィッティングが合わなかったため、包接率を計算することはできなかったものの、その他のDMCD5%、HPCD5%、HPCD10%の溶液については、包接率はそれぞれ、3.1%、0%、16.1%と計算された。このことより、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。HPCD10%における16.1%という比較的高い包接率は、10%という高い濃度がゆえに平衡によりPEGの軸上に留まる確率が高いことから算出されたものであると考える。また、各修飾CD溶液の5%時の包接率を比べることにより、HPCDの包接率は3.1%と若干上がったのに対し、HPCDの包接率は0%と計算されたことから、DMCDよりHPCDの方が包接しづらいことが示唆される。

## 3.4 混合CD溶液の測定結果

### 3.4.1 unCDとDMCDの混合溶液の包接錯体形成

Figure 3.9にunCD5%、unCD5% + DMCD2.1%、unCD5% + DMCD5%の中性子反射率の時分割測定結果を示す。



**Figure 3.9** 時分割測定した中性子反射率をマッピングした結果。(a) unCD5%溶液を用いたときの反射率変化。(b) unCD5% + DMCD2.1%溶液を用いたときの反射率変化。(c) unCD5% + DMCD5%溶液を用いたときの反射率変化。横軸は基板に垂直な方向の反射ベクトル  $q$ 、縦軸は溶液注入からの時間。

時分割測定の結果を見ると、unCD5% + DMCD2.1%では包接の開始時刻(核形成時間)がunCD5%よりも速くなっており、包接の進行も速くなっているように見える。一方で、unCD5% + DMCD5%では、包接の開始時刻(核形成時間)はunCD5%と比べて変化はほぼないが、包接の進行速度はunCD5%と比べて遅くなっているように見える。

このことを、より定量的に示すために、時分割測定の結果から、横軸に時間、縦軸に $q=0.4 \text{ nm}^{-1}$ 付近での最大落ち込み量(疑似的な包接進行度)をとって以下の関数でフィッティングをした(Figure 3.10)。また、このフィッティングにより得た包接開始時刻(核形成時間) $b$ と包接の時定数 $t$ の値をTable 3.2に示した。

$$f(x) = a \left( 1 - \exp \left( -\frac{x - b}{\tau} \right) \right) \quad (3.1)$$

a: 包接進行度

b: 包接開始時刻(核形成時間)

$\tau$ : 包接の時定数

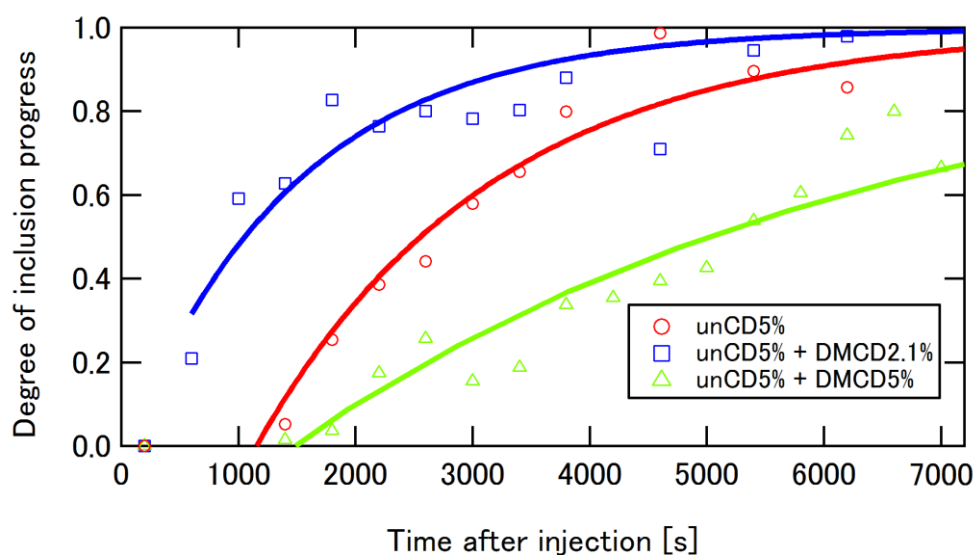


Figure 3.10 unCD5%、unCD5% + DMCD2.1%、unCD5% + DMCD5%における時分割測定から得た包接進行度とそのフィッティングカーブ。

Table 3.2 フィッティングにより得た包接開始時刻(核形成時間) $b$ と包接の時定数 $t$ の値

	包接開始時刻 $b$ [s]	包接の時定数 $t$ [s]
unCD5%	1155	2017
unCD5% + DMCD2.1%	53	1441
unCD5% + DMCD5%	1470	5116

フィッティングの結果より、unCD5% + DMCD2.1%では包接の開始時刻(核形成時間)が速くなっていることが明らかになった。これは、DMCDを2.1%加えたことによるCD濃度の増加が寄与していると思われる。CD濃度が増加することにより、unCD7%のときまでは速くならないまでも、包接の開始時刻(核形成時間)は速くなったことから、DMCDはPEGの軸上に包接され、包接錯体形成に寄与していることが示唆される。このとき、DMCDはunCDの包接錯体に取り込まれていると考えられる。ちなみに、このとき、包接の時定数も低下しており、この仮説を支持している。

一方で、unCD5% + DMCD5%では、包接の開始時刻(核形成時間)はunCD5%と比べて遅くなっていることが明らかになった。さらに注目すべきは、包接の時定数が急激に増加していることである。このことから、unCD5% + DMCD5%ではDMCDの濃度が高いために、DMCDがPEGの軸上に包接する頻度が高く、unCDの包接錯体の形成を妨害していると考えられる。すなわち、PEGの軸上ではDMCDの濃度がある程度よりも高いときには包接錯体は安定化せず、各形成ができずに脱包接が促され、ある程度unCDの濃度が高まった時に核形成がなされ包接錯体形成が始まるのである。核形成後の核成長でも同様に、DMCDの濃度が高い場所では脱包接が促されるために、包接の時定数は大きくなり、すなわち包接の進行速度は遅くなっていると結論付けられる。

以上より、DMCDは濃度が2.1%のように低いときには、unCDとともに包接錯体に取り込まれることで核形成や核成長の進行を促すが、濃度が5%のように高いときには、PEGの軸上に包接することで、濃度が薄い時とは逆にunCDによる核形成や核成長を妨げ、包接の進行を遅らせるということが明らかになった。

Figure 3.11にunCD5%の基板及びPEGブラシ、CD1(注入後2時間)、CD2(注入後6時間)、CD3(注入後29時間)、unCD5% + DMCD2.1%の基板及びPEGブラシ、CD1(注入後8時間)、CD2(注入後36時間)、unCD5% + DMCD5%の基板及びPEGブラシ、CD1(注入後6時間)、CD2(注入後34時間)における反射率測定の結果を示す。

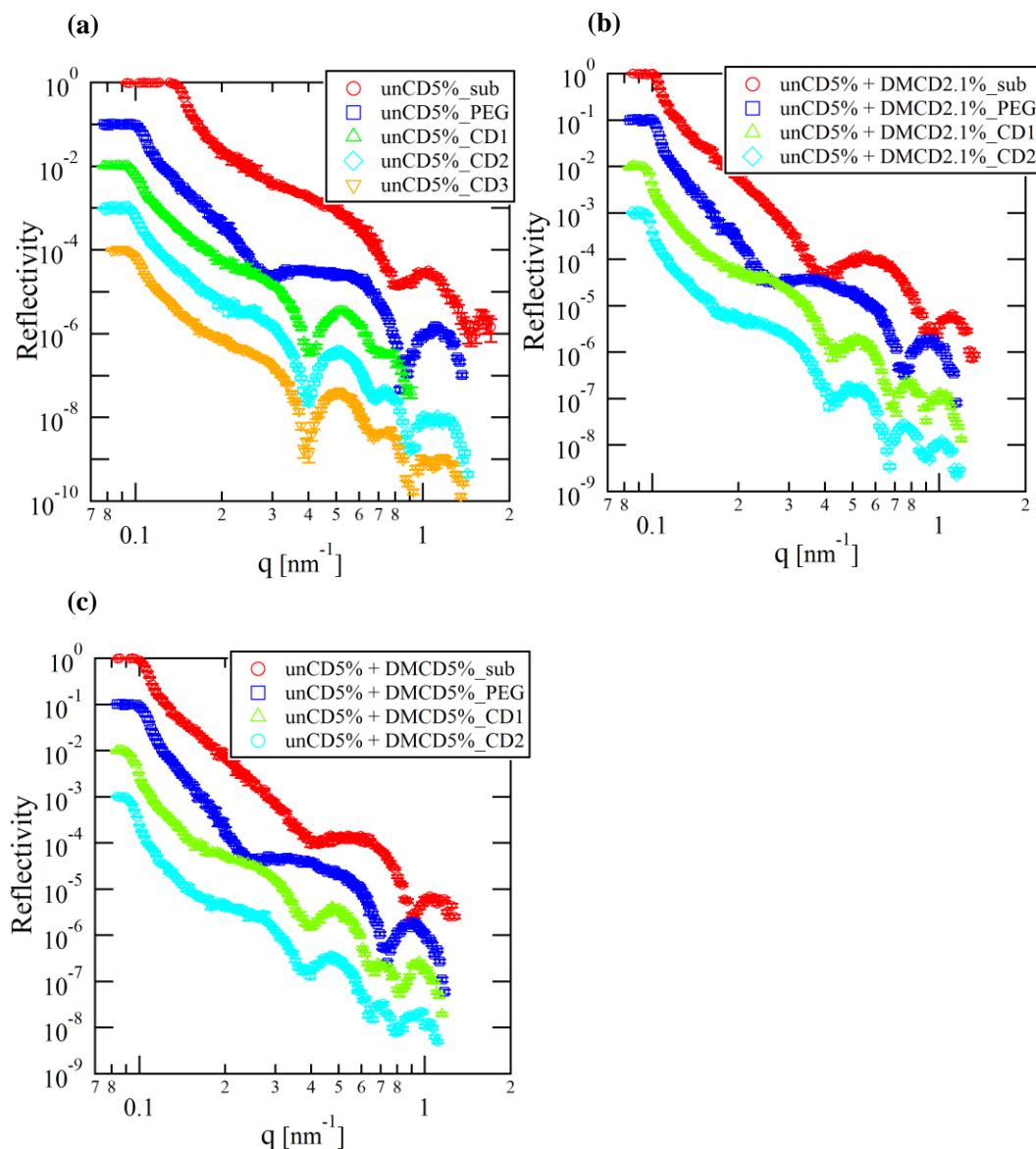
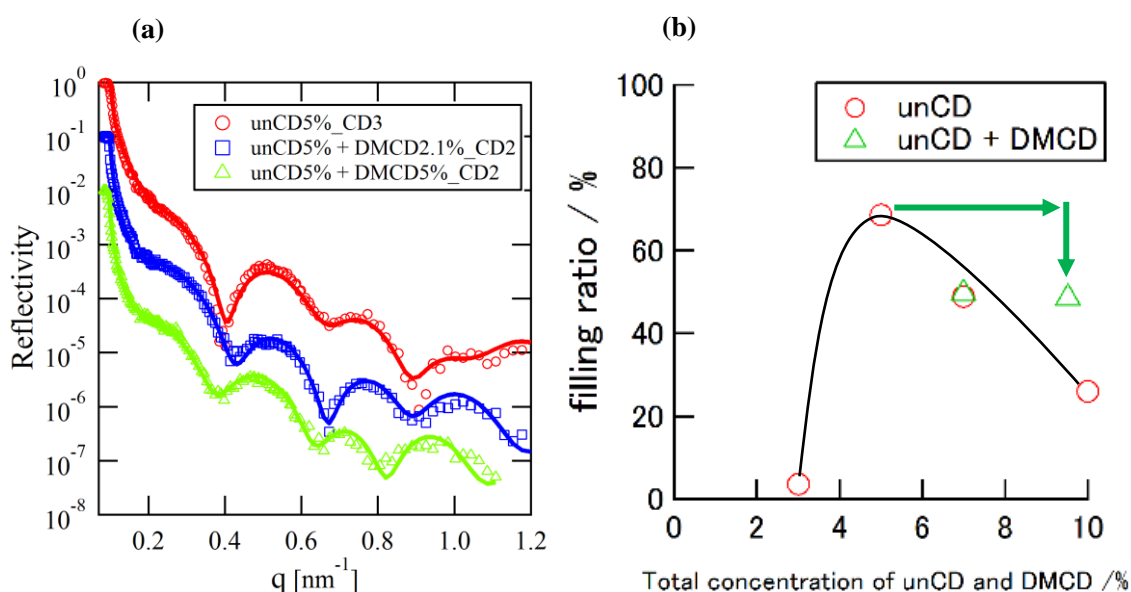


Figure 3.11 (a) unCD5%の基板及び PEG ブラシ、CD1(注入後 2 時間)、CD2(注入後 6 時間)、CD3(注入後 29 時間)、(b) unCD5% + DMCD2.1%の基板及び PEG ブラシ、CD1(注入後 8 時間)、CD2(注入後 36 時間)、(c) unCD5% + DMCD5%の基板及び PEG ブラシ、CD1(注入後 6 時間)、CD2(注入後 34 時間) における反射率測定結果。 反射率は縦軸方向に任意にオフセットしてある。

これらのデータから最終的な包接率の関係を調べるため、溶液注入後24時間以上経過後に測定したCD2またはCD3の反射率測定の結果およびそのフィッティングの結果をまとめて、Figure 3.12(a)に示す。フィッティングの結果より、unCD5% + DMCD2.1%のCD2(注入後36時間)、unCD5% + DMCD5%のCD2(注入後34時間)では、最終的な包接率はそれぞれ、49.6%、48.5%と計算された。さらに、この関係を横軸にunCDとDMCDの総濃度、縦軸に包接率をとり、unCD5%の結果とともにFigure 3.12(b)に示した。



**Figure 3.12 (a) unCD5%、unCD5% + DMCD2.1%、unCD5% + DMCD5%の注入後 24 時間以上経過した後の包接錯体の反射率測定結果とそのフィッティングカーブ 反射率およびフィッティングカーブは縦軸方向に任意にオフセットしてある。(b) (a)のフィッティングから得た、unCD と DMCD の総濃度と包接率の関係。**

Figure 3.12(a)の反射率測定生データから、unCD5% + DMCD2.1%、unCD5% + DMCD5%では反射率の形状が異なっていることから包接錯体構造がunCD5%とは明らかに異なっていることが分かった。一方で、unCD5% + DMCD2.1%とunCD5% + DMCD5%は反射率の形状が類似していることから、類似した包接錯体構造を取っていることが推測される。また、Figure 3.12(b)の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の秩序だった包接錯体形成を妨げていると考えられる。これは、先に議論した時分割測定の結果とも矛盾しない。

以上まとめると、以下のようなことが結論付けられる。DMCDはそれ自体では高い包接率



を持つ包接錯体を形成することはできないが、unCDとともにであれば包接錯体を形成することができる。このとき、DMCDの濃度が2.1%のように低いときには、unCDとともに包接錯体に取り込まれることで核形成や核成長の進行を促すが、結果的にunCDの包接錯体に取り込まれることで包接錯体自体の構造は乱してしまう。一方で、DMCDの濃度が5%のように高いときには、PEGの軸上に包接することで、DMCDの濃度が薄い時とは逆にunCDによる核形成や核成長を妨げ、包接の進行を遅らせる。結果的にunCD5% + DMCD5%の包接錯体では、unCD : DMCD=1:1とはなっておらず、unCDが多く存在する中にDMCDが取り込まれたような構造になっている。このことから推測される包接錯体の構造をFigure 3.13に示した。

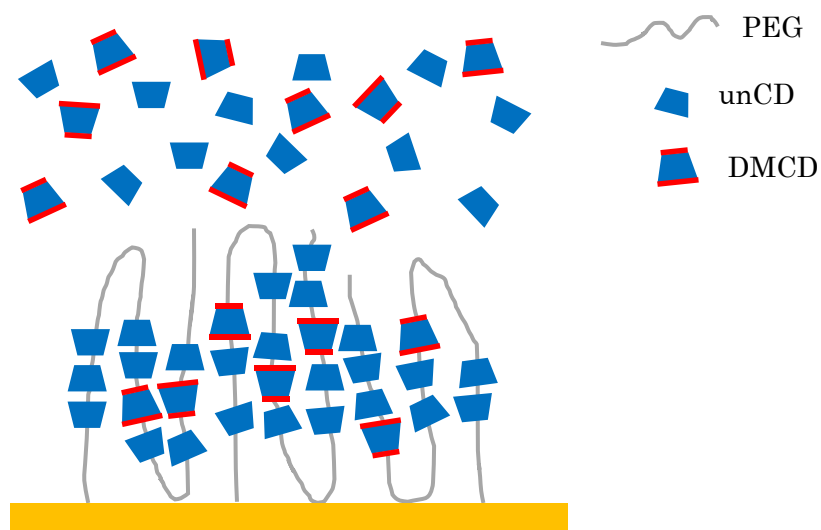
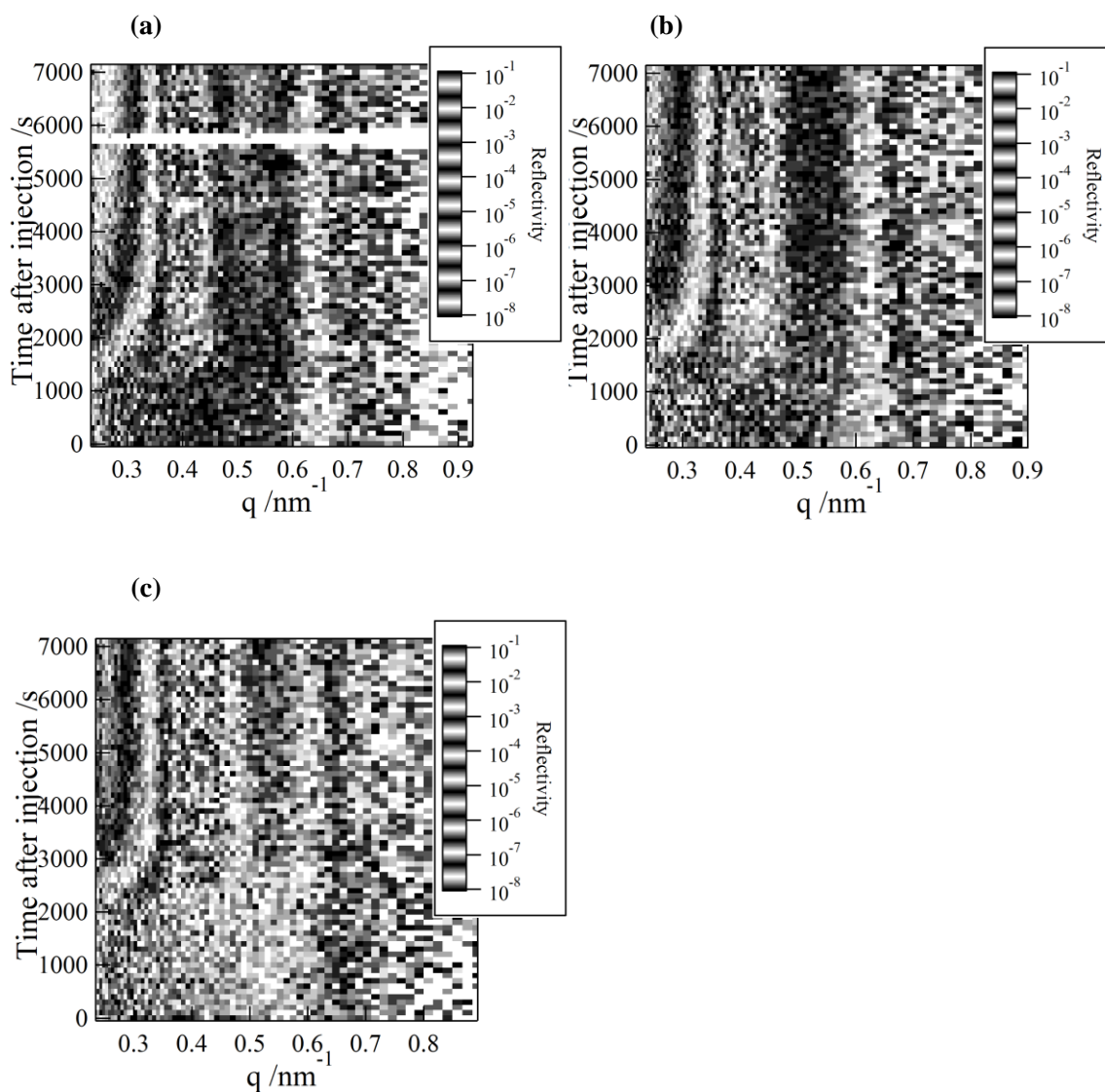


Figure 3.13 実験の考察から推測される unCD5% + DMCD2.1%および unCD5% + DMCD5%の包接錯体構造。

### 3.4.2 unCDとHPCDの混合溶液の包接錯体形成

Figure 3.14にunCD5%、unCD5% + HPCD2.1%、unCD5% + HPCD5%の中性子反射率の時分割測定結果を示す。



**Figure 3.14** 時分割測定した中性子反射率をマッピングした結果。(a) unCD5%溶液を用いたときの反射率変化。(b) unCD5% + HPCD2.1%溶液を用いたときの反射率変化。(c) unCD5% + HPCD5%溶液を用いたときの反射率変化。横軸は基板に垂直な方向の反射ベクトル  $q$ 、縦軸は溶液注入からの時間。

時分割測定の結果を見ると、unCD5% + HPCD2.1%では包接の開始時刻(核形成時間)はunCD5%とほぼ同程度であるが、包接の進行は遅くなっているように見える。一方で、unCD5% + HPCD5%では、包接の開始時刻(核形成時間)はunCD5%と比べて遅くなっており、包接の進行速度も遅くなっているように見える。

時分割測定の結果から、横軸に時間、縦軸に $q = 0.4 \text{ nm}^{-1}$ 付近での最大落ち込み量(疑似的な包接進行度)をとり、(3.1)の関数でフィッティングをした(Figure 3.15)。また、このフィッティングにより得た包接開始時刻(核形成時間) $b$ と包接の時定数 $t$ の値をTable 3.3に示した。

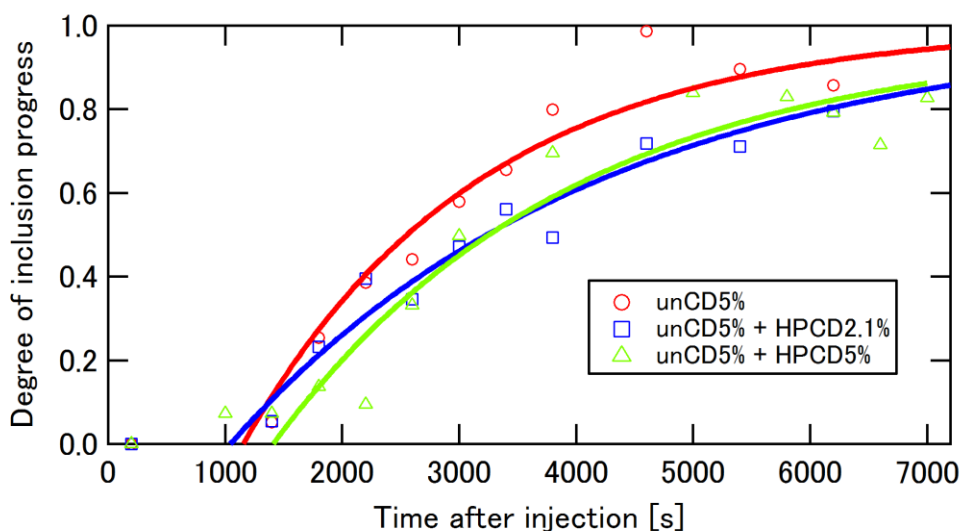


Figure 3.15 unCD5%、unCD5% + HPCD2.1%、unCD5% + HPCD5%における時分割測定から得た包接進行度とそのフィッティングカーブ

Table 3.3 フィッティングにより得た包接開始時刻(核形成時間) $b$ と包接の時定数 $t$ の値

	包接開始時刻 $b$ [s]	包接の時定数 $t$ [s]
unCD5%	1155	2017
unCD5% + HPCD2.1%	1046	3163
unCD5% + HPCD5%	1412	2542

フィッティングの結果より、unCD5% + HPCD2.1%では包接の開始時刻(核形成時間)がunCD5%の時とほぼ同程度であることが明らかになった。これは、HPCDを2.1%加えたことによるCD濃度の増加による包接自体を促進する効果と、HPCDによるunCDの包接錯体形成を阻害する効果が打ち消しあった結果によるものだと考えることができる。3.2で議論したように、DMCDのみの溶液、HPCDのみの溶液での包接の実験より、DMCDよりHPCDの方が包接しづらいということが確認されている。したがって、HPCDを2.1%添加したくらいでは包接の開始時刻(核形成時間)を大きく変化させるには至らなかったと考えられる。

一方で、unCD5% + HPCD2.1%では包接の時定数はunCD5%と比べて増加している。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の時定数はunCD5%のときと変化はないはずである。しかし、実際には包接の時定数は増加しているため、HPCDはPEGの軸上に包接され、包接錯体形成を阻害していることが結論づけられる。

さらに、unCD5% + HPCD5%では、包接の開始時刻(核形成時間)はunCD5%と比べて遅くなっていることが明らかになった。これは、HPCDを5%加えたことによるCD濃度の増加による包接自体を促進する効果と、HPCDによるunCDの包接錯体形成を阻害する効果では、後者が強いからであるからと考えることができる。また、包接の時定数が増加していることも分かった。これらのことから、unCD5% + HPCD5%でも、HPCDはPEGの軸上に包接され、unCDの包接錯体の形成を阻害していると考えられる。

Figure 3.16にunCD5%の基板及びPEGブラシ、CD1(注入後2時間)、CD2(注入後6時間)、CD3(注入後29時間)、unCD5% + HPCD2.1%の基板及びPEGブラシ、CD1(注入後12時間)、CD2(注入後35時間)、unCD5% + HPCD5%の基板及びPEGブラシ、CD1(注入後12時間)、CD2(注入後34時間)、における中性子反射率測定の結果を示す。

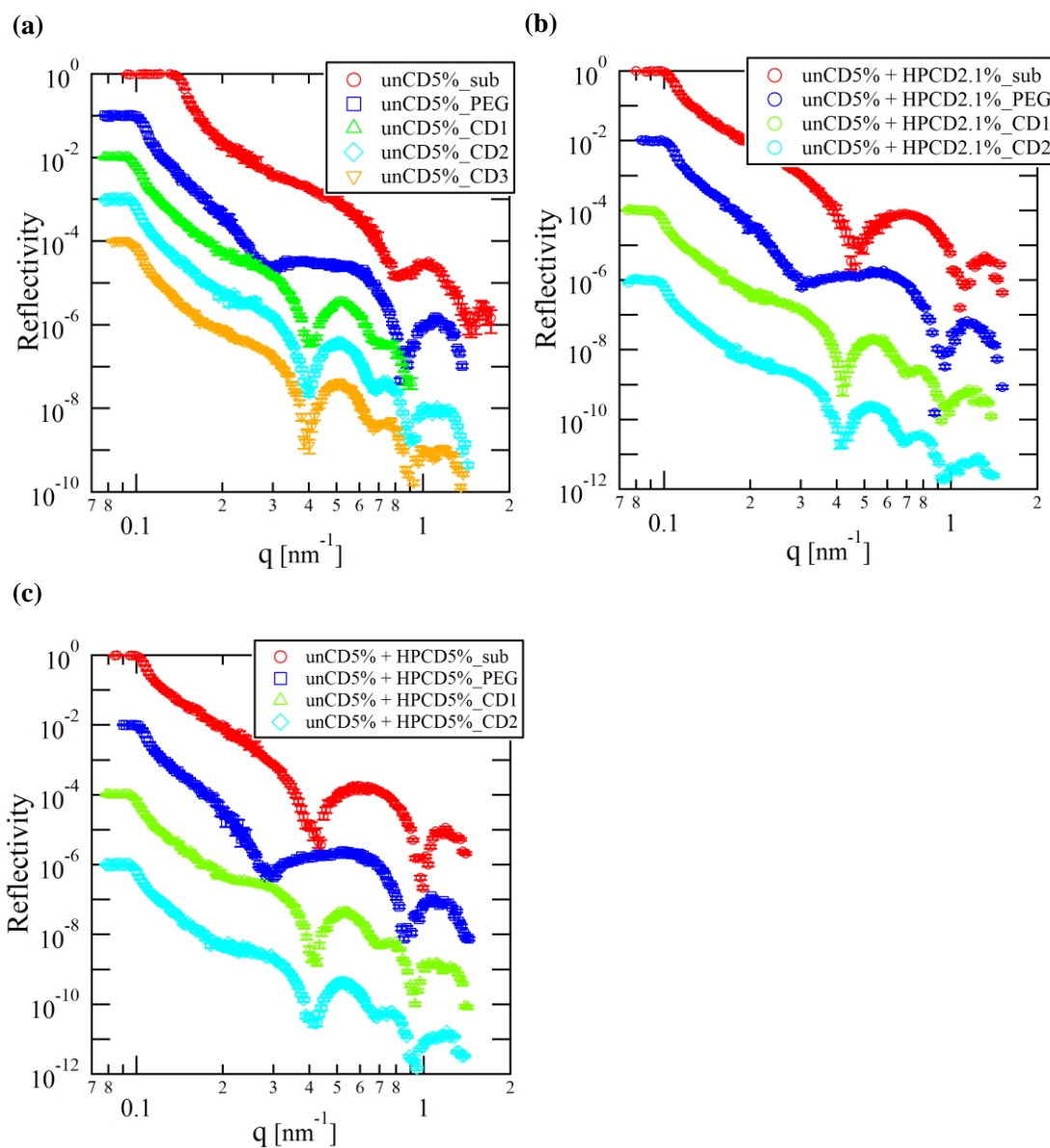
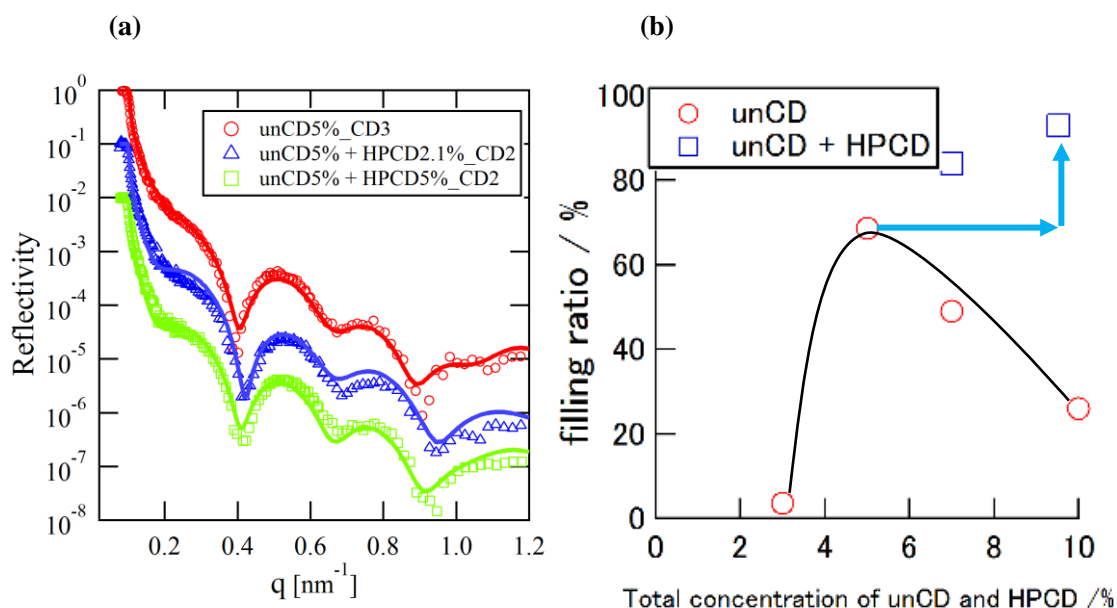


Figure 3.16 (a) unCD5%の基板及び PEG ブラシ、CD1(注入後 2 時間)、CD2(注入後 6 時間)、CD3(注入後 29 時間)、(b) unCD5% + HPCD2.1%の基板及び PEG ブラシ、CD1(注入後 12 時間)、CD2(注入後 35 時間)、(c) unCD5% + HPCD5%の基板及び PEG ブラシ、CD1(注入後 12 時間)、CD2(注入後 34 時間) における反射率測定結果。反射率は縦軸方向に任意にオフセットしてある。

これらのデータから最終的な包接率の関係を調べるため、溶液注入後12時間以上経過後に測定したCD2またはCD3の反射率測定の結果およびそのフィッティングの結果をまとめて、Figure 3.17(a)に示す。フィッティングの結果より、unCD5% + HPCD2.1%のCD2(注入後35時間)、unCD5% + HPCD5%のCD2(注入後34時間)では、最終的な包接率はそれぞれ、83.9%、92.9%と計算された。さらに、この関係を横軸にunCDとHPCDの総濃度、縦軸に包接率をとり、unCD5%の結果とともにFigure 3.17(b)に示した。



**Figure 3.17 (a)** unCD5%、unCD5% + HPCD2.1%、unCD5% + HPCD5%の注入後12時間経過した後の包接錯体の反射率測定結果とそのフィッティングカーブ。反射率およびそのフィッティングカーブは縦軸方向に任意にオフセットしてある。**(b)** (a)のフィッティングから得た、unCDとDMCDの総濃度と包接率の関係。

Figure 3.17(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。

Figure 3.18(a),(c)にunCD5%溶液とunCD5% + HPCD5%溶液における包接錯体のGI-WAXS像を示す。それぞれの散乱像について、ダイレクトビームを中心として10°ごとの扇型で角度方向に平均をとり、一次元プロットしたプロファイルを示した。

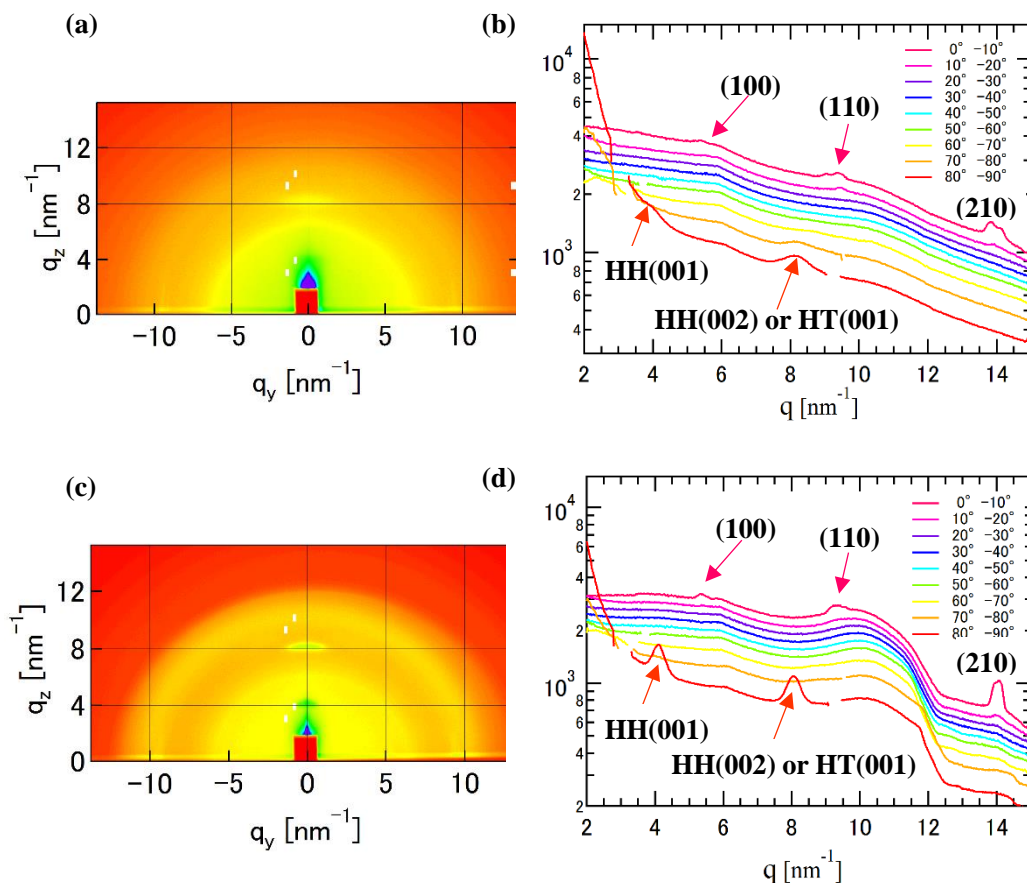


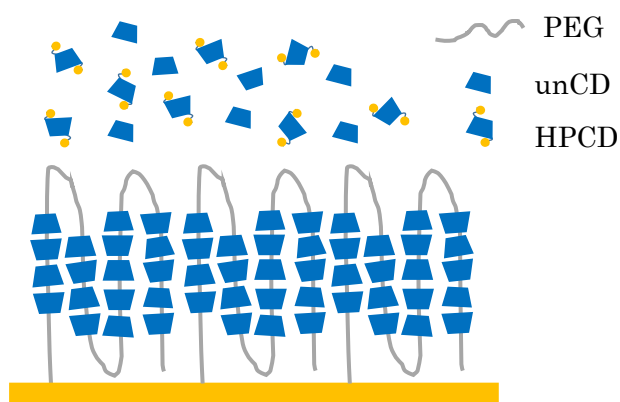
Figure 3.18 (a) unCD5%溶液、(c) unCD5% + HPCD5%溶液 を用いて作成した包接錯体の GI-WAXS 像 (b),(d) (a)と(c)についてそれぞれダイレクトビームを中心として 10° ごとの扇型で角度方向に平均をとり、一次元プロットしたプロファイル (b),(d)については、縦軸方向に任意にオフセットしてある。

Figure 3.18(a)と(c)を見比べてみると、unCD5%の時は、 $q_z$ 方向に2つのスポットが見られた。これは、基板に垂直な方向に対して周期構造が存在することを示している。一方で、unCD5% + HPCD5%では $q_z$ 方向にunCD5%よりもはっきりとした2つのスポットが観察された。得られたこれらの周期長を、文献値[28]と比較し、その周期構造がunCDのどの結晶構造に由来するかを同定し、Figure 3.18(b),(d)に示した。3.2でも示したが、unCD5%の錯体構造からの散乱に現れた $q_z$ 方向に2つのスポットは、それぞれhead-to-head 構造のHH(001)と、HH(002)もしくはhead-to-tail構造のHT(001)と一致していることが分かり、基板に対して垂直方向にunCDが積み重なった構造ができていることが分かった。一方で、unCD5% + HPCD5%でも、unCD5%と同様にhead-to-head 構造のHH(001)と、HH(002)もしくはhead-to-tail構造のHT(001)

構造が見られ、しかもその強度はunCD5%の強度と比較して明らかに強い。このことは、unCD5% + HPCD5%がunCD5%よりも、基板に垂直な方向に対してより秩序だった周期構造を持っていることを示している

反射率測定の結果、unCD5% + HPCD2.1%、unCD5% + HPCD5%では、unCD5%と比べて包接率が上昇していることも踏まえて考えると、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。

以上まとめると、以下のようなことが結論付けられる。HPCDはそれ自体では高い包接率を持つ包接錯体を形成することはできないが、unCDとともに溶液中に入れるとunCDの包接錯体形成を阻害する。具体的には、HPCDはPEGの軸上に時折入り、unCDの錯体形成を阻害し局所的な凝集を一時的に防ぐ働きをする。しかし、HPCD自体がunCDの包接錯体中に取り込まれる包接錯体は安定でなく、実現しない。結果的に、HPCDは脱包接を促され、unCDのみがPEG上で包接錯体を形成すると考えられる。このとき、包接速度はHPCDに阻害された分だけ遅くなり、局所的な凝集体を形成していない。そのため結果的にunCD5%溶液よりも秩序だった、包接率の高い包接錯体が得られたことが示唆される。このことから推測される包接錯体の構造をFigure 3.19に示した。



**Figure 3.19** 実験の考察から推測される unCD5% + HPCD2.1%および unCD5% + HPCD5%の包接錯体構造。



### 3.5 各種CDの包接能に関する考察

以上、修飾CDとunCDの混合溶液では、修飾基の違いによって大きな違いが出た。具体的には、DMCDをunCDに加えると、DMCDはunCDの包接錯体中に取り込まれ包接錯体構造を乱し、包接率の低い包接錯体が得られた。一方で、HPCDをunCDに加えるとHPCDはPEGの軸上に包接はするが、安定化はせず脱包接が促され、包接速度はHPCDに阻害された分だけ遅くなるため、局所的な凝集体を形成せず、結果的にunCD5%溶液よりも秩序だった包接率の高い包接錯体が得られた。

まず、HPCDとunCDの混合溶液の実験から示唆されるのは、unCD5%の包接錯体構造では、実は完全に秩序だった構造は得られていないということである。unCD3%では包接が進行せず、unCD7%、10%では包接の速度が速すぎて乱れた包接錯体構造が得られたことを加味して考えると、以下のことが考察される。unCDの濃度が薄いときには包接は進行せず、包接が進行できるほど濃度が濃くなったころには、unCDは各所で凝集体を形成してしまうほど包接の速度は速くなっている。そのため、unCD5%のように包接率が最も高い包接錯体においても包接率は68.6%程度にとどまっている。ここで、HPCDを加えると、各形成や核成長するように濃度を高い水準にとどめると同時にunCDによる凝集を防ぎ、しかもHPCD自体は包接錯体中で安定化できないために脱包接が促される。したがって、HPCDとunCDの混合溶液では、83.9%や92.9%という高い包接率を実現しながら、秩序だった包接錯体構造が得られた。

次に、DMCDとunCDの混合溶液とHPCDとunCDの混合溶液でなぜこのように大きな違いが出たのかについて考察する。HPCDとDMCDの大きな違いは、修飾率の違いである。DMCDは1つのunCD分子の持つ18個の水酸基のうち12個が修飾されているのに対し、HPCDでは平均3個のみが修飾されている。そのため、HPCDでは一つのリングの上下に突起がある状態になっており、パッキングが悪い状態になっている。HPCDはヒドロキシプロピル基を有しているため、水素結合自体はできる能力を残しているが、unCDと包接錯体を作るのにはパッキングが悪すぎる。そのために脱包接が促され、unCDのみが凝縮されて包接錯体が形成されたのだと推測される。一方で、DMCDでは、12個の修飾基によって高さが嵩増しされた状態になっているが、高さはそろっており、突起はないと考えてよい。このとき、DMCDでは水酸基の修飾によって水素結合能は弱まっていると言えるが、リングの高さはそろっているため、軸方向のパッキング自体は悪くなっていない。したがって、unCDの包接錯体中に取り込まれ、unCDとともに包接錯体を形成する。このとき、軸方向に積み重なる構造ができたとしても、横方向のパッキングが悪くなっているために包接錯体の構造は乱れ、結果的に包接率が低くなったのだと推測される。

## 4 結論

本論文では、基板上に固定化したポリエチレングリコールに対する各種のシクロデキストリン、およびそれらの混合溶液による包接錯体形成について研究を行った。

初めに、未修飾の $\alpha$ -CD(unCD)の濃度を3%、5%、7%、10%と変えて包接錯体を観察した。時分割測定より、unCDの濃度が上昇すると、包接速度は飛躍的に増加していることが観察された。また、反射率測定生データからは、unCD3%ではほとんど包接が進行しておらず、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った。さらに反射率データのフィッティングの結果より、包接率はunCD5%の時に最も高くなっていることが示された。以上を踏まえると、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た。

ジメチルシクロデキストリン(DMCD)のみ、ヒドロキシプロピルシクロデキストリン(HPCD)のみの溶液では、包接錯体形成がほとんど起きなかった。反射率測定の結果では、修飾CDはPEGの軸上に存在する量はわずかである。すなわち、DMCDやHPCDは包接するが、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、溶液と軸上にある状態で平衡が成り立っていると考えられる。

unCD5% + DMCD2.1%とunCD5% + DMCD5%の反射率測定の結果、DMCDを添加したこれらの混合CD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った。また、フィッティングより得た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った。また、GI-WAXSの結果からは、unCD5%では基板に垂直な方向にunCDが筒形に積み重なった秩序だった包接錯体構造が示唆されたが、一方でunCD10%では配向性のない構造が示唆された。このことから、DMCDもPEGの軸上に入り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ということが示唆された。

unCD5%とunCD5% + HPCD5%の時分割測定の結果、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った。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いうことが明らかになった。unCD5%、unCD5% + HPCD2.1%、unCD5% + HPCD5%の反射率

測定より、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った。また、フィッティングより得た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。また、GI-WAXSの結果から、unCD5%とunCD5% + HPCD5%では、unCD5% + HPCD5%の方がより秩序だった包接錯体構造をとっていることが分かった。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示唆された。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た。

以上のことから、unCD5%の包接錯体構造では、実は完全に秩序だった構造は得られていないということが推測される。すなわち、unCDの濃度が薄いときには包接は進行せず、包接が進行できるほど濃度が濃くなったころには、unCDは各所で凝集体を形成し、包接率が高くなれないということである。さらにここで、unCDの溶液にHPCDを加えると、各形成や核成長するように濃度を高い水準にとどめると同時にunCDによる凝集を防ぎ、しかもHPCD自体は包接錯体中で安定化できないために脱包接するために、unCDのみによる秩序だった包接錯体構造が得られるのである。

一方で、DMCDでは、12個の修飾基によって高さが嵩増しされた状態になっているが、高さはそろっており、突起はないと考えてよい。このとき、DMCDでは水酸基の修飾によって水素結合能は弱まっていると言えるが、リングの高さはそろっているため、軸方向のパッキング自体は悪くなっていない。したがって、unCDの包接錯体中に取り込まれ、unCDとともに包接錯体を形成する。このとき、軸方向に積み重なる構造ができたとしても、横方向のパッキングが悪くなっているために包接錯体の構造は乱れ、結果的に包接率が低くなったのだと推測される。

本研究では、unCDの水素結合能が高すぎるために、包接錯体を形成する際に凝集体を形成することが、包接率を低下させる原因であるということが示唆された。また、HPCDのように軸方向のパッキングの悪い分子を、軸上に時折包接させることでこの凝集体形成を阻害し、包接錯体構造の秩序性を高め、包接率を高くすることのできる可能性を示した。さらに、DMCDのように軸方向のパッキングが良い修飾CDについては、包接錯体内に取り込まれ、包接率を低下させるという可能性を示した。以上の主張は、基板に固定化したPEGブラシに対する各種CDの包接挙動についてであるため、片末端が固定化された、しかも隣接して向きの揃ったPEGに対するものであるが、将来的にはバルクの系についてもこれらの知見を利用した、新しい包接率制御法を確立することが期待される。

# 謝辞

本研究を行うにあたり、非常に多くの方の力添えをいただきました。

伊藤耕三教授には、良好な研究環境を与えて頂きました。また、多忙な中、様々な機会にディスカッションしていただき、助言もいただきました。伊藤研究室のような環境があったからこそ、今の自分があると思っております。

横山英明准教授には、研究を通して多くの場面でお力添えいただきました。実験に際しては、ことあるごとに相談に乗っていただき、大型実験施設ではともに実験をしながら指導もいただきました。論文を書く際にも、実験結果の解釈や考察などにおいて、鋭い指摘や助言をいただきました。

前田利菜助教授には、研究の過程で合成をしたときに、多くのアドバイスをいただきました。また、研究のまとめを手伝っていただいたり、その後の研究方針についても相談させていただきました。

眞弓皓一助教授には、PFの実験を始めとして、実験について、結果の解釈について等、ご指導いただきました。

中性子反射率測定はJPARC BL16で行わせていただき、高エネルギー加速器研究機構の山田悟史博士には実験の他、データの解析などについて助言いただきました。

本研究室秘書の飯田薫氏には事務手続等で大変お世話になりました。書類の書き方を教えていただいたり、期限を気にしてくださったりと、いつも優しさを感じておりました。

本研究室修士課程2年の柳貫太氏には、私が忙しかった時期に実験グループのまとめや様々な手続きを率先してやっていただきました。長い期間、とても助かりましたし、大変お世話になりました。

本研究室修士課程1年の青木太平氏には、様々なことを頼んでやってもらうことが多くありましたが、どんなときも嫌な顔一つせずに即座に対応していただきました。とても助かりました。

本研究室修士課程1年の藤田拳氏には、似通った研究テーマであることもあり、実験の装置や内容について相談したり、お願いしたことが多くありました。そんな時に、いつも精一杯応えていただきました。

本研究室博士課程1年の上沼駿太郎氏、保田侑亮氏には、日々研究室で顔を合わせては他愛もない話をして、研究のモチベーションを保たせてくれました。さらに、研究の話を聞いたり、聞いてもらう内に研究の糸口が見えてくることもありました。

また、当研究室のOG・OBである高橋祥子氏、井上一真氏、田上博教氏を始めとして、ここに名前を挙げるのでできなかった多くの方々にも大変お世話になりました。

最後に、伊藤・横山研究室の皆様をはじめ、研究を支えてくださったすべての方々へ心よりお礼を申し上げ、感謝の言葉とさせていただきます。

## 参考文献

- [1] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, pp. 7017-7036. (1967).
- [2] 齋藤勝裕; “超分子化学の基礎”. : 化学同人. (2001).
- [3] J. Szejtli, *Chem. Rev.*, 98, pp. 1743-1753. (1998).
- [4] S Harrison, IT;Harrison, *Journal of the American Chemical Society*, 89, pp. 5723-5724. (1967).
- [5] A. Harada, M. Kamachi, *Macromolecules*, 23, pp. 2821-2823. (1990).
- [6] A. Harada, J. Li, and M. Kamachi, *Nature*, 356, pp. 325-327. (1992).
- [7] J.Araki, K.Ito, *Soft Matter.*, 3, p. 1456. (2007).
- [8] A. Harada, M. Kamachi, *Nature.*, 370, pp. 126-128. (1994).
- [9] A. Harada, M. Kamachi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 19, pp.1322-1323. (1990).
- [10] Horský, J., *Polym. Bull.*, 41, pp. 215-221. (1998)
- [11] K. Kato, K. Karube, N. Nakamura, K. Ito, *Polym. Chem.*, 6, pp. 2241–2248. (2015).
- [12] T. Kataoka, M. Kidowaki, C. Zhao, H. Minamikawa, T. Shimizu, K.Ito: *J. Phys. Chem.B.*, 110, pp. 24377-24383. (2006).
- [13] Makio Takuma, De Gao, and Akihiko Ueno, *Chem. Eur. J*, 7, pp. 1390-1397. (2001).
- [14] M.Kidowaki, T Kataoka, K Ito, *Drug Delivery System*, 21, pp. 592-598. (2006).
- [15] J. Li A. Harada and M. Kamachi, *Polym. Adv. Technol.*, 8, 241-249 (1997).
- [16] 眞弓皓一, 学位論文, 東京大学. (2011).
- [17] G. Schlatter G. Bonnet A. Lapp G. Fleury, C. Brochon and G. Hadziioannou, *Soft Matter*, 1, 378-385 (2005).
- [18] Jie Xue, Liang Chen, Li Zhou, Zhifeng Jia, Yanping Wang, Xinyuan Zhu, Deyue Yan, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 44, pp. 2050-2057. (2006).
- [19] T. Ooya; M. Eguchi; N. Yui, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, pp. 13016-13017. (2003).
- [20] S. Tokumitsu, A. Liebich, S. Herrwerth, W. Eck, M. Himmelhaus, and M. Grunze, *Langmuir*, 18, pp. 8862-8870. (2002).
- [21] Fick J, Steitz R, Leiner V, Tokumitsu S, Himmelhaus M, Grunze M, *Langmuir*, 20, pp. 3848-3853. (2004).
- [22] Zhihao Yang, Jeffrey A. Galloway, and Hyuk Yu, *Langmuir*, 15, pp. 8405-8411. (1999).
- [23] A. Harada, J. Li, and M. Kamachi, *Macromolecules*, 26, pp. 5698-5703. (1993).
- [24] A. Harada, J. Li, and M. Kamachi, *Nature*, 364(6437), pp. 516–518. (1993).
- [25] Koji Miyake, Satoshi Yasuda, Akira Harada, Jun Sumaoka, Makoto Komiyama, and Hidemi Shigekawa, *Journal of the American Chemical Society*, 125, pp. 5080-5085. (2002).
- [26] T. Oshikiri, Y. Takashima, H. Yamaguchi, A. Harada, *Chemistry.*, 13, pp. 7091–7098. (2007).
- [27] M. Ceccato, P.Lo Nostro, P. Baglioni, *Langmuir.*, 13, pp. 2436–2439. (1997).

- [28] I. N. Topchieva, N. A. E. Tonelli, I. G. Panova, E. V. Matuchina, F. a. Kalashnikov, V. I. Gerasimov, C. C. Rusa, M. Rusa, M. a. Hunt, *Langmuir*, 20, pp. 9036–9043. (2004).
- [29] 高橋祥子, 博士論文, 東京大学大学院. (2016).
- [30] S. Takahashi, N. L. Yamada, K. Ito, H. Yokoyama, *Macromolecules*, 49, pp. 6947-6952. (2016).
- [31] 鳥飼直也、武田全康; “波紋” Vol.18, No.4, pp. 221-227. (2008).
- [32] M. Takeda, *RADIOISOTOPES*, 59, pp. 675-692. (2010).
- [33] N. Torikai, *RADIOISOTOPES*, 59, pp. 693-701. (2010).
- [34] L. G. Parratt. *Phys. Rev.*, 95, pp. 359-369. (1954).
- [35] <http://www.ncnr.nist.gov/resources/n-lengths/>
- [36] <http://www.ncnr.nist.gov/resources/sldcalc.html>
- [37] Yamada, N. L.; Torikai, N.; Mitamura, K.; Sagehashi, H.; Sato, S.; Seto, H.; Sugita, 92T.; Goko, S.; Furusaka, M.; Oda, T.; Hino, M.; Fujiwara, T.; Takahashi, H.; Takahara, A. *Eur. Phys. J. Plus.*, 126, pp. 108. (2013).
- [38] Mitamura, K.; Yamada, N. L.; Sagehashi, H.; Torikai, N.; Arita, H.; Terada, M.; Kobayashi, M.; Sato, S.; Seto, H.; Goko, S.; Furusaka, M.; Oda, T.; Hino, M.; Jinnai, H.; Takahara, *Polym. J.*, 45, pp. 100-108. (2013).
- [39] <http://sourceforge.net/projects/motofit/files/motofit/>