

分子ネックレスおよび可動架橋点高分子ゲルの構造とダイナミクス

東京大学大学院新領域創成科学研究科 物質系専攻

眞弓 皓一、伊藤 耕三

1. はじめに — 高分子科学と超分子科学 —

高分子 (polymer) とは、モノマー (monomer) と呼ばれる繰り返し単位が共有結合によって連結したひも状の分子である。このひも状という特殊な分子構造が、他の物質にはない高分子特有の物性を生み出している。例えば、柔らかいひもは折れ曲がって様々な形態をとることができるため、大きな内部エントロピーを持っている。この内部エントロピーが起源となって、高分子鎖は弾性を示す (エントロピー弾性) [1]。ゴムがバネのように弾性体として振舞うのはこのためである。

近年、超分子化学の技法を応用することで、超分子ポリマー (supramolecular polymer) と呼ばれる新しい分子構造を有する高分子が合成され注目を集めている [2]。超分子とは、水素結合や幾何学的な絡み合いなどの非共有結合によって複数の分子を組み合わせた分子集合体であり、各構成要素が互いに連結しながらも自由に振舞うことで特異な物性を示す。超分子ポリマーの代表例の一つに、高分子鎖と環状分子からなるネックレス状の超分子であるポリロタキササンがある (図 1) [3]。ポリロタキササンの物性は、軸高分子鎖の形態変化に由来するエントロピーに加えて、環状分子が軸上でスライドして集合・分散することによる内部エントロピーにも支配される。この新しい分子内自由度を有効に活用することで、従来の共有結合性高分子とは異なる動的物性を持った新規高分子材料を創成できる可能性がある。例えば、Stoddart らは、pH や光照射などの外場によってポリロタキササン中の環状分子の位置を制御する単分子スイッチを報告している [4]。その他にも、環状分子に薬物を担持させたドラッグデリバリーシステム [5] や、導電性高分子を軸分子とした分子被覆導線 [6] など様々な応用研究が進められている。

2. 環動ゲルの滑車効果

ポリロタキササンの応用は上記のような分子レベルのデバイスにとどまらない。ポリロタキササンの環状分子間を架橋すると、8の字型の架橋点によって高分子鎖が連結された「環動ゲル (slide-ring gel)」と呼

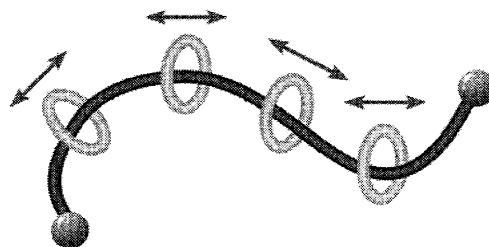


図 1. ポリロタキササンの分子構造。

ばれる超分子ネットワークができる(図2) [7]。環動ゲル内部の高分子鎖同士は直接結合されていないため、架橋点を自由に通り抜け、8の字架橋点はあたかも滑車のように振舞うと考えられる(滑車効果)。この結合点が自由に動く高分子ネットワークは de Gennes によって理論的に考察されていたが、現実には作成されたのはこれが初めてである。

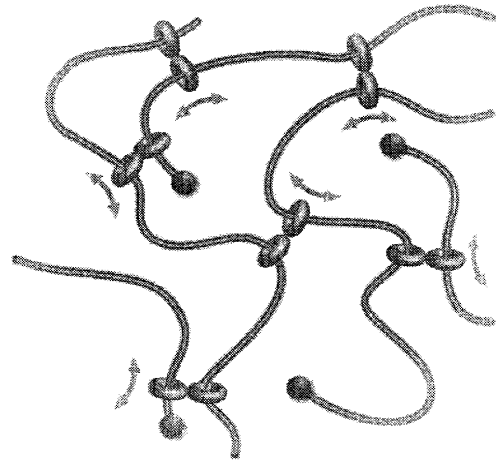


図2. 環動ゲルの模式図。

環動ゲルの滑車効果は、ゲル変形化における中性子小角散乱実験によって実証された [8]。高分子鎖が共有結合によって結合された従来の固定架橋点ゲルの場合、ゲルに変形を加えると、網目の小さい箇所と大きい箇所との間でひずみが生じ、構造不均一性が増大する。このミクロスコピックな不均一性によって、固定架橋点ゲルは1軸変形下においてアブノーマル・バタフライパターン (abnormal butterfly pattern) と呼ばれる遠心方向と垂直方向に伸びた散乱パターンを示すことが知られている。しかし、環動ゲルは、延伸下で伸張方向と同じ方向に伸びたノーマル・バタフライパターン (normal butterfly pattern) を示した(図3右)。ノーマル・バタフライパターンは延伸方向のポリマー鎖の配向を表しており、流動場中での高分子溶液などにおいて観察されている。つまり、環動ゲルにおいては、高分子鎖が架橋点を自由にすり抜けることで内部のひずみが緩和され、溶液中の高分子のように振舞うことを意味している。

環動ゲルはこの滑車効果によって、固定架橋点ゲルとは異なる特異な力学物性を示す [9]。架橋点が固定されたゲルを水平方向に延伸すると、伸張初期では垂直方向の高分子鎖の圧縮が起こるために大きな弾性率を示し、その後は緩やかに応力が立ち上がっていく。

一方、環動ゲルの場合は、まず垂直方向の高分子鎖が架橋点を抜けて水平方向に移動する。この際に鎖の大きな変形は起こらないため、伸張初期の弾性率は極めて小さくなる。その後、鎖の伸張によって伸びに比例した力が発生し、高伸張領域で高分子鎖の伸び

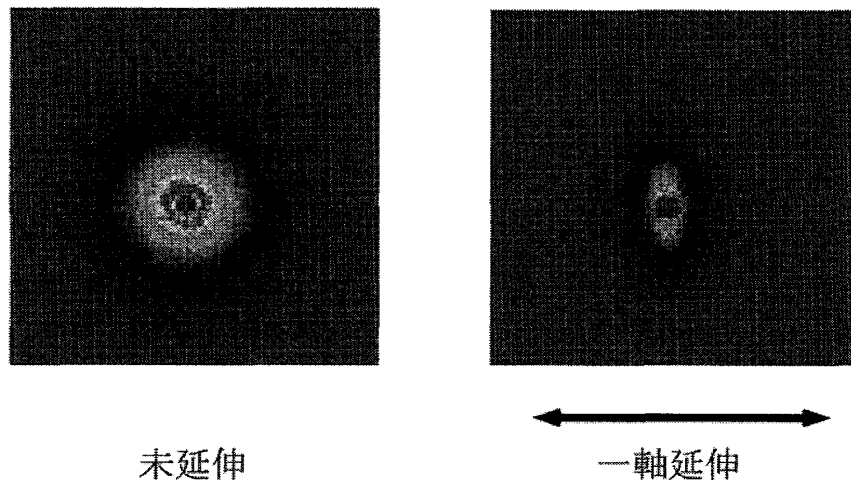


図3. 未延伸状態(左)と一軸延伸下(右)における環動ゲルの中性子小角散乱パターン。矢印は延伸方向。

きり効果によって応力が急激に増大する。その結果、環動ゲルの応力伸張曲線はJ字型となる。これは血管などの生体組織によく見られる力学特性であり、環動ゲルの人工血管や人工筋肉などへの応用が期待されている。

3. ポリロタキサンの形態とスライディング挙動

ポリロタキサンを用いて様々な機能性材料を作成する応用研究が進められている一方で、ポリロタキサンの分子形態やダイナミクスといった基礎物性は十分に明らかにされてこなかった。しかし、環動ゲルをはじめとしたナノ材料の物性を理解し、緻密な分子設計のもとで今後新たな応用研究を進めていく上で、ポリロタキサンの分子レベルでの振舞い、特に環状分子のスライディング挙動を正確に把握することは非常に重要である。例えば、先述した分子スイッチを設計する上でも、環状分子が軸上をスライドする速度が分からなければ、On/Off のスピード制御を行うことはできない。ここでは、ポリロタキサンの分子形態とダイナミクスに関する最近の研究成果についてまとめた。

著者らは、ポリロタキサンの希薄溶液中における分子形態を調べるために中性子小角散乱法を用いて実験を行った [10]。分子構造を表す形状因子として分子鎖の太さを考慮した Worm-like chain model を用いて解析を行ったところ、ポリロタキサンの持続長（分子鎖の剛直性を表すパラメーター）は 40 Å であることが分かった。これは環状分子を含まない軸分子単独の場合の約 4 倍の値であり、環状分子の存在によって軸分子が伸びることが定量的に示された。さらに精密な構造解析を行うために、コントラスト変調中性子小角散乱法を用いることで、ポリロタキサンの散乱関数 $I(Q)$ を、軸分子の自己相関 $S_{pp}(Q)$ 、環状分子の自己相関 $S_{cc}(Q)$ 、軸分子・環状分子間の相互相関 $S_{cp}(Q)$ の計 3 つの部分散乱関数に分解した (Q は波数ベクトルの大きさ) [11]。図 4 に成分分解の結果を示す。まず、相互相関を表す $S_{cp}(Q)$ は正の値となり、この正の相関はポリロタサン中の環状分子と軸分子とが互いに幾何学的に絡み合っていることを意味している。ポリロタキサンの超分子構造を裏付ける決定的な実験結果である。また、軸分子の形状を表す $S_{pp}(Q)$ と環状分子の構造を表す $S_{cc}(Q)$ がほぼ同様の Q

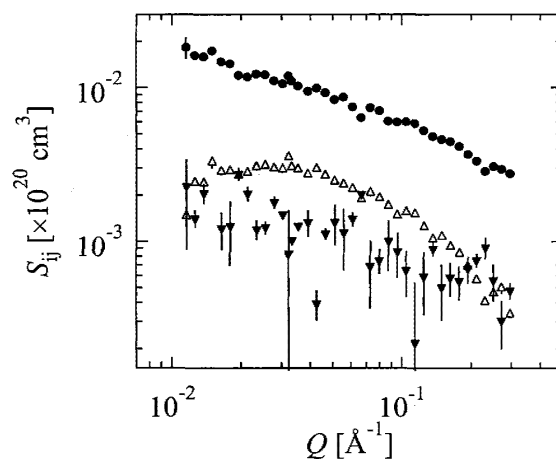


図 4. ポリロタキサン溶液の部分散乱関数：環状分子の自己相関 S_{cc} (●), 軸高分子の自己相関 S_{pp} (▼), 環状分子と軸分子の相互相関 S_{cp} (△)。

依存性を示していることから、ポリロタキサン中の環状分子は軸高分子上にランダムに分布していることが分かった。

ポリロタキサンの分子ダイナミクスについては、まず動的散乱法を用いて実験を行った [12]。ポリロタキサンの準希薄溶液を測定したところ、通常の高分子溶液には見られない約 1 ms の緩和時間を持つ運動モードが観測された。環状分子が密に充填されたポリロタキサンではこのモードが観測されないことから、環状分子のスライド運動に由来するモードであると考えられる。ただし、動的散乱法の空間分解能では直径約 1 nm 程度の環状分子の運動を直接観察することはできないため、1 分子のスライド運動ではなく、複数の環状分子の協同的な運動から生じる緩和モードであると考えられる。

ポリロタキサン中の環状分子の運動を直接観測するために、nm・ns の時空間分解能を持った中性子スピンエコー法を用いて実験を行った [13]。中性子スピンエコー法は高分子中のモノマーやセグメントの運動を直接評価できる計測法として、高分子ダイナミクスの研究に幅広く用いられてきた。図 5 にポリロタキサン溶液および軸分子であるポリエチレングリコール溶液の拡散係数 Γ/Q^2 の Q 依存性を示す。ポリロタキサンのモノマー拡散係数は $4 \text{ \AA}^2/\text{ns}$ であり、ポリエチレングリコール鎖の $11 \text{ \AA}^2/\text{ns}$ よりも小さい。このことは、環状分子が貫くことで分子運動が抑制されていることを意味している。また、同じ溶媒中における環状分子の拡散係数は、ポリエチレングリコール鎖と同じく $11 \text{ \AA}^2/\text{ns}$ であり、環状分子と軸分子は包接することで全体の拡散係数が約 $1/3$ の $4 \text{ \AA}^2/\text{ns}$ となる。拡散係数が $1/3$ となる理由としては、環状分子の運動が 3 次元拡散から、軸分子が貫くことで 1 次元拡散となることが考えられる。今後さらなる検証を行うために、小角散乱で用いたコントラスト変調法を中性子スピンエコー法に適用することで、環状分子と軸分子の運動を分離して観測することも予定している。

4. まとめ

以上、超分子ポリマーの代表例であるポリロタキサンの分子レベルでの静的・動的性質と、ポリロタキサンを架橋した可動架橋点ゲルの力学物性について紹介した。超分子ポリマーは、従来の共有結合によってモノマーが連結された高分子鎖とは異なり、複数の構成要素の挙動が複合的に絡み合った非常に複雑な物性を示す。ポリロタキサンの場合であれば、環状分子が軸高分子に束縛されながらも、自由にスライドすることで環動ゲルを含めたナノ材料の機

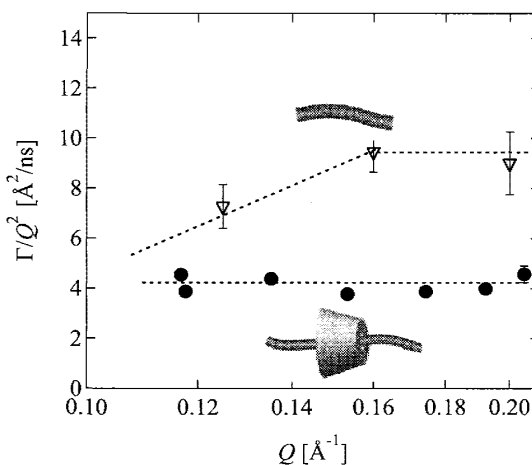


図 5. ポリロタキサンと軸高分子の溶液中における拡散係数 Γ/Q^2 : ポリロタキサン(●), 軸高分子(▽)。

能が生み出されている。今後、様々な超分子ポリマーについて、各構成要素の分子レベルでの振舞いが明らかにされ、超分子科学と高分子科学の境界領域に基礎・応用の両面で新しい研究分野が築かれることに期待したい。

謝辞

奥村泰志博士、趙長明氏、木戸脇匡俊博士、荒木潤博士、土門祐介氏（以上伊藤研究室）、狩野武志博士、岡部哲士氏、柴山充弘教授、遠藤仁博士、大坂昇氏（以上柴山研究室）、長尾道弘博士（以上 NIST）、篠原佑也氏、雨宮慶幸教授（以上雨宮研究室）には心より感謝申し上げます。

参考文献

- [1] 久保亮五：「ゴム弾性」 裳華房(1996).
- [2] Lehn JM. *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*. Weinheim: Wiley-VCH; 1995.
- [3] Harada A, Li J, Kamachi M. *Nature* 1992; 356: 325–7.
- [4] Nepogodiev SA, Stoddart JF. *Chem Rev* 1998; 98: 1959–76.
- [5] Ooya T, Yui N. *J Controlled Release* 1999; 58: 251–69.
- [6] Frampton MJ, Anderson HL. *Angew Chem Int Ed* 2007; 46: 1028–64.
- [7] Okumura Y, Ito K. *Adv Mater* 2001; 13: 485–7.
- [8] Karino T, Okumura Y, Zhao C, Kataoka T, Ito K, Shibayama M. *Macromolecules* 2005; 38: 6161–7.
- [9] Ito K. *Polym J* 2007; 39: 489–99.
- [10] Mayumi K, Osaka N, Endo H, Yokoyama H, Sakai Y, Shibayama M, Ito K. *Macromolecules* 2008; 41: 6580–5.
- [11] Mayumi K, Endo H, Osaka N, Yokoyama H, Nagao M, Shibayama M, Ito K. *Macromolecules* 2009; 42: 6327–9.
- [12] Zhao C, Domon Y, Okumura Y, Okabe S, Shibayama M, Ito K. *J Phys: Condens Matter* 2005; 17: S2841–6.
- [13] Mayumi K, Nagao M, Endo H, Osaka N, Shibayama M, Ito K. *Physica B* 2009; 404: 2600–2.