

博士論文解説

幾何学的拘束を伴ったポリマー性超分子の研究*

—環状分子が線状高分子の潜在能力を呼び覚ます—

東京大学 大学院新領域創成科学研究科・物質系

科学技術振興事業団・戦略的基礎研究

奥村泰志

(2002年11月14日受理)

1 序論

1.1 はじめに

近年、非共有結合を利用した自己組織化により、生体組織を模倣した分子素子・分子機械を実現しようとする超分子科学が注目されている⁽¹⁻⁵⁾。これらの人工超分子の大半は、生体超分子と異なり構成ユニットが低分子のものであるが、最近になって生体超分子と同様に柔軟で大きな内部エントロピーを持ったポリマー性ユニットにより構成される超分子系が報告されてきた。構成ユニットがポリマーになると、超分子系が高分子物理の対象となり、温度、濃度、溶媒などの変化により起こる様々な物理現象を高分子物理の手法で理論的に予測することが可能になる⁽⁶⁻⁸⁾。そこで我々は、ポリマー性ユニットを利用した様々な超分子構造体を考案し、化学物質固有の性質ではなく、普遍的な幾何学デザインに起因する様々な特性を理論予測するとともに、実際に合成・制御して観察・物性測定を行ってきた。

我々は特に、シクロデキストリンあるいは分子ナノチューブと線状高分子を構成ユニットとしたポリマー性超分子系に着目した⁽⁹⁾。シクロデキストリン(CD)はブドウ糖からなる環状分子であり、環の内部に低分子を取り込む包接現象に関しては従来多くの研究がなされてきた⁽¹⁰⁾。最近、シクロデキストリンが、代表的な線状高分子であるポリエチレングリコール(PEG)を内部に包接した形で円筒状に会合して棒状のポリマー性超分子を自発的に形成することが発見された⁽¹¹⁾。この棒状の超分子においてさらに、隣り合うシクロデキストリン分子間を化学的に共有結合させてから内部の線状高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

¹ この原稿は奥村泰志の博士論文に修正を加えたものである。

*本稿は、編集部の方から特にお願ひして執筆していただいた記事である。

が報告されている⁽¹²⁻¹⁵⁾。

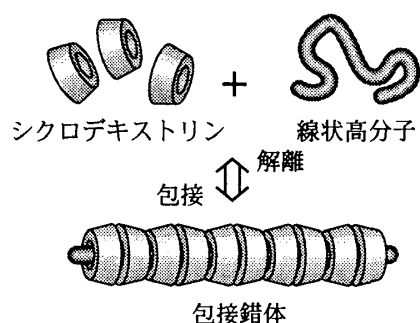
我々はシクロデキストリンあるいは分子ナノチューブと線状高分子の包接能を利用した様々な機能性超分子を考案した。本論文では、これらのポリマー性超分子の特徴、合成法および物性を理論・実験の両面から報告する。本論文の構成は以下のとおりである。

まず、シクロデキストリン分子と線状高分子の包接・解離挙動を理論的に取り扱う。その結果、シクロデキストリンと線状高分子の間で温度や溶媒の変化に対して可逆的な包接・解離挙動が起こること、その挙動が隣接相互作用エネルギーの大きいほど温度や濃度の変化に対してシャープな挙動になることを示す（2章）⁽¹⁶⁾。

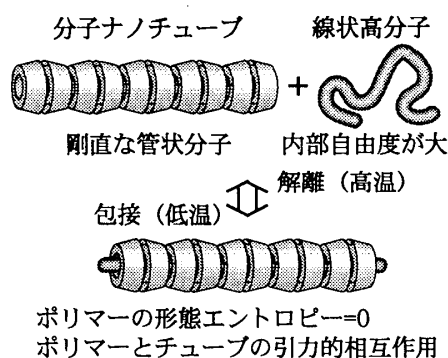
つぎに分子ナノチューブと、そこに出入りする線状高分子の複合系を格子モデルによって記述し、解離している線状高分子間の相互作用エネルギーを考慮することにより、系全体の自由エネルギーを求める。この結果、ナノチューブと線状高分子がともに長くなるのに伴って包接の温度依存性がシャープになることがわかる。また線状高分子に対する良溶媒中では包接・解離が連続的に起こるのに対して、貧溶媒中では温度履歴を伴う包接・解離の1次転移が起こることを示す（3章）⁽¹⁷⁾。

さらに分子ナノチューブと等しい長さの2種類の成分ポリマーをつないだブロックコポリマーをチューブに包接させてから、ブ

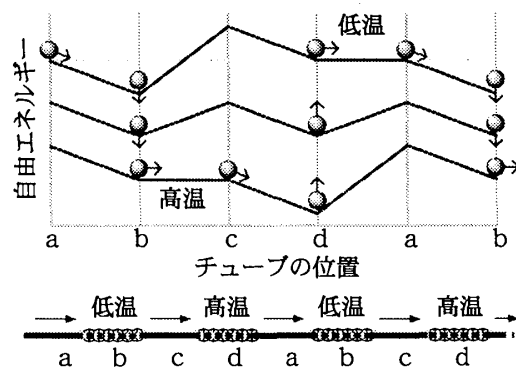
ロックコポリマーが抜けないようにその両端に大きな置換基をつけた錯体（スイッチング錯体）を理論的に取扱い、温度や溶媒の変化に対してブロックコポリマーの可逆的なスイッチングが起こり、2種類の成分ポリマーが非相溶であるときにはこのスイ



2章 シクロデキストリンによる線状高分子の包接



3章 分子ナノチューブによる線状高分子の包接



4章 ナノレール

ッチングが履歴を伴う1次転移になることを示す。さらに、4種類の成分ポリマーが周期的につながったブロックコポリマーを用いると温度変化の繰り返しにより包接したナノチューブが1ステップずつ一方向のみに移動し、その移動距離を制御できる分子リニアモーター（ナノレール）が作成できることを示す（4章）⁽¹⁸⁾。

実験的には、分子ナノチューブを実際に合成し、分子ナノチューブが線状高分子を包接することを確認するとともに、包接・解離挙動を理論予測と比較する。さらに、線状高分子の枝を3本もつスターポリマーを合成し、ナノチューブの溶液に添加することにより、スターポリマーによってナノチューブが自己組織的につながった分岐超分子構造体が形成されることを示す（5章）⁽¹⁹⁻²¹⁾。

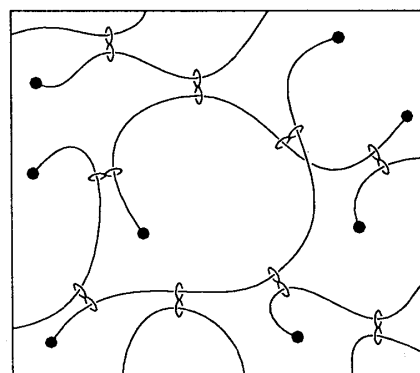
次に、走査型トンネル顕微鏡（STM）を用いてこの分岐超分子構造体の直接観察を試みる。はじめに、線状高分子をステップに修飾した炭素基板（HOPG）をナノチューブ溶液に浸して包接させてから観察し、ナノチューブがステップに固定された線状高分子を包接すること、およびナノチューブの形状がその合成条件から期待される値に一致することを確認する。また、線状高分子が固定されたステップ上にナノチューブとスターポリマーからなる三つ又の超分子構造が形成されることを示す（6章）^(22,23)。

さらに、 α -CDが大分子量のPEGを粗に包接したポリロタキサンを合成し、このポリロタキサンに含まれるシクロデキストリンを化学架橋剤によりランダムに架橋することにより柔軟で透明なゲル、すなわちトポロジカルゲルを作成したことを報告する。このゲルは、物理ゲルや化学ゲルと異なって、線状高分子が位相幾何学的に（トポロジカルに）拘束されているため、このゲルのカテゴリーを新しく「トポロジカルゲル」と名付けた（7章）⁽²⁴⁾。

また、トポロジカルゲルの体積変化とそれに伴う線状高分子のスライディング挙動を格子モデルによる統計理論で扱い、貧溶媒条件でイオン数が増加すると温度や溶



6章 ナノチューブとスターポリマーによる分岐超分子



7章 8の字架橋点による第3のゲル「トポロジカルゲル」

媒の変化に対して1次の体積相転移が起きること、それに伴ってポリマーが1次転移的に架橋点をスライドする「スライディング転移」が起ることを示す(8章)。

以上のように、分子ナノチューブ、シクロデキストリン、線状高分子の単純構造の組み合わせだけでも様々なデザインのポリマー性超分子が実現できる。構成部品がポリマーになると、相互作用エネルギーと熱揺らぎが拮抗して複雑で興味深い挙動を示すと共に、形態が単純なために粗視化して高分子物理の手法を適用しやすく、物理的挙動の理論予測が容易である。本研究は、高分子物理がポリマー性超分子の物性を理解および予測する上で極めて有効な手法であることを示すと共に、ポリマー性超分子を用いると、人工の分子機械を構築する上で設計が容易でかつ高度な制御が可能であることを示唆するものである。

1.2 シクロデキストリン

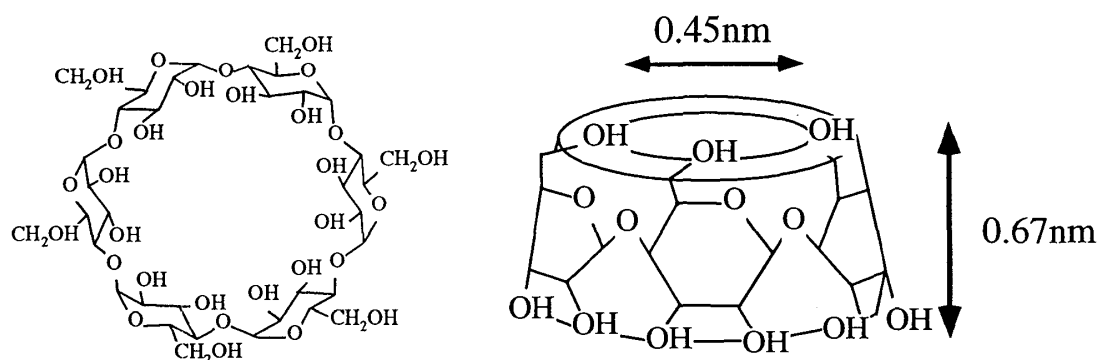


図 1.1: シクロデキストリンの化学式と構造

シクロデキストリン(CD)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⁽²⁵⁾。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多く報告されている。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水酸基との水素結合、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。

1.3 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⁹⁾。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⁹⁾。

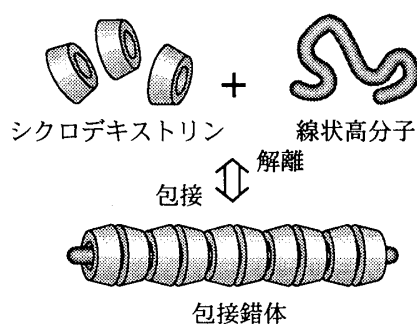


図 1.2: シクロデキストリンと線状高分子の包接錯体の形成

シクロデキストリンの飽和水溶液と種々の線状高分子の水溶液とを混合すると、高分子がポリビニルアルコールや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全く形成しない。ところが、表 1.1 に示すように 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。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

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				

表 1.1: シクロデキストリンと線状高分子の混合溶液における錯体形成

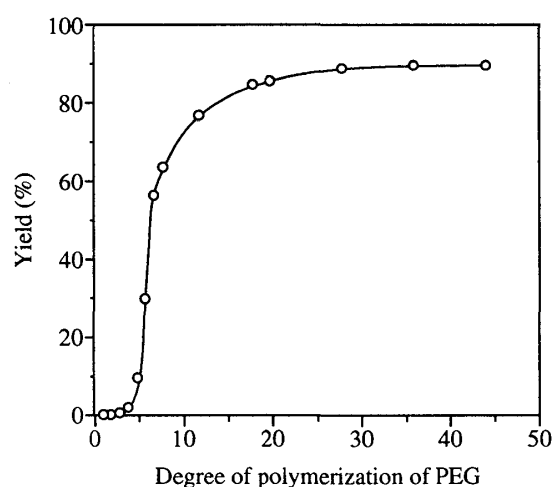


図 1.3: 異なる重合度のポリエチレングリコールとシクロデキストリンの錯体形成における収率

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。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

CD:高分子モノマー	包接比率
α -CD:PE	1:3
α -CD:PEG	1:2
α -CD:PPG	2:3
β -CD:PPG	1:2
γ -CD:PIG	1:3

表 1.2 線状高分子とシクロデキストリンの包接の比率

キシドのオリゴマーを合成した⁶⁾。図 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。表 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。また図 1.4 に示すように、線状高分子は太すぎずにシクロデキストリン環のサイズによく合う太さが好ましく、線状高分子の両末端から包接が進行することも明らかになっている。



図 1.4: シクロデキストリンが包接できない線状高分子

1.4 分子ナノチューブ

1993 年にさらに原田らは、シクロデキストリンを用いた分子ナノチューブの合成に成功した⁽²⁾。アミノ基のような小さな末端を有する高分子(PEG)とシクロデキストリンとの包接錯体を形成させておき、その後で錯体の両末端の置換基を大きな置換基でブロックすると、多くのシクロデキストリンを高分子に閉じこめたいわゆるポリロタキサンを合成することができる^(7,8)。次に、ポリロタキサンを水酸化ナトリウム水溶液中に溶解した状態で隣り合うシクロデキストリン間の水酸基を化学架橋剤（エピクロロヒドリン）で架橋した後、両末端の置換基を取り除き、さらに内部の線状高分子を取り除くことにより管状高分子が形成される。ポリロタキサンおよび分子ナノチューブの合成の模式図を図 1.5 に示す。

ポリロタキサンはそのままでは水やジメチルホルムアミドに溶けないが、ジメチルスルホキシドや 1M の NaOH

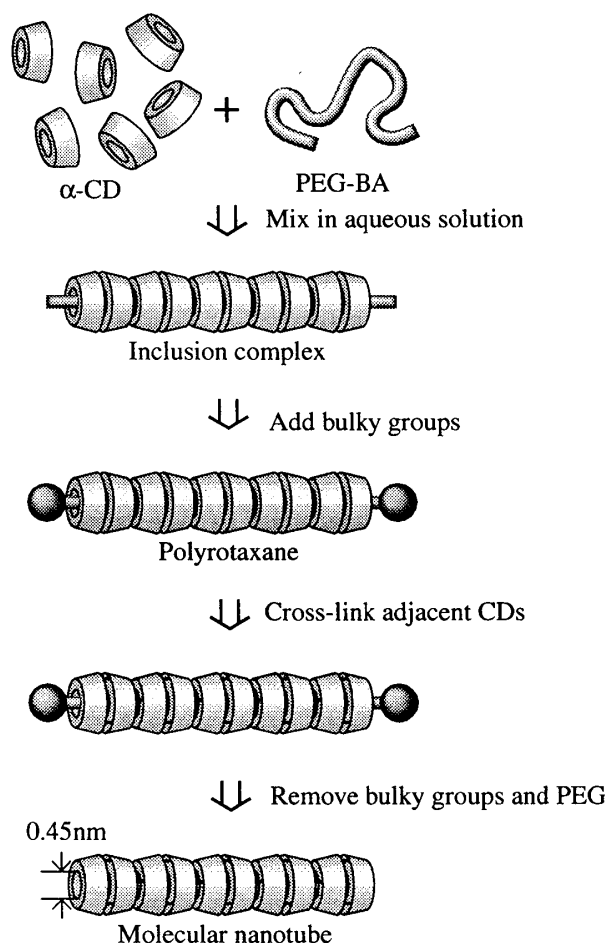


図 1.5: ポリロタキサンおよび分子ナノチューブの合成スキーム

水溶液には溶解する。強アルカリ水溶液に溶解するのは、シクロデキストリンの水酸基がこの pH で電離するためと考えられる。逆に、この溶液に HCl 水溶液を加えて中和すると直ちに沈殿が生じる。この反応は可逆的である。ポリロタキサンの構造は、元素分析、紫外線スペクトロスコピー、X 線回折および ^1H または ^{13}C NMR を用いて決定される。原田らの例では分子量 3450 の PEG 鎖に対してシクロデキストリン約 20 個が包接し、両側の大きな置換基によって閉じこめられていることが明らかになっている。

ナノチューブの性質は、NMR や紫外吸収分光およびゲル浸透クロマトグラフィーを使って調べられた。 ^1H NMR ではシクロデキストリン環の架橋が確認されており、 ^1H NMR の全てのピークが広がっていることから、生成物が高分子状であることがわかる。ちなみに、ポリロタキサンは水やジメチルホルムアミドには溶けないが、ナノチューブはこれらに溶解する。

1.5 本研究の目的

分子ナノチューブや線状高分子のように超分子の構成部品がポリマーになると、部品の相互作用エネルギーが大きくなるため、熱的な揺らぎと拮抗して複雑で興味深い挙動を示す。特に線状高分子のように柔軟な部品は、内部自由度すなわち形態エントロピーが巨大なため、超分子デザインにも大きな自由度を与える。そしてこれらの構成部品は、シンプルな形をしているため容易に粗視化され、高分子物理の対象として扱うことにより、挙動の理論予測が可能である。

本研究の目的は、シクロデキストリン、分子ナノチューブ、線状高分子といった形状がシンプルな分子部品を用いて様々なデザインの超分子構造体すなわち超分子ソフトマテリアルを実現し、その特性を理論的に予測すると共に実験的に検証することにある。そして、高分子物理がポリマー性超分子の物性を理解および予測するのに大いに役立つことを示すと共に、ポリマー性超分子が人工の分子機械と見なせるほど、高度に制御可能な材料であることを示すことにある。さらに、ポリマー性超分子でなければ実現できない微視的機構を有する革新的な材料を創出することを目指す。

2 シクロデキストリンと線状高分子の溶液中における包接挙動の理論

2.1 包接錯体の特徴とモデル化

前述のように、各種シクロデキストリン（CD）が環の内部に様々な線状高分子を包接し棒状の包接錯体を形成することが発見され、これまでに10種類以上の線状高分子との包接が確認されている^(11-13,26)。そしてCDと線状高分子の包接挙動の特徴としては、CDが低分子を包接する場合に比べて包接挙動がCDの濃度変化に対してシャープに起きることがこれまでに報告されている⁽²⁷⁾。

図 2.1(a)に示すようにCDと錯体を形成した線状高分子はCDの内径による拘束のために長軸方向以外には自由度をもたない平面ジグザク構造のような伸びきった構造をとる。そのためCDへの包接はエントロピー的には不利で線状高分子とCDにはたらく疎水結合やファンデルワールス力などの親和的相互作用によって促進される。逆に温度が上昇すると、CDが線状高分子から解離して格子空間を並進するエントロピーを回復すると共に、線状高分子は溶液中でその本来のランダムな形態のエントロピーを取り戻す。

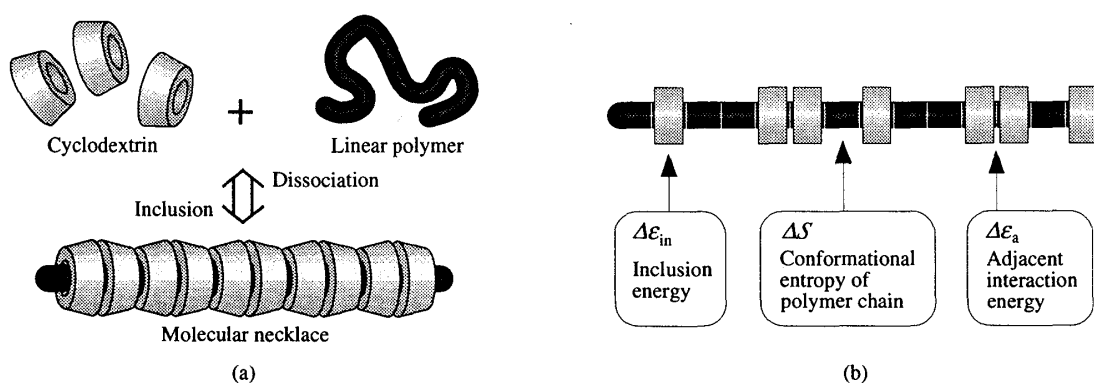


図 2.1: (a)シクロデキストリンと線状高分子の包接・解離、(b)包接錯体の格子モデル化

包接挙動を支配しているもう一つの因子として錯体中で隣接しているCD間に形成される水素結合が挙げられる。 α -CDは環の両側に合計18個の水酸基を持っており、線状高分子に包接した状態で隣接したCD間を3～6個の水素結合によりつなぎ合わせてチューブ状構造を形成していると考えられている。

このようにCDと線状高分子の包接錯体は様々な要因によって支配されている興味深い系である。本章では、線状高分子のエントロピー、包接力、隣接相互作用といった因子がこの包接・解離挙動にどのように関わっているかを理論的に検証する。

2.2 理論

まず線状高分子とCD分子からなる複合系の自由エネルギーを格子モデルを用いて計算しよう。簡単に記述するため、線状高分子のセグメントとCD分子が共に溶媒分子と同じサイズのセグメントからなる格子モデルを適用した。そしてCDの格子は必ず溶媒分子か高分子セグメントで満たされており、包接・解離に伴って系の体積が変化しないものとする。また1本の線状高分子は連続的につながった N セグメントからなり、1本の線状高分子は最大で N 個のCDにより包接される。さらに、高分子上でのCDの位置は離散的に変化してCDが常に一つの高分子セグメントを包接するものとする。

このようにモデル化すると、CDと線状高分子の包接現象は、隣接相互作用のある1次元吸着系とのアナロジーが成り立ち、図2.1(b)のように0,1シーケンスのイジングモデルが適用できる。ここで $\Delta\epsilon_{in}$ は高分子セグメント当たりの包接エネルギー、 ΔS はCD1分子の包接によって失われる高分子セグメント当たりの形態のエントロピー、そして $\Delta\epsilon_a$ は隣り合ったCD間の隣接相互作用である。そのため $\Delta F_{in} = \Delta\epsilon_{in} - T\Delta S$ は高分子セグメント当たりの包接の自由エネルギーを表す。ちなみに包接エネルギー $\Delta\epsilon_{in}$ は $\Delta\epsilon_{in} = \epsilon_{ci} - \epsilon_{si} + \epsilon_{ss} - \epsilon_{cs}$ のように定義され ϵ_{ci} 、 ϵ_{si} 、 ϵ_{ss} および ϵ_{cs} はそれぞれ高分子鎖-CD内部、溶媒分子-CD内部、溶媒分子-溶媒分子、高分子鎖-溶媒分子の相互作用エネルギーを表している。

N_c 本の線状高分子鎖と N_r 個のCD分子からなる溶液系の自由エネルギーを考えてみよう。この系には $N_m = NN_c$ 個の高分子セグメントが存在していることになる。 Ω を全系の格子総数、 i を包接したCD分子数つまり包接された高分子セグメント数とする。そして $p = i/N_m$ と $\alpha = N_r/N_m$ は全高分子セグメントに対する、包接された高分子セグメントの割合とCD分子の過剰率をそれぞれ表す。そして $\Phi_m = N_m/\Omega$ は溶液中での高分子の体積分率を表す。

最初に N_c 本のポリマーと i 個の包接したCDからなる全錯体の分配関数を見積もろう。1本の高分子鎖の長さは有限なので、その両端における隣接相互作用、つまり末端効果を厳密に考慮することは難しい。この末端の問題を回避するため、ここでは全高分子 N_c 本をつなぎ合わせた1個の巨大な環状高分子として取り扱う。そしてこの環状高分子に i 個のCDが包接しており、隣接相互作用によって h グループを形成しているものとする。このとき、巨大な環状錯体の分配関数の厳密解 $R(i)$ は図2.2に示す方法によって以下のように与えられる。

$$R(i) = \sum_{h=1}^{i \text{ or } N_m - i} R_h = \sum_{h=1}^{i \text{ or } N_m - i} \frac{i C_h}{i} \frac{N_m - i}{N_m - i} C_h h \exp\left(\frac{i\Delta F_{in} + (i-h)\Delta\epsilon_a}{k_B T}\right) \quad (2.1)$$

ここで $k_B T$ は熱エネルギーである。右辺最初の2つの因子は包接された i セグメント

の環を h グループに切断する自由度および包接されていない自由な N_m-i セグメントの環を h グループに切断する自由度を表す。次の因子 h は各 h グループをかみ合わせて高分子セグメント N_m 個と CDi 個からなる巨大な環状錯体を形成する自由度を表す。最後の因子はセグメント当たりの包接自由エネルギーと最隣接相互作用エネルギーを表している。このとき N_m と i は極めて大きいため分配関数 $R(i)$ における h の揺らぎは無視することができるので、 R_h の最大値を与える $h = h_0$ で代表して以下のように近似できる。

$$R(i) \approx \frac{i^{C_{h_0}}}{i} \frac{N_m-i^{C_{h_0}}}{N_m-i} h_0 \exp[i\Delta\bar{F}_{in} + (i-h_0)\Delta\bar{\epsilon}_a] \quad (2.2)$$

ただし、 $\Delta\bar{F}_{in} = \Delta F_{in} / k_B T$ 、 $\Delta\bar{\epsilon}_a = \Delta \epsilon_a / k_B T$ であり、 h_0 は条件 $\partial R_h / \partial h = 0$ により以下のように与えられた。

$$h_0 = N_m \left[\frac{1 - \sqrt{1 - 4[1 - \exp(\Delta\bar{\epsilon}_a)]p(1-p)}}{2[1 - \exp(\Delta\bar{\epsilon}_a)]} \right] \quad (2.3)$$

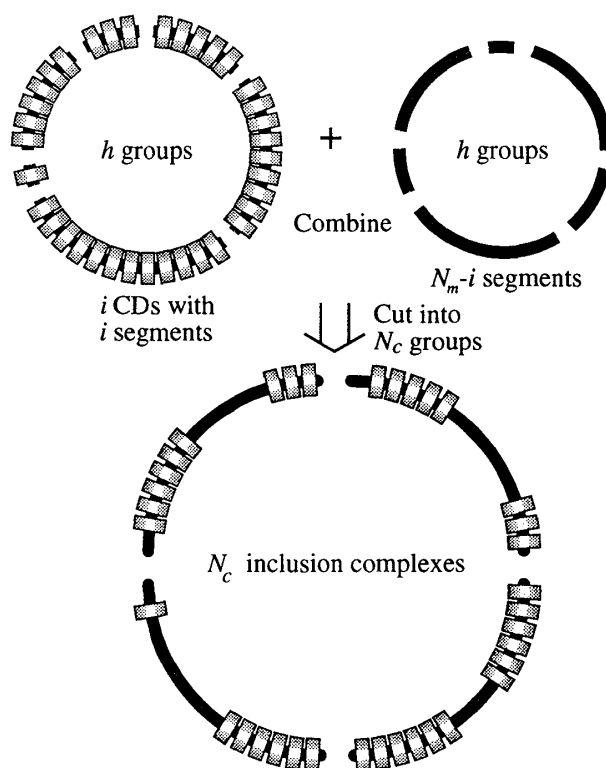


図 2.2: 包接錯体上でのシクロデキストリンの配置に起因する分配関数 $N(i)C(i)$ を計算する手順。上の二つの円に切れ込みを入れてかみ合わせる自由度は(2.1)式右側の 2 つの因子で表す。

次にこの巨大環状錯体を本来の N_c 本の包接錯体に切断する。全ての高分子鎖の長さが N セグメントなので、切断箇所を選ぶ自由度はわずか N 通りしかない。線状高分子の切断に伴い CD 間の隣接層相互作用は $p-p_c$ の確率で切断されて、隣接相互作用エネルギー $\Delta\epsilon_a$ が失われるとする。ただし、 $p_c = h_0/N_m$ とする。これらの因子を考慮することで、 N_c 本への切断に伴う分配関数が与えられる。

$$C(i) = N \exp \left[-N_c (p - p_c) \frac{\Delta\epsilon_a}{k_B T} \right] \frac{\Omega^{N_c}}{N_c!} \quad (2.4)$$

右辺最後の因子は切断した N_c 本の錯体を格子空間上に配置する自由度を表している。

次に解離している $N_r - i$ 個の CD 分子に着目する。包接しているときと同様に、解離した CD 間にも隣接相互作用エネルギーがはたらいてチューブ状構造を形成することができるとする。解離した $N_r - i$ 個の CD が d 本のチューブ状構造 (CD 単分子を含む) を形成したとすると、解離した CD 間に $N_r - i - d$ 個の隣接相互作用が存在することになる。このとき、解離した CD の分配関数 $D(i)$ が以下のように表される。

$$D(i) = \sum_{d=0}^{N_r-i} D_d = \sum_{d=0}^{N_r-i} \frac{N_r-i}{N_r-i} \frac{C_d}{d!} \frac{\Omega^d}{k_B T} \exp \left[\frac{(N_r-i-d)\Delta\epsilon_a}{k_B T} \right] \quad (2.5)$$

右辺最初の 2 項はそれぞれ $N_r - i$ 個の解離した CD のグループ化の自由度および配置の自由度を表している。 $R(i)$ の場合と同様に、チューブ状構造の本数 d は非常に大きいためその揺らぎは無視することができるので、 D_d の最大値を与える d_0 で代表することにより $D(i)$ は以下のように近似される。

$$D(i) \approx \frac{N_r-i}{N_r-i} \frac{C_{d_0}}{d_0!} \frac{\Omega^{d_0}}{k_B T} \exp \left[(N_r-i-d_0)\Delta\epsilon_a \right] \quad (2.6)$$

ここで d_0 は条件 $\partial D_d / \partial d = 0$ より次のように得られる。

$$d_0 = N_m \left[\frac{-1 + \sqrt{1 + 4\Phi_m(\alpha - p)[1 + \exp(\Delta\bar{\epsilon}_a)]}}{2\Phi_m[1 + \exp(\Delta\bar{\epsilon}_a)]} \right] \quad (2.7)$$

以上より、系全体の分配関数が以下のように与えられる。

$$Z(i) = N(i)C(i)D(i) \quad (2.8)$$

(2.8) 式対数を取ることで、高分子セグメント当たりの無次元化した自由エネルギーが包接率 p の関数として得られる。

$$\begin{aligned} \bar{F}(p) \equiv \frac{F(p)}{N_m k_B T} = & - \left[p(1-q) + (p-p_c) \left(1 - \frac{1}{N} \right) q + (\alpha - p - p_d \alpha) q \right] \Delta \bar{F}_{sum} \\ & - p \ln p - (1-p) \ln(1-p) + (p-p_c) \ln(p-p_c) + 2p_c \ln p_c \\ & + (1-p-p_c) \ln(1-p-p_c) + p_d \alpha (\ln \Phi_m - 1) - (\alpha - p) \ln(\alpha - p) \\ & + (\alpha - p - p_d \alpha) \ln(\alpha - p - p_d \alpha) + 2p_d \alpha \ln(p_d \alpha) \end{aligned} \quad (2.9)$$

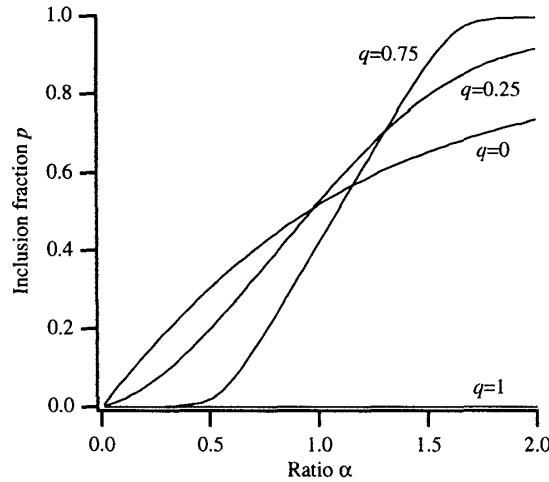


図 2.3: 異なる隣接相互作用の割合 q に対する包接率 p の α 依存性。曲線は $N=100$, $\Phi_i=10^{-4}$, $\Delta\bar{F}_{sum}=10$ の条件で $\partial\bar{F}(p)/\partial p=0$ から得られた。

ただし、 $p_d = d_0 / N_r$, $\Delta\bar{F}_{sum} = \Delta\bar{F}_{in} + \Delta\bar{E}_a$ および $q = \Delta\bar{E}_a / \Delta\bar{F}_{sum}$ とする。

2.3 結果と考察

図 2.3 は錯体形成の自由エネルギー $\Delta\bar{F}_{sum}$ が一定のもとで隣接相互作用の割合 q を変化させたときに、 $\partial\bar{F}(p)/\partial p=0$ の条件から得られた p の α 依存性を表す。 $q=0$ のとき、つまり隣接相互作用がない場合では α の増大、つまり CD の増加に比例して p が増加してから緩やかに飽和する。これは包接挙動が協同的でないことを表しており、CD と低分子の錯体形成と同じ特徴である。一方、 q が増大、つまり隣接相互作用の比率が高くなると CD の増加に対して S 字カーブを描くように錯体を形成し、より早い段階で完全な錯体を形成する。これは CD がある濃度以上になるとチューブ状構造を形成し、その強力な包接力で安定な錯体を形成することを意味している。しかしいくらチューブ状構造を形成しても $q=1$ 、つまり包接力がない条件では錯体を形成しない。

図 2.4(a) は $\Delta\bar{F}_{sum}$ が一定のもとで q を変化させたときの p の N 依存性を示している。 $q=0$ のとき、 p は N の変化に対して全く依存していない。 q が増大すると錯体形成の境界値が大きな N の方にシフトしていく。図 2.4(b) は α -CD とポリエチレングリコールの混合系における p の N 依存性を実際に調べた原田らの実験結果と、(2.9) 式から得られたフィッティングカーブの比較である。このフィッティングカーブでは包接自由エネルギー $\Delta\bar{F}_{in}=3.24$ 、隣接相互作用エネルギー $\Delta\bar{E}_a=5.76$ という条件で得られた。グラフに示したように理論曲線は実験結果とよく一致した。これは包接力に比べて隣接相互作用の方が約 2 倍大きいことを示しており、CD 間に形成される強力な水

素結合の効果を裏付けるものである。

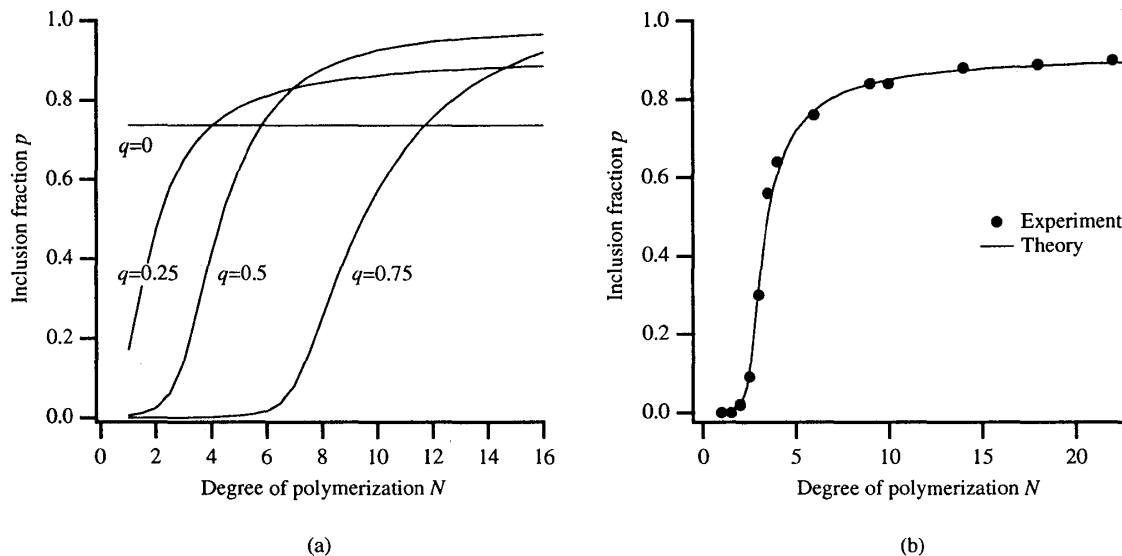


図 2.4: (a) 異なる隣接相互作用の割合 q における包接率 p の N 依存性。曲線は $\alpha=2$, $\Phi_t=10^{-4}$, $\Delta\bar{F}_{sum}=10$ の条件で $\partial\bar{F}(p)/\partial p=0$ から得られた。(b) 原田らによる包接率と高分子重合度 N の実験結果と、 $\alpha=1$, $\Phi_t=0.002$, $\Delta\bar{F}_{sum}=9$, $q=0.36$ の条件で (2.9) 式の $\partial\bar{F}(p)/\partial p=0$ から得られたフィッティング曲線。

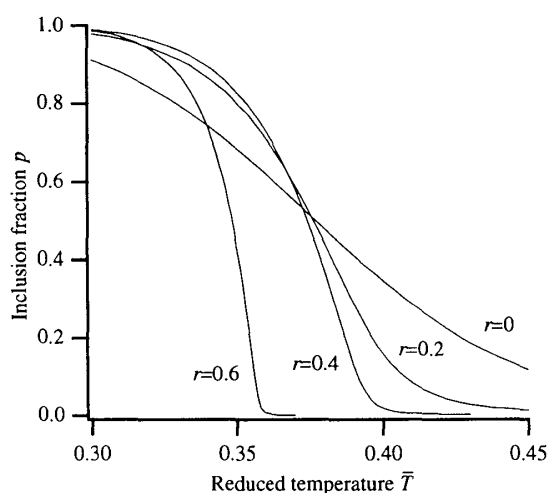


図 2.5: 異なる r に対する包接率 p の換算温度 $\bar{T}$ 依存性。曲線は $\alpha=1$, $N=100$, $\Phi_t=10^{-4}$, $\Delta\bar{S}=6$ の条件で $\partial\bar{F}(p)/\partial p=0$ より得られた。

次に包接挙動の温度依存性の検証を試みた。ここで、錯体形成エネルギーにおいて隣接相互作用エネルギーが占める比率 $r = \Delta\epsilon_a / (\Delta\epsilon_{in} + \Delta\epsilon_a)$ 、換算エントロピー $\Delta\bar{S} = \Delta S / k_B$ と換算温度 $\bar{T} = T / T_0$ を導入した。ただし換算の基準温度は $T_0 = (\Delta\epsilon_{in} + \Delta\epsilon_a) / \Delta S$ とする。図 2.5 は $\Delta\bar{S}$ が一定のもとで r を変化させたときの包接率 p の換算温度 $\bar{T}$ 依存性を示す。 r が小さいとき、 p は CD と低分子間の通常の包接同様に徐々に減少して解離していく。一方、 r が増加していくと p は協同的に減少し、より早く完全に解離する。この傾向は分子ナノチューブと線状高分子の包接挙動に似通っている。

このように CD と線状高分子の溶液中での包接挙動を格子モデルによって理論的に取り扱い、隣接相互作用がないときには低分子間の包接と同様に温度や濃度変化に対して緩やかに包接・解離するのに対して、隣接相互作用が強いときには温度や濃度変化に対して協同的でシャープな挙動になることが分かった。またより安定な錯体形成には包接力と隣接相互作用の両方がバランスよく必要であることが明らかになった。

3 分子ナノチューブと線状高分子の溶液における包接・解離転移の理論

3.1 包接錯体の特徴とモデル化

本章では溶液中における分子ナノチューブと線状高分子の包接錯体形成挙動(図 3.1)を理論的に調べる。線状高分子の形態のエントロピーとナノチューブへの包接エネルギーに加えて、線状高分子に対する溶媒の種類すなわち、貧溶媒あるいは良溶媒も包接解離挙動を支配するもう一つの重要な因子である。この効果は Flory-Huggins の格子モデルを用いて考慮されている。

ナノチューブと錯体を形成した線状高分子はナノチューブの内径による拘束のためにナノチューブの長軸方向以外には自由度をもたない平面ジグザク構造のような伸びきった構造をとる。そのため線状高分子のナノチューブへの包接はエントロピー的には不利で

線状高分子とナノチューブの親和的相互作用によって促進される。言い換えると、温度の増大に伴い線状高分子はナノチューブから解離して溶液中でランダムな形態をとりエントロピーが増大する。このエントロピーは線状高分子がランダムな形態をとっている場合にはその長さに比例して増大する。したがって、長い線状高分子とナノチューブでは、包接・解離に伴って非常に大きなエントロピーの変化が起こるため、このような錯体形成においては転移的な挙動が期待できる。

分子ナノチューブと線状高分子、溶媒分子を含んだ系の自由エネルギーを見積もるために、我々は以下のような格子モデルを用いた。ナノチューブと線状高分子は格子空間 (Ω を総格子数、 z を格子の配位数とする) において 1 サイトを占めている溶媒分子と同じ大きさのセグメントから構成されているものと仮定する。さらに簡単のため、チューブは完全に剛直で線状高分子と同じ長さであり、ナノチューブと線状高分子はともに N セグメントから成るものとする。ナノチューブの内側は線状高分子、または溶媒分子によって満たされており、そのためチューブセグメントは線状高分子または溶媒分子と同時に 1 格子サイトを占める。ナノチューブから解離した線状高分子は多くの内部自由度を有した柔軟な形態をとっているのに対し、ナノチューブへ包接すると線状高分子はその形態を剛直な棒状のものへ劇的に変化させ、内部自由度を失う。そのためチューブに完全に包接された棒状の線状高分子の配置には Ω 通りしかなく、これは解離している柔軟な線状高分子の $\Omega z(z-1)^{N-2}$ 通りよりはるかに少ない。

N_t と N_c をそれぞれ溶液中の分子ナノチューブと線状高分子の全本数とし、 i をチュ

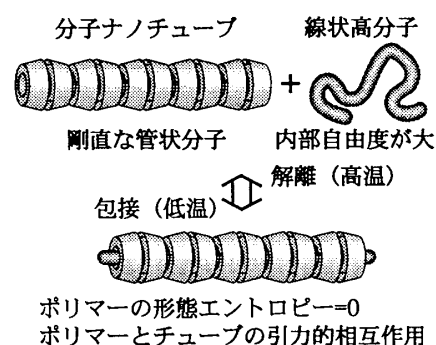


図 3.1 分子ナノチューブによる線状高分子の包接

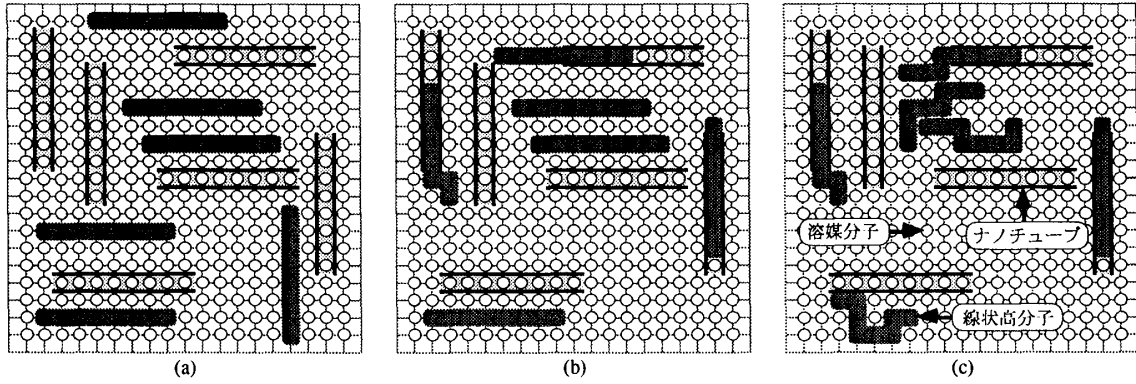


図 3.2: 分子ナノチューブと線状高分子から成る系の格子モデル化。包接された線状高分子はチューブに被覆されているのに対して、チューブから解離した線状高分子間には相互作用が働く。

ープと線状高分子による包接錯体の本数とする。このとき $p=i/N_t$ と $\alpha=N_c/N_t$ をそれぞれ包接したチューブの全チューブに対する割合、全線状高分子数の全ナノチューブ数に対する割合とする。Flory-Huggins の理論を用いて、我々は図 3.2(c)に示すように線状高分子の一部がナノチューブから解離して相互作用をするような系の自由エネルギー $-F$ の p と α 依存性を調べる。

3.2 理論

初めに我々は図 3.2(a)に示すように全ての線状高分子がチューブから解離した状態を基準にした系のエネルギーを見積もる。図 3.2(b)のように i 本の線状高分子が i 本のナノチューブに完全に包接し、残りは解離している状態を考える。線状高分子の 1 セグメントがチューブに包接されると $z-2$ 箇所の高分子セグメント-溶媒分子間相互作用とチューブセグメント-溶媒分子相互作用が $z-2$ 箇所の線状高分子セグメント-チューブ間相互作用と溶媒分子間相互作用に置き換えられる。したがって、線状高分子 1 本のチューブに対する包接エネルギーは以下のように与えられる。

$$\Delta E_{in} = -(z-2)(\epsilon_{ci} - \epsilon_{si} + \epsilon_{ss} - \epsilon_{cs})Ni \equiv -\Delta \epsilon_{in} Ni \quad (3.1)$$

ただし ϵ_{ci} 、 ϵ_{si} 、 ϵ_{ss} 、 ϵ_{cs} はそれぞれ、線状高分子セグメント-チューブ、チューブセグメント-溶媒分子、溶媒分子-溶媒分子、高分子セグメント-溶媒分子の相互作用エネルギーとする。一方、解離した線状高分子は図 3.2(c)のように線状高分子同士で、またはチューブの外側と相互作用をする。Flory-Huggins の理論によれば、線状高分子間の相互作用エネルギー ΔE_{int} は以下のように見積もられる。

$$\Delta E_{int} = -(\epsilon_{cc} + \epsilon_{ss} - 2\epsilon_{cs}) \frac{zN^2(N_c - i)^2}{2\Omega} - (\epsilon_{oo} + \epsilon_{ss} - 2\epsilon_{so}) \frac{zN^2N_t^2}{2\Omega}$$

$$\begin{aligned}
& -(\varepsilon_{co} + \varepsilon_{ss} - \varepsilon_{cs} - \varepsilon_{so}) \frac{zN^2N_t(N_c - i)}{\Omega} \\
& \equiv -\Delta\varepsilon_{cc} \frac{N^2(N_c - i)^2}{\Omega} - \Delta\varepsilon_{oo} \frac{N^2N_t^2}{\Omega} - \Delta\varepsilon_{co} \frac{N^2N_t(N_c - i)}{\Omega}
\end{aligned} \quad (3.2)$$

ただし、 ε_{cc} 、 ε_{oo} 、 ε_{so} 、 ε_{co} はそれぞれ、線状高分子-線状高分子、チューブ外側-チューブ外側、溶媒分子-チューブ外側、線状高分子-チューブ外側の相互作用エネルギーとする。ここで $\Delta\varepsilon_{cc}$ 、 $\Delta\varepsilon_{oo}$ 、 $\Delta\varepsilon_{co}$ を以下のように定義する。

$$\begin{aligned}
\Delta\varepsilon_{cc} &= \frac{z}{2}(\varepsilon_{cc} + \varepsilon_{ss} - 2\varepsilon_{cs}) \\
\Delta\varepsilon_{oo} &= \frac{z}{2}(\varepsilon_{oo} + \varepsilon_{ss} - 2\varepsilon_{so}) \\
\Delta\varepsilon_{co} &= z(\varepsilon_{co} + \varepsilon_{ss} - \varepsilon_{cs} - \varepsilon_{so})
\end{aligned} \quad (3.3)$$

したがって、線状高分子の包接、線状高分子間相互作用および線状高分子とチューブ外側の相互作用による全エネルギー変化は以下ようになる。

$$\begin{aligned}
\Delta E(i) &= \Delta E_{in} + \Delta E_{int} \\
&= -\Delta\varepsilon_{in} Ni - \Delta\varepsilon_{cc} \frac{N^2(N_c - i)^2}{\Omega} - \Delta\varepsilon_{oo} \frac{N^2N_t^2}{\Omega} - \Delta\varepsilon_{co} \frac{N^2N_t(N_c - i)}{\Omega}
\end{aligned} \quad (3.4)$$

i を含まない右辺第 3 番目の項を省略し、溶液中におけるチューブの体積分率 Φ_t 、チューブの包接率 p 、線状高分子のチューブに対する過剰率 α を用いて (3.4) 式を書き換えると以下ようになる。

$$E(p) = NN_t \left[-\Delta\varepsilon_{in} p - \Phi_t \Delta\varepsilon_{co} (\alpha - p) - \Phi_t \Delta\varepsilon_{cc} (\alpha - p)^2 \right] \quad (3.5)$$

次に我々は、チューブと包接錯体を形成している i 本の線状高分子に着目する。これらの線状高分子は必ずしもチューブに完全に包接しているとは限らない。つまり図 3.3(c) に示したように部分的にチューブからはみ出している包接錯体も存在する。簡単のため、我々はチューブから部分的にはみ出した線状高分子は、互いに相互作用しないが、完全に解離した線状高分子とは相互作用するものとする。このとき 1 本の包接錯体の分配関数 B は、

$$B(p) = \sum_{n=0}^{N-1} (z-1)^n \left[1 - \Phi_t (\alpha - p) \right]^n \exp \left[\frac{-n(\Delta\varepsilon_{in} - 2\Phi_t \Delta\varepsilon_{cc} (\alpha - p))}{k_B T} \right] \quad (3.6)$$

となる。ここで n はチューブからはみ出した線状高分子セグメント数、 $k_B T$ は熱エネルギーとする。ここで以下のように定義される温度 T_c を導入する。

$$T_c = \Delta\varepsilon_{in} / [k_B \ln(z-1)] \equiv \Delta\varepsilon_{in} / \Delta S \quad (3.7)$$

ΔS は共有結合の自由回転に基づく線状高分子 1 セグメント当たりの包接・解離に伴

うエントロピー変化を表す。 $T=T_c$ のときに包接エネルギーと線状高分子のエントロピーが釣り合う。式(3.6)は以下のように簡単な形に変形できる。

$$B(p) = \frac{1 - \exp[NC(p)]}{1 - \exp[C(p)]} \quad (3.8)$$

ただし、

$$C(p) = (1 - 1/\bar{T})\Delta S/k_B - \Phi_t(\alpha - p)(1 - \bar{\Theta}_{cc}/\bar{T}) \quad (3.9)$$

とする。ここで無次元化した温度 $\bar{T} = T/T_c$ と無次元化した Θ 温度 $\bar{\Theta}_{cc} = 2\Delta\epsilon_{cc}/k_B T_c$ を導入する。包接した状態の線状高分子は互いに独立なので、包接している i 本の線状高分子全ての分配関数は B^i になる。

$N_c - i$ 本の解離した線状高分子、 $N_t - i$ 本の空のナノチューブ、 i 本の包接錯体の配置の全ての自由度を計算することで系全体の分配関数 $Z(i)$ が以下のように求められる。

$$Z(i) = \frac{(\Omega z)^{N_c - i}}{(N_c - i)!} \frac{(\Omega z)^{N_t - i}}{(N_t - i)!} \frac{(\Omega z)^i}{i!} \prod_{j=0}^{N_t + N_c - i - 1} \left(1 - \frac{Nj}{\Omega}\right)^N \times B^i(z - 1)^{N(N_c - i)} \exp\left(-\frac{\Delta E(i)}{k_B T}\right) \quad (3.10)$$

ここで、右辺の初めの2つの因子は解離している線状高分子と空のナノチューブを格子空間に配置する自由度を表す。3番目の因子は包接錯体を格子空間に配置する自由度を、4番目の因子は排除体積効果によるものである。

排除体積効果の因子に以下のような近似を導入し、

$$\prod_{j=0}^{N_t(1+\alpha-p)-1} \left(1 - \frac{Nj}{\Omega}\right)^N \approx \exp\left[-\frac{NN_t\Phi_t}{2}(1+\alpha-p)^2\right] \quad (3.11)$$

式(3.10)の対数を取ることで、ナノチューブ1本当たりの無次元化した自由エネルギー $\bar{F}(p)$ がナノチューブの包接率 $p = i/N_t$ の関数として以下のように求まる。

$$\begin{aligned} \bar{F}(p) &\equiv \frac{F(p)}{N_t k_B T} \\ &= \left[\frac{N\Delta S}{k_B} \left(1 - \frac{1}{\bar{T}}\right) - N\Phi_t \left(1 - \frac{\bar{\Theta}_{cc}}{\bar{T}}\right) + \ln \frac{Nze}{\Phi_t} \right] p + \frac{N\Phi_t(\alpha - p)^2}{2} \left(1 - \frac{\bar{\Theta}_{cc}}{\bar{T}}\right) \\ &\quad - p \ln B(p) + (\alpha - p) \ln(\alpha - p) + (1 - p) \ln(1 - p) + p \ln p \end{aligned} \quad (3.12)$$

ここで、 p に独立な項は省略するとともに、 $\bar{\Theta}_{cc} = \Delta\epsilon_{cc}/k_B T_c$ で定義される無次元化した温度 $\bar{\Theta}_{cc}$ を導入した。

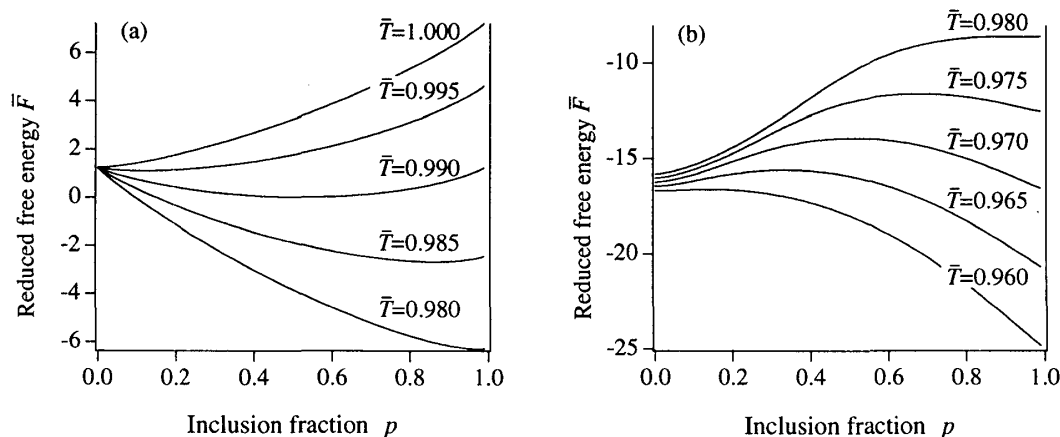


図 3.3:異なる換算温度における自由エネルギー $\bar{F}(p)$ の分子ナノチューブの包接率 p 依存性。線状高分子に対して (a) 良溶媒の時、(b) 貧溶媒の時。曲線は(3.12)式から $N=500$ 、 $z=6$ の条件で、(a)では、 $\Phi_t=0.01$ 、 $\bar{\Theta}_{cc}=0.66$ 、(b)では $\Phi_t=0.1$ 、 $\bar{\Theta}_{cc}=1.33$ から得られた。

3.3 結果と考察

図 3.3 は異なる換算温度 $\bar{T}$ における自由エネルギー $\bar{F}(p)$ の p 依存性を示す。(a)、(b) はそれぞれ線状高分子に対する良溶媒領域($\bar{T} > \bar{\Theta}_{cc}$)、貧溶媒領域($\bar{T} < \bar{\Theta}_{cc}$)で場合分けされている。図 3.3(a)は $0 \leq p \leq 1$ の領域で常に下に凸の形をしているため、良溶媒中では $\bar{T}$ の変化に対して線状高分子は徐々に包接・解離挙動を示すことが分かる。一方、線状高分子に対して貧溶媒中では式(3.12)の右辺の第 2 項の寄与により図 3.3(b)に示したように自由エネルギーに 2 つの極小値を生じる。そのため 2 つの安定な包接率が存在し、 $\bar{T}$ の変化に対して可逆的な包接・解離転移が起こることが分かる。

図 3.4 は良溶媒中の異なる N に対して、 $\partial \bar{F}(p) / \partial p = 0$ の条件で得られる p の平衡値の $\bar{T}$ 依存性である。 N が増大するのに従い、包接解離挙動がシャープになり、 $N \rightarrow \infty$ の極限では $\bar{T} = 1$ におい

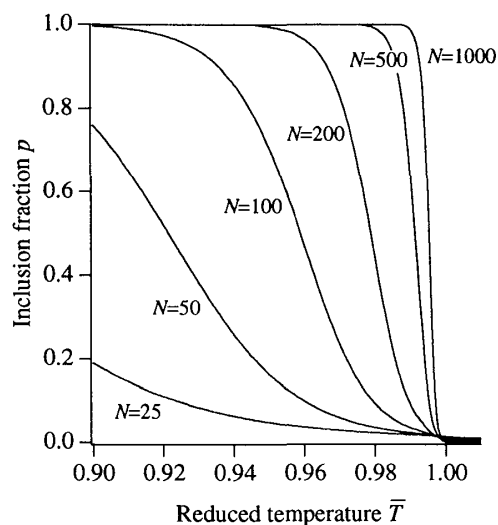


図 3.4.良溶媒中での異なる N に対する分子ナノチューブの包接率 p の換算温度 $\bar{T}$ 依存性。曲線は $z=6$ 、 $\Phi_t=0.01$ 、 $\bar{\Theta}_{cc}=1.00$ の条件で $\partial \bar{F}(p) / \partial p = 0$ から得られた。

て履歴を伴わない2次転移的な挙動に近づいていく。一方、図3.5に示した $p-\bar{T}$ 曲線は、線状高分子に対して貧溶媒の $\bar{T} \ll \bar{\Theta}_{cc}$ を満たす条件では包接・解離の1次転移が起こることを示している。

図3.6に p の α 依存性を示す。 $\bar{\Theta}_{cc}$ が1のときには $p=1$ で飽和するのに対し、より貧溶媒の $\bar{\Theta}_{cc}$ が1より大きいときにはナノチューブは線状高分子を一度包接するが、さらに線状高分子を添加すると線状高分子は解離していく。これは過剰に存在する解離した線状高分子同士の引力的相互作用によって、一度包接された線状高分子がチューブの外に引き戻されることを意味している。特に $\bar{\Theta}_{cc}$ が大きいときには、包接している線状高分子が一次転移的に解離することが分かった。

このように、Flory-Hugginsの格子モデルを用いて、分子ナノチューブと線状高分子の包接・解離挙動が理論的に調べられた。良溶媒中では温度の変化に対して線状高分子はナノチューブと連続的に包接・解離するのに対し、貧溶媒中では履歴を伴った包接・解離転移が起こることが分かった。

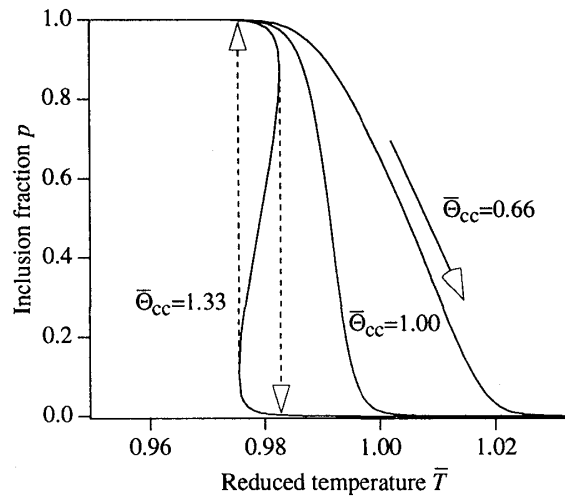


図3.5: 異なる $\bar{\Theta}_{cc}$ に対する分子ナノチューブの包接率 p の換算温度 $\bar{T}$ 依存性。曲線は $N=500$ 、 $z=6$ 、 $\Phi_l=0.1$ の条件で $\partial\bar{F}(p)/\partial p=0$ から得られた。

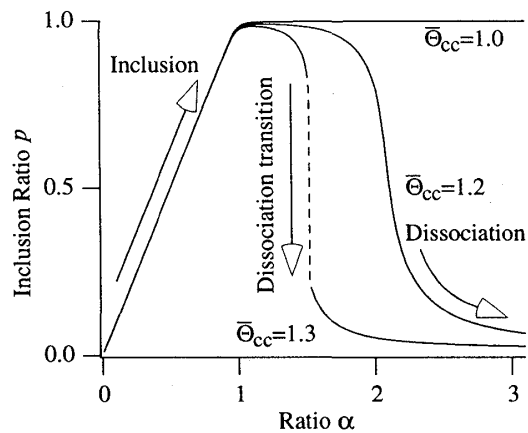


図3.6: 異なる $\bar{\Theta}_{cc}$ に対する分子ナノチューブの包接率 p の $\alpha = N_c/N_l$ 依存性。曲線は $N=500$ 、 $z=6$ 、 $\bar{T}=0.985$ 、 $\Phi_l=0.05$ の条件で $\partial\bar{F}(p)/\partial p=0$ から得られた。

4 ブロックコポリマーを包接した分子ナノチューブの溶液中でのスイッチング転移理論

4.1 スイッチング錯体の特徴とモデル化

これまでは1種類の高分子に分子ナノチューブを包接させることを考えてきたが、序論でも述べたようにシクロデキストリンは複数種の線状高分子と錯体を形成する。そしてこれらの線状高分子は化学反応によりつなぎ合わせてブロックコポリマーにすることが可能である。またポリロタキサン合成において示されたように、線状高分子にシクロデキストリンを包接させたまま線状高分子の両端にシクロデキストリンが抜けることがないようにシクロデキストリンの空洞よりも大きな置換基をつけることも可能である。

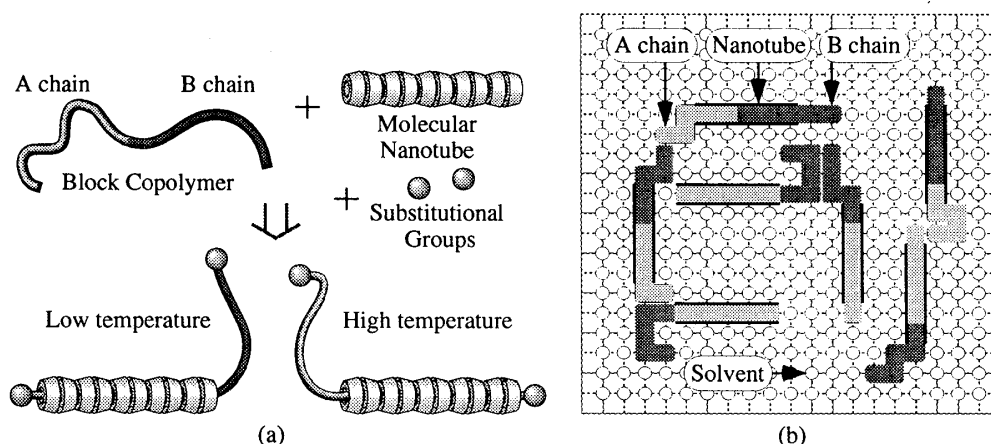


図 4.1. (a) 分子ナノチューブとブロックコポリマーからなるスイッチング錯体
(b) スイッチング錯体溶液の格子モデル化

ではここで、図 4.1(a)に示すようにポリマーA、ポリマーB という2種類の線状高分子をつなぎ合わせたブロックコポリマーを分子ナノチューブが包接した錯体を考えてみよう。そしてポリロタキサンと同様にブロックコポリマーの両端に大き

な置換基をつけてナノチューブが抜け出ないとする。分子ナノチューブの長さをそれぞれの高分子よりも短くしておけばチューブは抜けることなくブロックコポリマー上を動くことが出来ると考えられる。2種類の線状高分子の包接エネルギーや形態エントロピーを考慮すれば温度や溶媒の変化によってチューブをスイッチさせることが可能である。そこでこの錯体を「スイッチング錯体」と名づけた。各ポリマーの形態のエントロピーおよびナノチューブとの包接エネルギーの大小関係に加え、包接されていない高分子間には相互作用できるので、ポリマーA、B間の相溶性もスイッチン

グ挙動を支配する重要な因子として考えられる。この章ではこのスイッチング錯体における分子ナノチューブのスイッチ挙動を理論的に考察する。

3章と同様に、ナノチューブと線状高分子は格子空間（ Ω を総格子数、 z を格子の配位数とする）において1サイトを占めている溶媒分子と同じ大きさのセグメントから構成される(図 4.1(b))。ナノチューブは解離しないため、ナノチューブの占有する格子は常にセグメントAまたはセグメントBで満たされているとする。そしてチューブは完全に剛直で線状高分子と同じ長さであり、そのためナノチューブと各線状高分子はともに N セグメントから成るものとする。よってナノチューブはブロックコポリマー上を線状高分子Aと線状高分子Bのあいだを N セグメント移動できることになる。ナノチューブからはみ出した線状高分子は多くの内部自由度を有した柔軟な形態をとっているのに対し、ナノチューブへ包接すると線状高分子はその形態を剛直な棒状のものへ劇的に変化させ、内部自由度を失う。そしてこのようなスイッチング錯体 N_c 本が溶液全体に溶解しているものとする。

4.2 理論

初めにナノチューブのスイッチに伴う自由エネルギー変化を、線状高分子 A を完全に包接している状態を基準に考えてみる。ナノチューブが線状高分子 B に向かって1セグメント移動すると $z-2$ 個の A セグメント-チューブ内壁相互作用と $z-2$ 個の B セグメント-溶媒分子相互作用が、 $z-2$ 個の B セグメント-チューブ内壁相互作用と $z-2$ 個の A セグメント-溶媒分子相互作用に置き換えられる。ここで n をナノチューブに包接されてる B セグメントの個数、つまり線状高分子 A を完全に包接している状態を基準にした移動セグメント数とする。このとき自由エネルギー変化 $F_s(n, T)$ は以下のように表される。

$$\begin{aligned} F_s(n, T) &= n[(z-2)(\epsilon_{ai} - \epsilon_{as} - \epsilon_{bi} + \epsilon_{bs}) - T(S_a - S_b)] \\ &\equiv n(\Delta\epsilon_s - T\Delta S_s) \end{aligned} \quad (4.1)$$

ただし ϵ_{ai} 、 ϵ_{as} 、 ϵ_{bi} 、 ϵ_{bs} はそれぞれ a セグメント-チューブ内壁、a セグメント-溶媒分子、b セグメント-チューブ内壁、b セグメント-溶媒分子間の相互作用エネルギーとする。また線状高分子 a、b は、包接していない自由な状態で1セグメント当たりそれぞれ ΔS_a 、 ΔS_b の形態エントロピーをもつが包接されると、このエントロピーを完全に失うものとする。これらのエネルギーやエントロピーは各ポリマーの長さ N に比例するため、ブロックコポリマーが長くなれば移動に伴って非常に大きな自由エネルギーの変化が生じる。そして温度 $T = T_s \equiv \Delta\epsilon_s / \Delta S_s$ のとき、ポリマー A と B への包接力が釣り合う。特に N が無限に大きい場合には T_s で二次転移的にナノチューブ

がスイッチすることが期待される。

一方、ナノチューブからはみ出している線状高分子は被覆されていないので相互作用することができる。そこで線状高分子A、B間の相溶性に着目してみる。 n 個のBセグメントを包接しているスイッチング錯体が、平均で $\bar{n}$ 個のBセグメントを包接している他のスイッチング錯体と相互作用をしているとする。他のスイッチング錯体の存在確率を平均場近似で表すと線状高分子間の相互作用エネルギー $E_i(n, T)$ は以下のよう表される。

$$E_i(n, T) = -np\Phi\Delta\epsilon_{aa} - n(1-p)\Phi\Delta\epsilon_{ab} \\ -(N-n)(1-p)\Phi\Delta\epsilon_{bb} - (N-n)p\Phi\Delta\epsilon_{ab} \quad (4.2)$$

ただし、スイッチ分率 $p = \bar{n} / N$ 、ブロックコポリマー各成分の体積分率 $\Phi = NN_c / \Omega$ を導入した。またナノチューブに包接していない線状高分子のセグメントが溶液中で隣り合ったときの相互作用エネルギー $\Delta\epsilon_{aa}$ 、 $\Delta\epsilon_{bb}$ 、 $\Delta\epsilon_{ab}$ を以下のように定義した。

$$\Delta\epsilon_{aa} = (z-2)(\epsilon_{aa} + \epsilon_{ss} - 2\epsilon_{as}) \\ \Delta\epsilon_{bb} = (z-2)(\epsilon_{bb} + \epsilon_{ss} - 2\epsilon_{bs}) \\ \Delta\epsilon_{ab} = (z-2)(\epsilon_{ab} + \epsilon_{ss} - \epsilon_{as} - \epsilon_{bs}) \quad (4.3)$$

ただし、 ϵ_{aa} 、 ϵ_{bb} 、 ϵ_{ab} 、 ϵ_{ss} はそれぞれaセグメントーaセグメント、bセグメントーbセグメント、aセグメントーbセグメント、溶媒分子ー溶媒分子の相互作用エネルギーを表す。

(4.2) 式と(4.3)式より、 n の揺らぎを考慮していないときのスイッチング錯体全体の自由エネルギー $F(n, T)$ は以下のように与えられる。

$$F(n, T) = F_s(n, T) + E_i(n, T) \\ = n\Delta\epsilon_s \left(1 - \frac{T}{T_s}\right) - np\Phi\Delta\epsilon_{aa} - n(1-p)\Phi\Delta\epsilon_{ab} \\ -(N-n)(1-p)\Phi\Delta\epsilon_{bb} - (N-n)p\Phi\Delta\epsilon_{ab}, \quad (4.4)$$

ナノチューブが線状高分子Bに向かって1セグメント移動すると自由エネルギーは

$$\Delta F = \frac{dF(n, T)}{dn} \\ = k_B T_s \left[\Delta\bar{\epsilon}_s (1 - \bar{T}) + \Phi \left[(2p-1)\bar{\Theta}_m - \bar{\Theta}_s \right] \right] \quad (4.5)$$

だけ変化する。ここで、無次元化したスイッチングエネルギー $\Delta\bar{\epsilon}_s = \Delta\epsilon_s / (k_B T_s)$ と換算温度 $\bar{T} = T / T_s$ 、相溶性パラメーター $\bar{\Theta}_m = (2\Delta\epsilon_{ab} - \Delta\epsilon_{aa} - \Delta\epsilon_{bb}) / (2k_B T_s)$ および各線状高分子のシータ温度の差分 $\bar{\Theta}_s = (\Delta\epsilon_{aa} - \Delta\epsilon_{bb}) / (2k_B T_s)$ を導入した。ただし k_B はボルツマン定数である。

n の揺らぎを考慮したスイッチング錯体 1 本の分配関数は以下のように与えられる。

$$B = \sum_{n=0}^N K^n = (1 - K^{N+1}) / (1 - K) \quad (4.6)$$

ただし

$$K = \exp[-\Delta F / (k_B T)] \quad (4.7)$$

とする。よって、錯体のスイッチ率 p は以下のように表現できる。

$$p(K) = \frac{1}{NB} \sum_{n=0}^N n K^n = \frac{-K}{1 - K^{N+1}} \left(K^N - \frac{1 - K^N}{N(1 - K)} \right) \quad (4.8)$$

(5)式と(7)式に示したように K は p の関数なのでスイッチ率 p は(4.8)式を満たすようにセルフコンシステントな数値計算で求めた。

4.3 結果と考察

図 4.2 は $\bar{\Theta}_m = 0$ の条件下で N が異なるスイッチング錯体におけるスイッチ分率 p の換算温度 $\bar{T}$ 依存性である。 N が増加するとスイッチ挙動がシャープになり $N \rightarrow \infty$ の極限では転移温度が $\bar{T} = 1$ の 2 次転移に漸近していく。

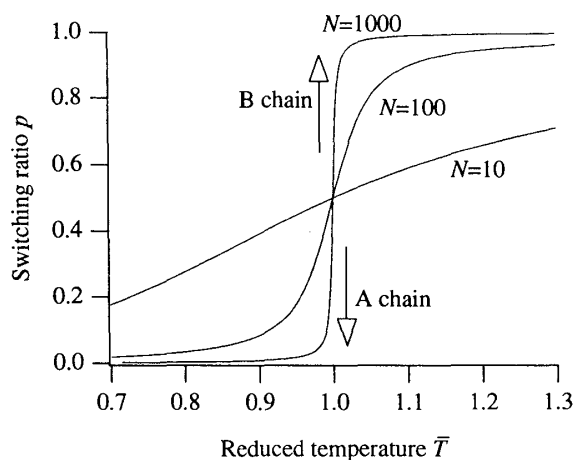


図 4.2: 2 種類の高分子が相溶性の条件で、異なる N におけるスイッチ分率 p の換算温度 $\bar{T}$ 依存性。曲線は $\bar{\Theta}_m = 0$ 、 $\Phi = 0.01$ 、 $\bar{\Theta}_s = 0$ 、 $\Delta \bar{\epsilon}_s = 1.00$ の条件で(4.8)式から得られた。

図 4.3 はポリマーが(a)相溶な場合 ($\bar{\Theta}_m \geq 0$) と(b)非相溶な場合 ($\bar{\Theta}_m < 0$) のスイッチ分率 p の換算温度 $\bar{T}$ 依存性である。相溶な場合、ナノチューブは温度変化により徐々にスイッチしていく。特に相溶性が高いほどその挙動は緩やかである。非相溶な場合、温度履歴を伴った一次のスイッチ転移を起こすことが分かる。

図 4.4 は非相溶の条件で $\bar{\Theta}_s$ を変化させたときの $p-\bar{T}$ 曲線である。各ポリマーのシータ温度の違いによりスイッチ挙動やスイッチ転移温度がシフトする様子が分かる。

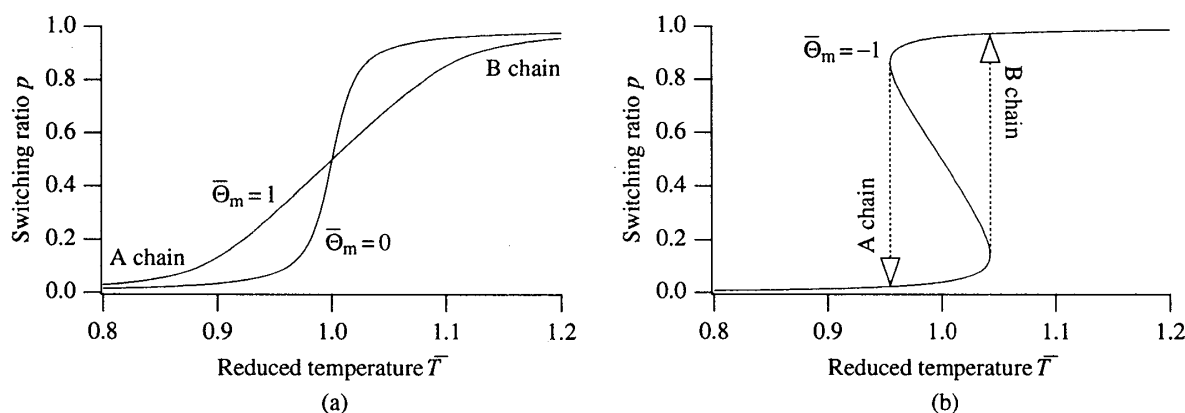


図 4.3: 2 種類の高分子が相溶性の条件で、異なる $\bar{\Theta}_m$ におけるスイッチ分率 p の換算温度 $\bar{T}$ 依存性。ブロックコポリマーが、(a)相溶性の場合、(b)非相溶性の場合。曲線は $N=500$ 、 $\Phi=0.05$ 、 $\bar{\Theta}_s=0$ 、 $\Delta\bar{\epsilon}_s=0.5$ の条件で(4.8)式から得られた。

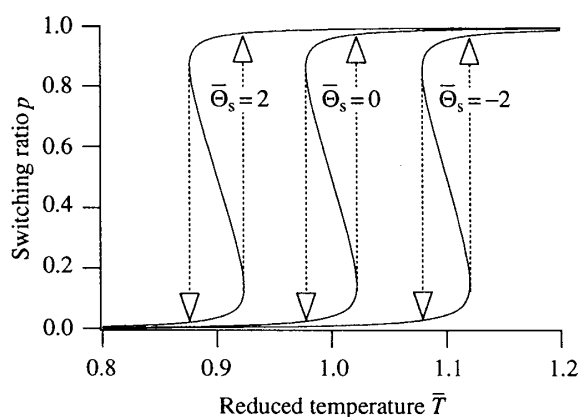


図 4.4: 2 種類の高分子が相溶性の条件で、異なる $\bar{\Theta}_s$ におけるスイッチ分率 p の換算温度 $\bar{T}$ 依存性。ブロックコポリマーが、(a)相溶性の場合、(b)非相溶性の場合。曲線は $N=500$ 、 $\Phi=0.05$ 、 $\bar{\Theta}_m=-1$ 、 $\Delta\bar{\epsilon}_s=0.5$ の条件で(4.8)式から得られた。

4.4 ナノレール

これまでは2種類の線状高分子からなるブロックコポリマーとナノチューブの包接について述べてきたが、本節では図 4.5(a)に示すような4種の線状高分子をひと続き

につなげたブロックコポリマーとチューブの包接について考える。このブロックコポリマーは十分長いものとする。このとき温度等の条件を変えることによりチューブが包接する高分子種が変化し、チューブがブロックコポリマー上を動くこと、さらに高分子種を適当に選択すれば周期的な温度変化に対しチューブが一定の方向に運動することを理論的に示す。

ここで a、b、c、d の4種類のポリマーを考える。そしてこれらの単位長さ当たりの包接のエネルギーと単位長さ当たりのエントロピーを以下のように定義する。

$$-\varepsilon_a, -\varepsilon_b, -\varepsilon_c, -\varepsilon_d \quad \text{単位長さ当たりの包接のエネルギー} \quad (4.9)$$

$$S_a, S_b, S_c, S_d \quad \text{単位長さ当たりのエントロピー} \quad (4.10)$$

またこれまでの扱いと同様に線状高分子のエントロピーはチューブが包接することにより失われるものとする。つまり高分子 a、b、c、d それぞれに単位長さの包接が起こると、系のエントロピーは S_a, S_b, S_c, S_d だけ減少する。4種類の線状高分子 a、b、c、d の長さが皆等しく L であるとし（これをポリマー a、b、c、d と呼ぶことにする）、これを a、b、c、d、a、b、c、d.. の順番で周期的につなぎ合わせて1本の長い線状高分子をつくる。そして高分子セグメントの長さ L と同じ長さの分子集合ナノチューブを1本包接させる。このとき、チューブがどの種類の線状高分子に包接しているかによってこの系の自由エネルギーが異なる。チューブが線状高分子の一番端のポリマー a の部分と完全に包接しているときのチューブの位置を原点にとり、そこから a、b、c、d.. の方向を正の方向にとると、系の自由エネルギーはチューブの位置 x の関数として以下のように書かれる（ただし m は、つないだポリマーの周期を表す整数とする）。

$$F(x, L, T) = L(-\varepsilon_a + TS_b) + [(\varepsilon_a - \varepsilon_b) - T(S_a - S_b)](x - 4mL) \quad [a \sim b: 4mL < x < (4m+1)L] \quad (4.11)$$

$$F(x, L, T) = L(-\varepsilon_b + TS_c) + [(\varepsilon_b - \varepsilon_c) - T(S_b - S_c)](x - (4m+1)L) \quad [b \sim c: (4m+1)L < x < (4m+2)L] \quad (4.12)$$

$$F(x, L, T) = L(-\varepsilon_c + TS_d) + [(\varepsilon_c - \varepsilon_d) - T(S_c - S_d)](x - (4m+2)L) \quad [c \sim d: (4m+2)L < x < (4m+3)L] \quad (4.13)$$

$$F(x, L, T) = L(-\varepsilon_d + TS_a) + [(\varepsilon_d - \varepsilon_a) - T(S_d - S_a)](x - (4m+3)L) \quad [d \sim a: (4m+3)L < x < 4(m+1)L] \quad (4.14)$$

ここで $\varepsilon_b > \varepsilon_a > \varepsilon_d > \varepsilon_c$, $S_a \cong S_b > S_c \cong S_d$ の関係が成り立つ場合を考える。つまり a と b

は共に包接エネルギーとエントロピーが大きい、エネルギー的にはbの方が安定であり、cとdは共に包接エネルギーとエントロピーが小さいがエネルギーの上ではdの方が安定であるとする。この条件を満たすとき自由エネルギーの位置 x と温度 T に対する依存性は図4.5(b)のような形になる。低温においてナノチューブはaの端からブロックコポリマーに包接し、エネルギー的により安定なbに移動する。温度を上昇させると温度が $T_{bc}=(\varepsilon_b-\varepsilon_c)/(S_b-S_c)$ の時に自由エネルギーはbc間が平らになる。ab間の傾斜はあらゆる温度で負なので、ナノチューブは逆戻りすることなくcを通過しより安定なdに移動する。逆に温度を下げていくと温度が $T_{da}=(\varepsilon_d-\varepsilon_a)/(S_d-S_a)$ の時にda間が平らになる。このときも同様に、cd間は負の傾斜なので、ナノチューブはaを通過して、より安定なbに移動する。このbは前回の低温時のbから1周期進んだ(m の値が1大きい)位置である。これを繰り返せば、チューブは図4.5(c)のように包接しているコポリマー上を正の方向に進み続けることになり、分子レベルでの能動輸送を実現する分子リニアモーター(ナノレール)として機能することが分かる。そして m 回の温度変化の後、終端のdから解離して溶液中に放出されることになる。したがって分子リニアモーターを用いて、一度包接されたナノチューブが再び解離されるまでの温度変化の回数をカウントすることにより、ブロックコポリマーの周期をカウントすることが可能である。

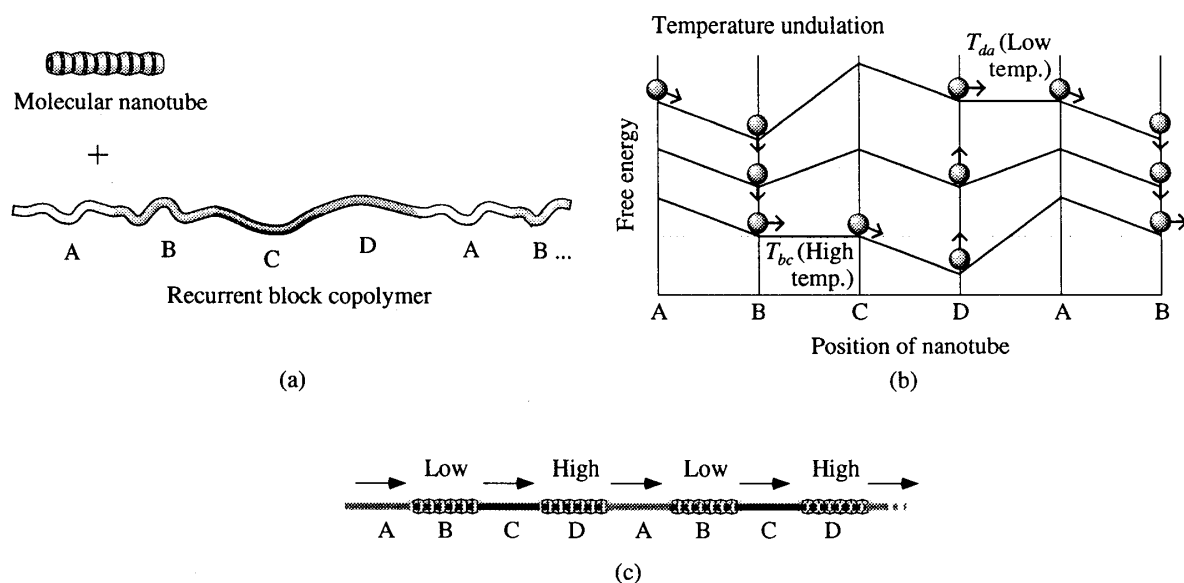


図 4.5. (a)分子ナノチューブと4種類の線状高分子を周期的につなぎ合わせたブロックコポリマー (b)周期的なブロックコポリマーを包接した分子ナノチューブの包接位置によって変化するナノレールの自由エネルギーマップの温度依存性 (c) 周期的な温度変化によるナノレールの一方方向へのステップワイズな動作のイメージ

以上のような分子モーターは、ナノチューブの代わりにシクロデキストリン1分子でも同様な動きをしそうだが、そのときには L が小さいために、自由エネルギーの凸凹の高さが著しく低くなる。その結果、熱揺らぎのためにシクロデキストリン分子は自由エネルギーの山を簡単に越えてしまい両方向に拡散してしまう。このようなところにも、高分子間の包接が熱揺らぎに左右されにくい、すなわちシャープに転移するという特徴が現れている。

以上のように、分子ナノチューブとブロックコポリマーからなる包接錯体においてブロックコポリマー上を移動する分子ナノチューブのスイッチ挙動を Flory-Huggins の格子モデルを使って理論的に調べた。その結果、ブロックコポリマーを構成する高分子同士が相溶な場合、ナノチューブは温度変化により徐々にスイッチしていくが、非相溶な場合には、温度履歴を伴った一次のスイッチ転移を起こすことが分かった。また4種類のポリマーを用いた周期的なブロックコポリマーを用い、そのエントロピーやナノチューブとの包接エネルギーを適切に選ぶと周期的な温度変化によって一方向にステップワイズな動作をする分子モーター、すなわちナノレールが実現できることを示した。

5 線状高分子と分子ナノチューブの水溶液中における包接錯体形成

5.1 本章の目的

3章では分子ナノチューブと線状高分子の混合溶液系を統計理論により取り扱い、温度、濃度、溶媒種の変化によってどのように包接挙動が変わるかを予測した。一方、実験的には、分子ナノチューブと線状高分子は無色透明であり、包接しても水溶性に変化はないため、包接したかどうか調べるのは容易ではない。そのため、包接解離を実際に観察するには何らかのプロープが有効である。原田らは分子ナノチューブ水溶液にヨウ素ヨウ化カリウム水溶液（ヨウ素液）を滴下するとヨウ素液の色が黄色から赤色に変化することを見いだした⁽¹⁵⁾。

そこで我々は図 5.1 に示すようにヨウ素液をプロープに用いて、分子ナノチューブと高分子の包接挙動の観察を試みた。ヨウ素は溶液中で分子ナノチューブに包接されると、ヨウ素でんぷん反応と同様にヨウ素がチューブ内部で直線状に配列して共役し、溶液の色が黄色から赤色に変わる(図 5.1(b))⁽²⁸⁾。もしこの赤色溶液に線状高分子を加えると、より強い包接力を持つ線状高分子がナノチューブに包接されるため、ヨウ素分子がチューブの外側に追い出されて、溶液の色が赤色からヨウ素液本来の黄色に戻ることを期待される(図 5.1(c))。

本章の目的は、実際に分子ナノチューブを合成して、水溶液中で分子ナノチューブと線状高分子の包接率の濃度依存性を測定すること、および高分子の疎水性による包接力の違いを調べることである。ナノチューブの線状高分子との包接率 p は溶液の光吸収スペクトルの変化から測定し、3章で紹介した理論の結果と比較する。さらに、水溶液中において分子ナノチューブがスターポリマーをジョイントにした分岐超分子構造体の形成を試みる。

5.2 実験

分子ナノチューブは原田らの方法に従って合成した。ナノチューブの前段階であ

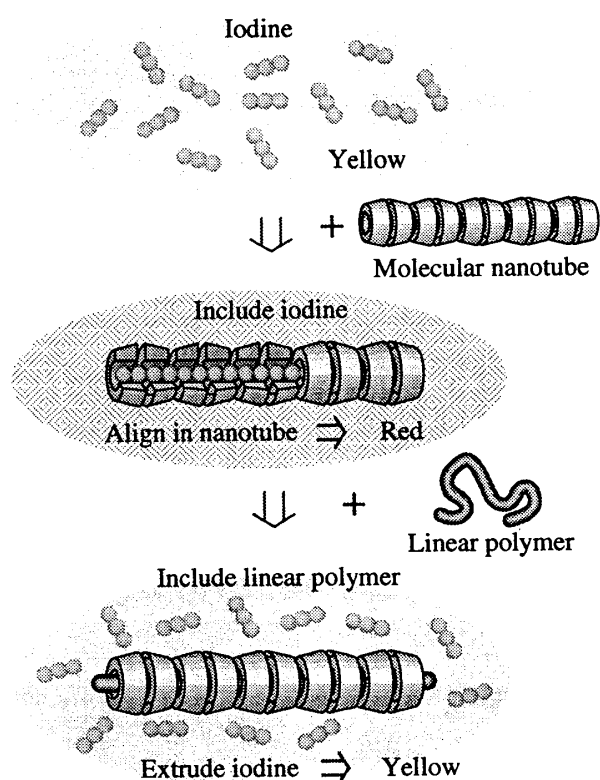


図 5.1: ヨウ素をプロープに用いた分子ナノチューブの包接錯体形成の検証方法

るポリロタキサンの合成で軸とする高分子としてはシグマ社製の poly(ethylene glycol) bis(amine) (PEG-BA)、(MW=3350)を用いた。平均分子量が約 1250 の poly(ethylene glycol)-monocetyl ether (PEG-MCE) ($C_{16}H_{33}(OC_2H_4)_{23}-OH$)は東京化成社製、平均分子量が約 400 の PEG はナカライテスク社製を用いた。ヨウ素液はナカライテスク社製の濃度が 1M の製品を用い、全ての測定においてサンプル中のヨウ素濃度が 0.5mM になるように添加した。

また、以下のような方法で 3 本の PEG-MCE を枝とするスターポリマーを合成した。PEG-MCE (3.76g) と BTC-TC (265mg)をそれぞれ乾燥塩化メチレンに溶解して混合し、トリエチルアミン(300mg)を加え 0℃で 2 時間反応させた。副生成物であるトリエチルアミン塩酸塩の針状結晶を除去するため、反応液を濾過した。さらにスターポリマーに成らずに水と反応して生成したベンゼンカルボン酸を含むポリマーを除去するため、0.5M 炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄してから、塩化メチレン側の溶液を分離し、塩化メチレンを乾燥してスターポリマーを得た(収率 65%)。このスターポリマーの分岐一本の長さ(約 10nm)はナノチューブの約半分である。

光吸収スペクトルは、紫外可視分光装置 (Hitachi U-1100)により常温で光路長が 1mm のセルを用いて測定した。分子ナノチューブとスターポリマーが形成する超分子構造体のサイズの測定には準弾性光散乱装置(Otsuka Electric ES-800)を使用した。

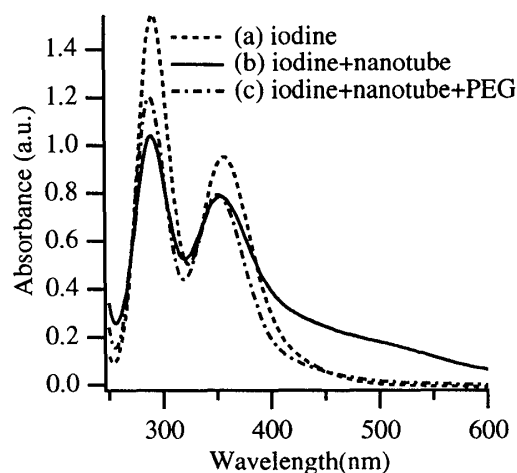


図 5.2: (a)ヨウ素液、(b)ヨウ素液と分子ナノチューブの混合水溶液、(c) ヨウ素液、分子ナノチューブ、ポリエチレングリコールの混合水溶液

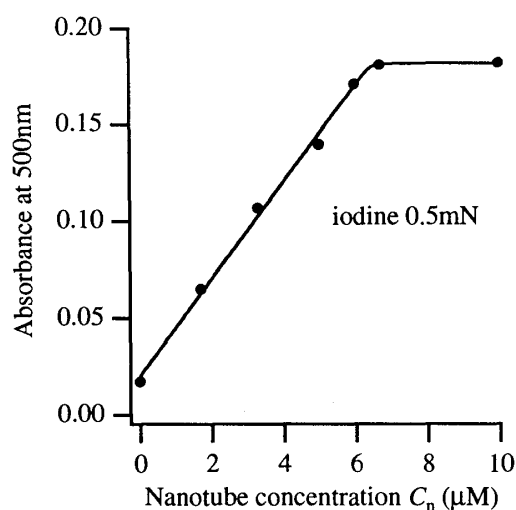


図 5.3: 分子ナノチューブの濃度を変化させたときのヨウ素の長波長側の吸光の変化。吸光強度がヨウ素の包接率に対応する。

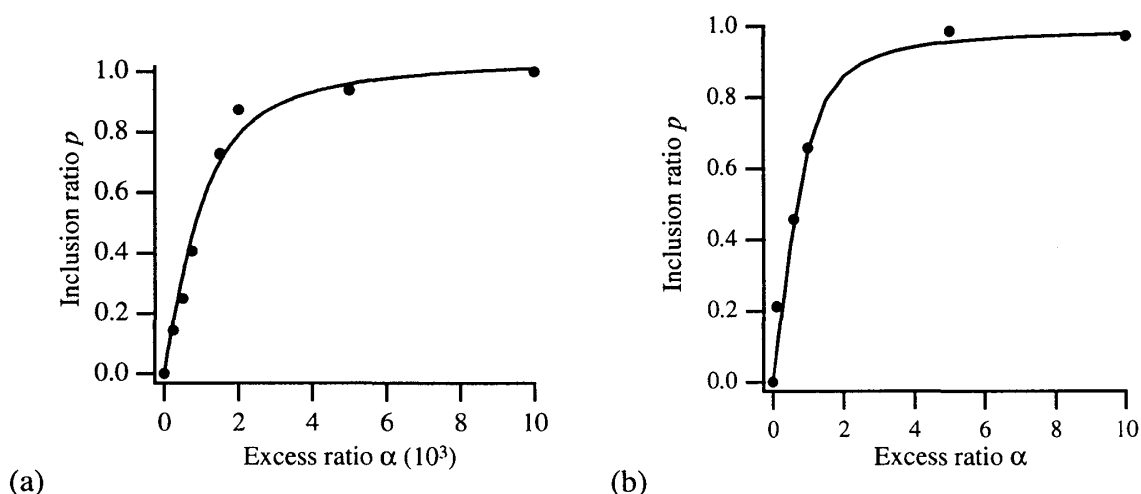


図 5.4 分子ナノチューブに対して(a)PEG、(b)PEG-MCE を過剰率 α で加えたときの分子ナノチューブの包接率の変化。

5.3 結果と考察

図 5.2 は、(a)ヨウ素のみ、(b)ヨウ素(0.5mM)と分子ナノチューブ(6.6 μ M)、(c) ヨウ素(0.5mM)、分子ナノチューブ(6.6 μ M)、PEG(70mM)の水溶液の光吸収スペクトルである。ヨウ素のみの溶液のスペクトルに比べて、ヨウ素に分子ナノチューブが加わると溶液は赤くなり、長波長(500~600nm)での吸収が増大する。冒頭に述べたように、これはヨウ素分子が分子ナノチューブの中で1次元状に配列したためと考えられる。この溶液に PEG を溶解させると、吸収スペクトルはヨウ素のみの時の状態に戻る(図 5.2(c))。このことは PEG がヨウ素を分子ナノチューブから水溶液中に追い出して、ナノチューブと錯体を形成したためと考えられる。

図 5.3 は濃度が 0.5mM のヨウ素液に分子ナノチューブを加えたときの光吸収の 500nm における変化である。ナノチューブの濃度 C_n とともに、吸収も初めは比例して増加するが、 $C_n=7\mu$ M の濃度で飽和する。この濃度では、ヨウ素原子数がナノチューブに含まれているシクロデキストリン分子数の約 5 倍である。よって、ナノチューブに含まれているシクロデキストリン 1 分子当たり 5 個のヨウ素原子を包接することが可能である。この吸収強度を基準にするとヨウ素が分子ナノチューブに包接されている割合を見積もることができる。

先に述べたように、ナノチューブにヨウ素が包接している水溶液に線状高分子を加えると、線状高分子はナノチューブ内に進入してヨウ素を追い出す。このとき、吸収強度の減少からナノチューブ内のヨウ素の減少分を換算することにより、ヨウ素の代わりに包接された線状高分子の包接率 p が見積もられる。

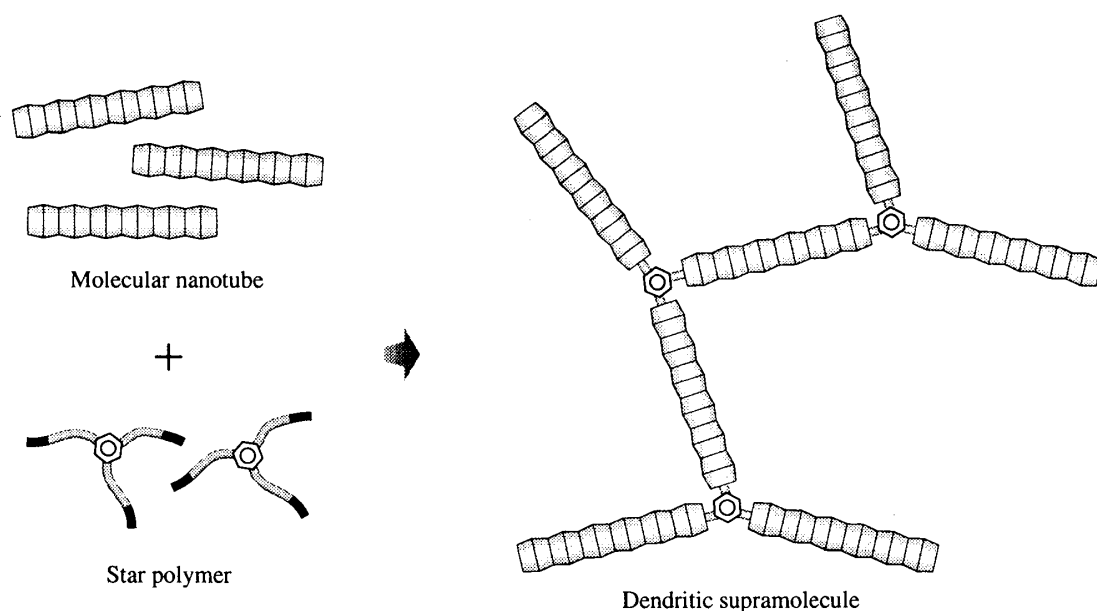


図 5.5: 分子ナノチューブとスターポリマーから形成される分岐超分子構造

図 5.4 は、それぞれ PEG と PEG-MCE をナノチューブ-ヨウ素混合溶液に加えたときの吸収の減少から求めた、ナノチューブが線状高分子を包接している割合 p の変化である。これらのグラフは 3 章の理論における図 3.6 に対応している。線状高分子のナノチューブに対する過剰率 α は、ナノチューブに線状高分子が過不足無くびっしり包接するときの濃度で規格化した高分子の濃度を表す。この 2 つのグラフを比較すると、ヨウ素を追い出すために必要な PEG と PEG-MCE の濃度が大幅に異なることが分かる。PEG の場合、8 割の包接率を実現するためにナノチューブの 2000 倍も必要であるのに対し、PEG-MCE の場合には、2 倍程度で 8 割の包接率に達する。これは、 α -CD 環の内部が疎水的な空間のため、親水的な PEG よりも疎水的な部分を持った PEG-MCE を強く包接するためと考えられる。特に PEG-MCE の場合、疎水性が強いので、ナノチューブの濃度が高いときには、包接が完了した後、さらに α が増大すると包

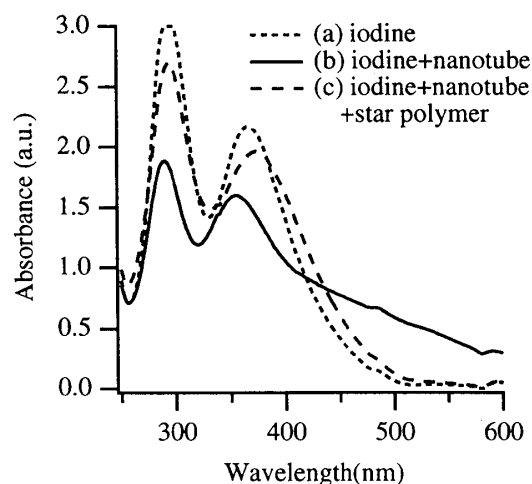


図 5.6 ヨウ素液に分子ナノチューブを加え、さらに PEG-MCE からなるスターポリマーを加えたときの光吸収スペクトルの変化。

接されていない PEG-MCE がチューブ中から包接した PEG-MCE を引き出す解離転移が予想される。

以上のように検証された分子ナノチューブと PEG-MCE の強い包接力を利用して、つぎに水溶液中において分子ナノチューブがスターポリマーをジョイントにした分岐超分子構造の形成を試みた(図 5.5)。

図 5.6 は 0.5mM ヨウ素液に、分子ナノチューブと PEG-MCE 3 本を枝にしたスターポリマーを順に混合した際の光吸収スペクトルの変化を示したグラフである。図 5.2 と同様に、ヨウ素と分子ナノチューブの混合溶液にスターポリマーを加えると長波長側の吸収が失われて、赤から元の黄色に戻る事が分かる。この結果は分子ナノチューブがスターポリマーも包接することを示している。

図 5.7 は分子ナノチューブとスターポリマーの混合系におけるナノチューブの包接率の α 依存性である。図 5.4(b)に示した PEG-MCE との包接とほぼ同じ濃度で包接していることから、PEG-MCE がスターポリマー状になっても包接には支障がないことが分かる。曲線は、3 章の理論をスターポリマー用に修正を加えた理論から得られた最適フィッティング曲線である。

図 5.8 は分子ナノチューブ水溶液にスターポリマーを加えたときの準弾性光散乱法による相関関数の変化である。スターポリマーを加えると相関時間が 5 倍にも大きくなっており、粒径は 56nm から 300nm へと増大した。このことは分子ナノチューブがスターポリマーを包接して大きなサイズの分岐超分子を形成したものと考えられる。

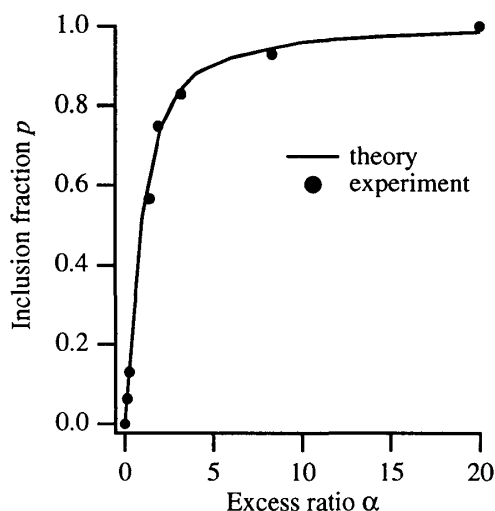


図 5.7: スターポリマーの過剰率 α に対するナノチューブの包接率 p の変化

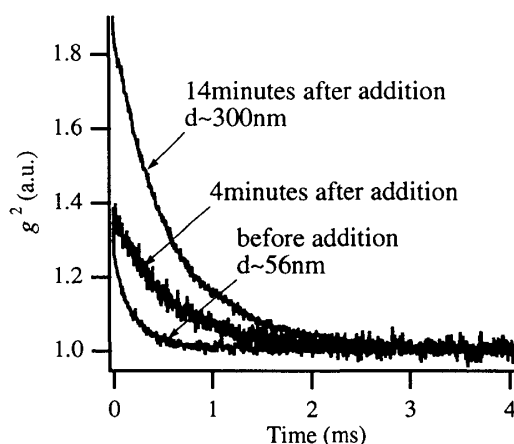


図 5.8: 分子ナノチューブ水溶液へのスターポリマー添加による純弾性光散乱の相関関数の変化

6 分子ナノチューブとスターポリマーからなる超分子構造体のSTM観察

6.1 本研究の目的

5章では分子ナノチューブがポリエチレングリコールなどの線状高分子を包接することを実験的に検証し、特にポリエチレングリコールモノセチルエーテル (PEG-MCE) のような疎水的なアルキル鎖をもつブロックコポリマーに対する包接力が強いこと、またこのブロックコポリマーを三本の分岐とするスターポリマーを合成してナノチューブ溶液へ混合すると、樹枝状の超分子構造体が形成され溶液中の粒径が増大することを確認してきた。この樹枝状の超分子構造体は、界面活性剤によるシリンダー、ジャイロイドなどの構造と異なり、構成分子である分子ナノチューブやスターポリマー間の単分子間結合が分岐構造そのものを直接形成している点が大きな特徴である。一般にこのようなタイプの構造はサイズが非常に小さく結合力が弱いため熱的に不安定であるが、3章で示したようにナノチューブと線状高分子は高分子量であるため強い結合力で安定な構造を形成することが期待される。

本章ではナノチューブとスターポリマーから種々の超分子構造を形成し、走査型トンネル顕微鏡 (STM) を用いてその直接観察を試みた。初めにナノチューブとスターポリマーからなる分岐構造を観察する。次に炭素基板のステップに線状高分子を固定し、その高分子をナノチューブが包接してステップに沿って配列した状態を観察する。さらに、ナノチューブとスターポリマーを用いた樹枝状の分岐構造を基板に固定した線状高分子から成長させ、その直接観察を試みる。

6.2 試料の合成

分子ナノチューブは原田らの方法に従って合成した。ナノチューブの前段階であるポリロタキサンの合成で軸とする高分子としてはシグマ社製の poly(ethylene glycol) bis(amine) (PEG-BA)、(MW=3350) を用いた。平均分子量が約 1250 の PEG-MCE は東京化成社製、1,3,5-benzenetricarbonyl trichloride (BTC-TC) はアルドリッチ社製を用いた。観察用基板はアドバンスセラミックス社製の Highly Oriented Pyrolytic Graphite (HOPG) STM-1 を用いた。STM の観察には Digital Instruments 社の NanoscopeII を使い、カレントモードで Pt-Ir 針を使用した。

ナノチューブ間の凝集を防ぐために、以下の方法でナノチューブの表面にカルボキシル基を導入した。乾燥したナノチューブ 2.7mg をジメチルホルムアミド (DMF) 1ml に溶解し、70℃ で 1 時間攪拌後 0℃ に冷却する。BTC-TC 20mg を溶かした DMF 溶液 2ml とトリエチルアミン 20μl を加え 0℃ で 5 分間反応させた。少量の水を加え反応を終了し、反応液を濾過してから乾燥した。得られた粉末を水 5ml に溶解し NaOH で

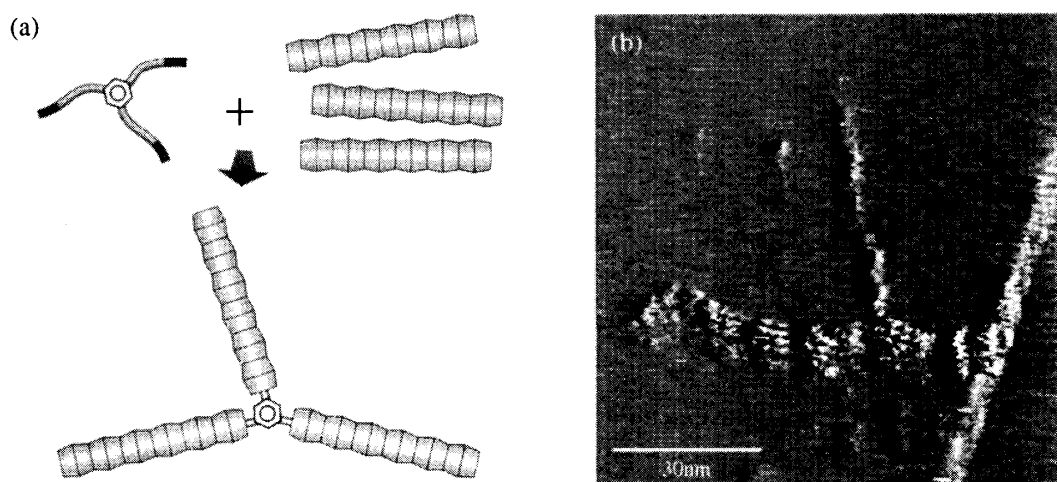


図 6.1: 分子ナノチューブとスターポリマーからなる分岐超分子構造体の、(a)模式図と(b)STM による HOPG 上での観察結果

中和してからセルロースチューブにより 3 日間透析し精製した。以降の実験ではこのナノチューブ水溶液を用いた。

つぎに 3 本の PEG-MCE を枝とするスターポリマーを合成した。PEG-MCE (3.76g) と BTC-TC (265mg) をそれぞれ乾燥塩化メチレンに溶解して混合し、トリエチルアミン(300mg)を加え 0℃で 2 時間反応させた。副生成物であるトリエチルアミン塩酸塩の針状結晶を除去するため、反応液を濾過した。さらにスターポリマーに成らずに水と反応して生成したベンゼンカルボン酸を含むポリマーを除去するため、0.5M 炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄してから、塩化メチレン側の溶液を分離し、塩化メチレンを乾燥してスターポリマーを得た(収率 65%)。このスターポリマーの分岐一本の長さ(約 10nm) はナノチューブの約半分である。

6.3 観察と結果

このようにして得られたナノチューブとスターポリマーを用いて、まず図 6.1(a)に示すように、スターポリマーがジョイントになって 3 本のナノチューブをつなぎ合わせた分岐構造の形成を試みた。まず、硫酸 20%を含む 0.3M ニクロム酸カリウム水溶液で 1 時間処理して HOPG 基板表面を酸化した。次に、それぞれの高分子濃度においてナノチューブ 5.5 μ M およびスターポリマー 0.25 μ M の混合水溶液を 80℃で 2 時間加熱後、基板上に滴下し 5℃で自然乾燥させ STM 観察した。図 6.1(b)に三つ又に分岐した構造体を示す。バイアス電圧 V_b は 700 mV トンネル電流 I_t は 2 nA である。一つの枝の長さは 20~40nm、高さは約 0.5nm である。長さは合成から予想される値、

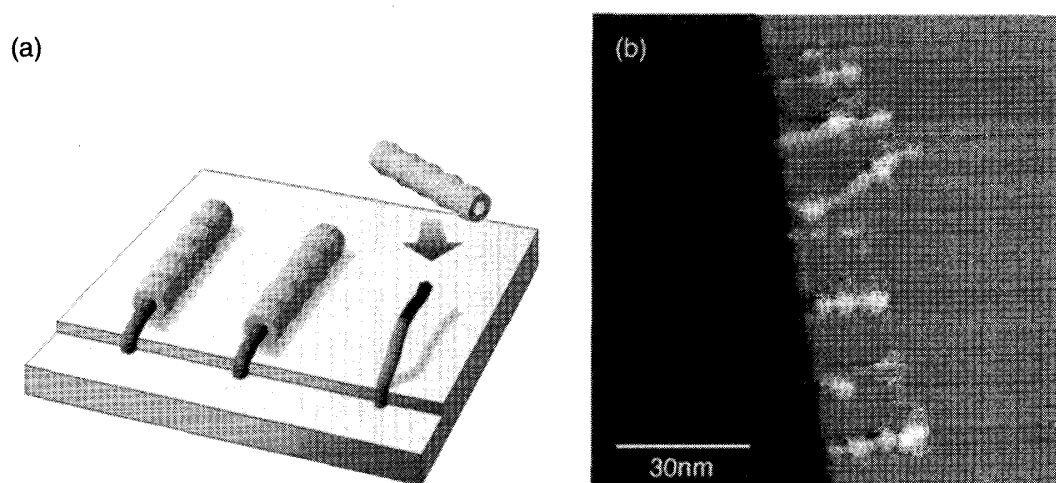


図 6.2: HOPG のステップに化学修飾した線状高分子を包接する分子ナノチューブの(a) 模式図と (b)STM による観察結果

高さはシクロデキストリン単分子の STM 観察で得られる値に一致しており、ナノチューブとスターポリマーから形成される分岐超分子が観察できたと考えられる⁽²⁹⁻³¹⁾。なお、横向きナノチューブが太く見えるのは、プローブが縦方向に数ナノメートルに及ぶマルチチップ状態になっているためと考えられる。

次に、図 6.2(a)のように、HOPG 上に PEG-MCE を化学的に固定し、さらにナノチューブ溶液を滴下して包接力によってナノチューブを基板上に固定することを試みた。PEG-MCE を固定した HOPG は以下のように作成した。粘着テープを用いて HOPG の表面を劈開し、硫酸 20%を含む 0.3M 二クロム酸カリウム水溶液で 1 時間処理後、純水で繰り返し洗浄した⁽³²⁻³⁴⁾。PEG-MCE(1.5g)とテレフタロイルクロリド(TPC)(200mg)の塩化メチレン(15ml)溶液に基板を浸し、トリエチルアミン(0.3ml)を加えて 1 日間反応させ、HOPG 基板上のステップに PEG-MCE を固定した。反応後は純水と塩化メチレンで繰り返し洗浄した。この基板を 80℃に加熱した 5.5 μ M チューブ溶液に浸してから冷却し、5℃で 2 日間放置してから自然乾燥後 STM で観察を行った。図 6.2(b)にその画像を示す。観測条件は、 $V_b = 200$ mV、 $I_t = 1$ nA である。炭素基板のステップに沿って棒状の分子が並んでいる様子が見られる。棒状分子のサイズは長さは約 30nm、高さは約 0.5nm となっている。長さ、高さ共に図 6.1(b)での値に一致していることから、ステップに固定された PEG-MCE をナノチューブが包接したものと考えられる。なお PEG-MCE 分子だけでは分子が細すぎて大気中の STM で観察することはきわめて困難である。この観察において、最初のスキャンではナノチューブの方向が比較的ランダムな方向を向いていたが、次のスキャンからはステップに固定された位置は変

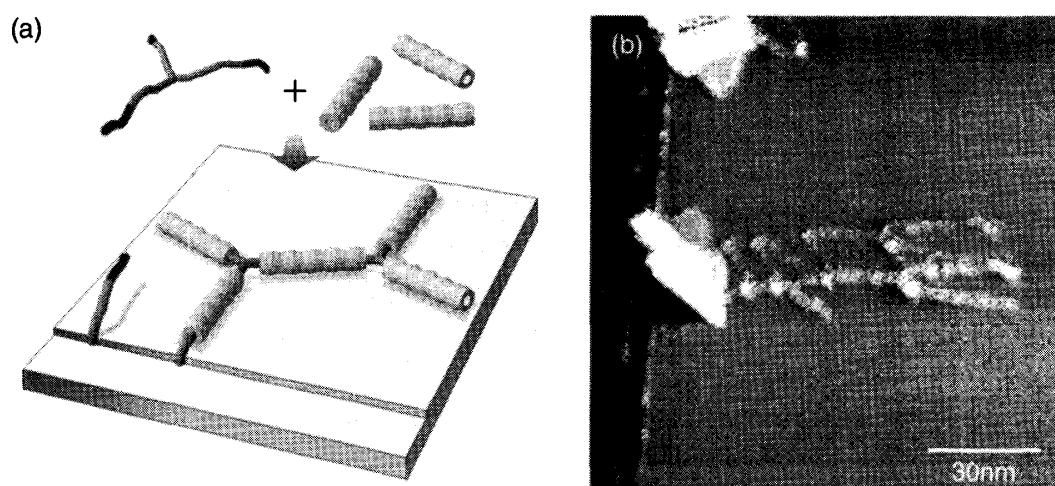


図 6.3 HOPG のステップに化学修飾した線状高分子を包接して固定された分子ナノチューブとスターポリマーからなる超分子構造の(a)模式図と(b)STM による観察結果

化せずに図 6.2(b)のように横向きに配向する様子が観察された。これはナノチューブが絶縁性であるために、探針が接触してスキャン方向に「梳く」ことによって、ナノチューブが包接したまま基板上を回転したものと考えられる。

以上のような研究の応用として、図 6.3 (a)のように、ナノチューブとスターポリマーからなる超分子構造の基板上での形成を試みた。80℃に加熱した 5.5 μ M ナノチューブ水溶液と 3.3 μ M スターポリマーの混合水溶液に、PEG-MCE を固定した基板を浸してから冷却し、5℃で 2 日間放置してから自然乾燥して STM 観察した。図 6.3(b)にその画像を示す。観測条件は $V_b = 500$ mV、 $I_t = 1$ nA である。HOPG のステップに三つ又の構造が形成されたことを確認した。一つの枝の長さは約 30nm、高さは約 0.5nm とナノチューブのサイズと一致している。複数の分岐を持つ構造が形成されたことからナノチューブは管の両側からスターポリマーを包接したと考えられる。なお、縦に約 20nm ほどずれた位置に同じ形の構造が見えるのは、プローブが縦方向にダブルチップになっているためである。

以上のように、ナノチューブの長さおよび高さが合成条件から予想されるサイズと一致すること、HOPG に固定した線状高分子をナノチューブが包接してステップに沿って整列することを確認した。さらに、ナノチューブとスターポリマーを用いて分岐した超分子集合体を基板上で形成し、その観察に成功した。このようなナノチューブと高分子の自己組織化能を利用することにより、今後超分子構造体の形成過程を制御し、導電性高分子や機能性有機分子を組み込んだ分子機械や超分子回路などへの発展が期待される。

7 8の字架橋点を用いたトポロジカルゲル

7.1 物理ゲル、化学ゲル、トポロジカルゲル

ゲルは高分子がネットワークを形成した状態で溶媒を含んだ粘弾性体であり、食品、工業製品など我々の生活において非常に身近な存在であるとともに、我々の生体組織もゲルを基本にして構築されており生命活動にとっても極めて重要な役割を果たしている。極めて多くの種類のゲルが知られているものの、従来、これらのゲルは物理ゲルと化学ゲルというわずか2種類のカテゴリーに分類されてきた。

第1のゲル、物理ゲルは有史以前から存在してきた最も古いゲルである。高分子が水素結合や疎水結合やファンデルワールス力など引力相互作用により微結晶からなる架橋点を形成してネットワークを形成するゲルであり、自然界や食品のゲルはこの物理ゲルに属する。物理ゲルは高分子を高温で溶解してから低温で放置するだけで自己組織的に形成されるなど調整が容易であり、また架橋点が固定されていないため、条件によっては外力による高分子の配向が可能であり、強度的にも優れてい

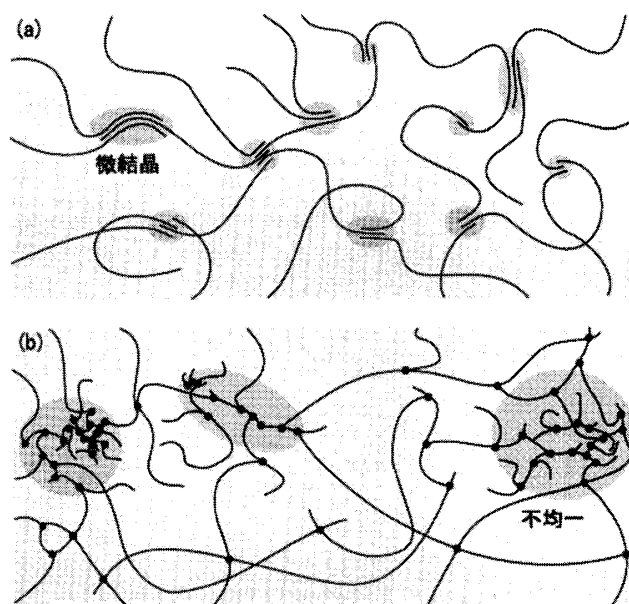


図 7.1: (a)物理ゲルと、(b)化学ゲル

るものも少なくない。しかし反面、引力相互作用による凝集で高分子のネットワークが不均一になって白濁したり、高温や良溶媒中ではネットワークが破壊されて溶解するなどの欠点がある。

第2のゲル、化学ゲルは今世紀後半になって化学合成の発展に伴って急速に利用されるようになったゲルで、高分子間を化学反応などを用いた共有結合によって架橋したゲルであり、高吸水性ゲル、コンタクトレンズなど工業製品に用いられている。物理ゲルと異なり化学ゲルは高温や良溶媒中で溶解することはないが、架橋点が完全に固定されているために架橋点が不均一に形成されるとその構造が保持されてしまう。そのため外力を受けたときには高分子長が短いものに集中する結果、順に切断されてしまい、全高分子の本来の強度を生かすことが出来ないという欠点がある。

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⁽³⁵⁻³⁷⁾。その典型例としては、複数の環状分子が一本の線状高分子によって貫かれて、その両末端をかさ高い置換基で抜け出ないようにキャップした超分子、ポリロタキサンが有

名である。特に α -シクロデキストリンとポリエチレングリコールからなるポリロタキサンは代表的な例としてよく知られている(図 7.2 (a))。

本研究では、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、透明で弾性に優れ、低粘性で透明なゲル、トポロジカルゲル（ポリロタキサゲル）を開発した。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(PEG-DNB₂)は、物理ゲルのように引力的相互作用がはたらくわけでもなく、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（図 7.2 (b)）。そこでこのようなタイプのゲルを第3のゲル、トポロジカルゲル（位相幾何ゲル）と名づけた。

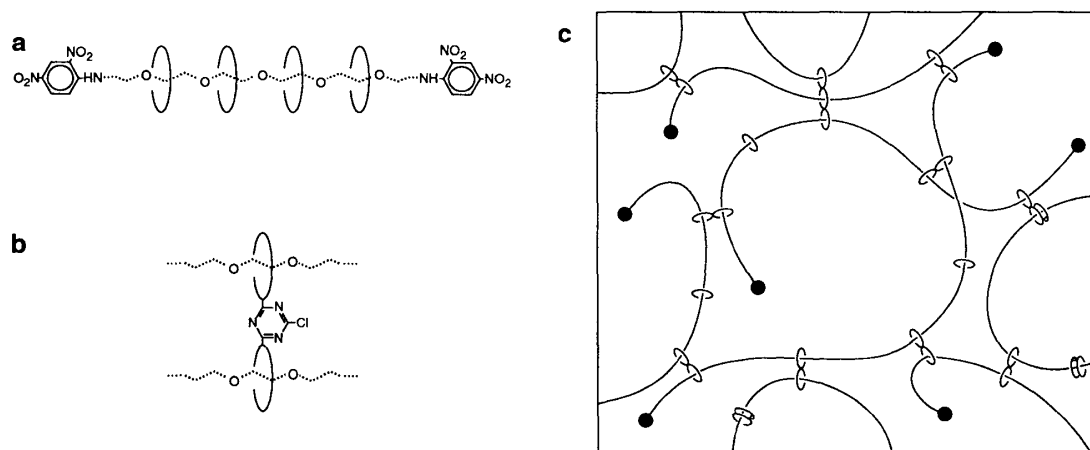


図 7.2: (a) α -シクロデキストリンとポリエチレングリコールからなるポリロタキサン、(b)シクロデキストリン間を化学的に架橋して生成する8の字架橋点のイメージ (c)疎なポリロタキサンのシクロデキストリン間を架橋して生成するトポロジカルゲルの模式図

7.2 トポロジカルゲルの合成法

本研究では、シクロデキストリンが疎に包接したポリロタキサンを得るために、分子量2万のポリエチレングリコールを用いた。一般に大分子量のポリエチレングリコールはシクロデキストリンと充填率の低い、不完全な包接錯体を形成することが知られている。この包接錯体の両端にかさ高い置換基を修飾すると、疎に包接したポリロタキサンが得られるわけである。ポリロタキサンの合成は以下のように行った。分子

量 2 万のポリエチレングリコール (0.9g) と α -シクロデキストリン (3.6g) を水 (30ml) に 80℃ で 10 分間かけて溶解する。この溶液を冷蔵庫中 5℃ で 12 時間放置し、錯体を形成させ、白色でペースト状の疑ポリロタキサンを得る。この生成物を真空下 50℃ で 12 時間かけて乾燥する。乾燥した錯体を乳鉢で細かく粉碎してから、ジメチルホルムアミド 10ml に 2,4-ジニトロフルオロベンゼン 2.4ml を混合した溶液を滴下する。錯体は溶液に完全には溶解しない状態でキャップ反応が進行する。この反応混合物にジメチルスルホキシド 50ml を追加して完全に溶解させる。この溶液を高速攪拌した 0.1% 塩化ナトリウム水溶液 800ml 中に滴下すると黄色い生成物が析出する。精製のためさらに 2 回、DMSO に溶かしてから 0.1% 塩化ナトリウム水溶液中で析出する。さらに水とメタノールで各 2 回ずつ洗浄してから乾燥し、ポリロタキサン 1.25g を得た。

ポリロタキサンの平均分子量は ^1H NMR と紫外線吸収スペクトルによって見積もった結果、共に一致し 82,000 を示した。これは一本の PEG に 64 個のシクロデキストリンが包接していることを示している。一本の PEG には最大 230 個のシクロデキストリンが包接可能なので、このロタキサン中の PEG モノマーの約 72% はむき出しになっていると考えられる。このポリロタキサンの軸である PEG には化学的に活性な基が残っていないのに対して、シクロデキストリン上には合計で 1,000 個以上の水酸基があることは注目に値する。

このポリロタキサン (100 mg) を 1N NaOH (0.5 ml) に 5℃ で溶解する。 α -CD の水酸基はこの強塩基条件でイオン化するため、ポリロタキサン中の隣接 CD 間には強い斥力がはたらくと考えられる。この溶液に、水酸基間の架橋剤である塩化シアヌル (35 mg) を 1 N NaOH (0.5 ml) に溶かした溶液を混合して、ゲル化反応を開始する。室温で 3 時間後、透明で黄色いゲルの精製を確認した。

7.3 トポロジカルゲルの物性

次にトポロジカルゲルの化学構造を調べるため MNR を測定した。図 7.3 に DMSO- d_6 中での (a) 粗なポリロタキサンと (b) 超音波破碎機 (Sonifier Cell Disruptor 200, Branson Sonic Power Co.) で破碎したトポロジカルゲルの 400 MHz ^1H NMR スペクトルを示す。ケミカルシフトのリファレンスは DMSO (d 2.50) を用いた。トポロジカルゲル中のシクロデキストリンの全てのピークがポリロタキサンのものに比べてブロードに広がっており、シクロデキストリンが重合して大分子量になっていることが分かる。ゲル化に伴って C-2 水酸基に起因するピークは減少し、C-3 に起因する水酸基のピークが 3 つに分裂している。この結果は塩化シアヌルが主に C-2 水酸基と反応を起こしてシクロデキストリンの環が歪んだためだと考えられる。このゲルは水溶液にお

いて1年以上安定に存在することが出来る。

トポロジカルゲル中において PEG がトポロジカルに拘束されている効果を検証するために、PEG-DNB₂ と α -CD をポリロタキサンと同じ組成で混合した試料を用意し、前述と同様のゲル化反応を試みた。その結果、ゲル化は確認できず、トポロジカルゲルにおいて PEG のトポロジカルな拘束が必要不可欠であることが確認された。

もし、トポロジカルゲル中のトポロジカルな拘束が失われればゲルは液化するはずである。そこでトポロジカルゲルを強塩基条件 (1 N NaOH) に浸して 50℃ に加熱することにより PEG の両端にキャップされているジニトロフェニル基を除去した。その結果、7 時間後にゲルの液化を確認した。このことから、トポロジカルな拘束が失われると PEG 鎖が形成していたネットワークが崩壊することが確認された。さらに、この液化したゲルを Sephadex G-25 で分離し、R I および紫外吸収を測定したところ、PEG と PEG-DNB₂ の混合物、架橋 CD、ジニトロフェニル基の順で検出されることを確認した。

図 7.4 に示すように、トポロジカルゲルは劇的に体積が変化する超高吸水性ゲルでもある。ゲル化開始から 10 時間後のトポロジカルゲルを超純水に浸し、水を交換してゲル中の NaOH や NaCl を除去しながら膨潤させると、体積が合成時の 45 倍、ゲルに含まれる PEG 鎖の 1,600 倍に増大する。また、この膨潤したトポロジカルゲルをデシケーター中で常温にて塩化カルシウムによって乾燥させると合成時の 9 分の 1、膨潤時の約

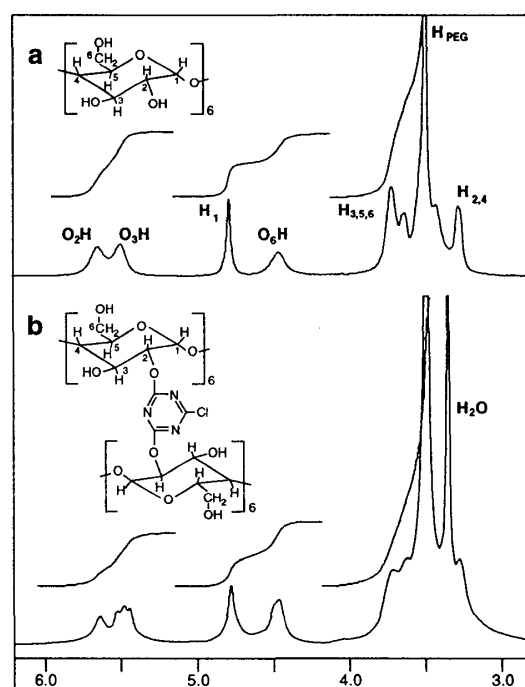


図 7.3 DMSO-d₆ 中での(a)ポリロタキサン、(b)トポロジカルゲルの 400-MHz ¹H NMR スペクトル。C-2 水酸基による 5.66 ppm のピークが減少し、C-3 水酸基に対応する 5.50 ppm のピークが 3 つに割れている。

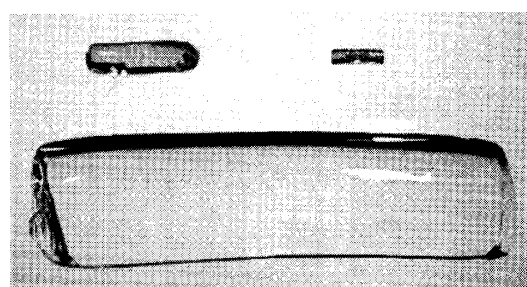


図 7.4 トポロジカルゲルの体積変化。体積変化前 (左、65 mg)、乾燥状態 (右、7.2 mg)、純水中で膨潤した状態 (下、2.93 g) トポロジカルゲルは乾燥重量の 400 倍以上に膨潤する。

400 分の 1 に収縮する。この体積変化は可逆的で、さらに通常の化学ゲルの膨潤・収縮で観察される表面でのパターン形成を伴わない。

またトポロジカルゲルは均一で透明なゲルである。ゲル化過程において波長 600nm の透明度を光路長 10mm のセル中で測定した結果、透明度は 98.2% で不変であった。このゲルは 1℃ で 5 ヶ月間保存しても、透明度が 95% にしか落ちない。すなわち、この透明度は長期間にわたって保持されることが分かった。

ゲル化過程における空間的不均一性を調べるため、ELS-800 (大塚電子) を用いて準弾性光散乱測定を行った。図 7.5 は、28℃ でのゲル化過程における光強度の相関関数である。相関時間が最初の 90 分 (局所的なゲル化過程) で 7.6 ms から 45.8 ms に増大している (1-4)。しかし、全体がゲル化した後では、相関時間は 0.6ms まで急速に減少している。このことは、トポロジカルゲルでは空間的不均一性が解消して均一なゲルになっていることを示している (5-6)。

またトポロジカルゲルは柔軟なゲルであり長さが 2 倍に伸張できる。ゲルの剪断粘弾性をレオメータ (RS150, HAAKE) を用いて測定した。図 7.6 は弾性ユニット G' と

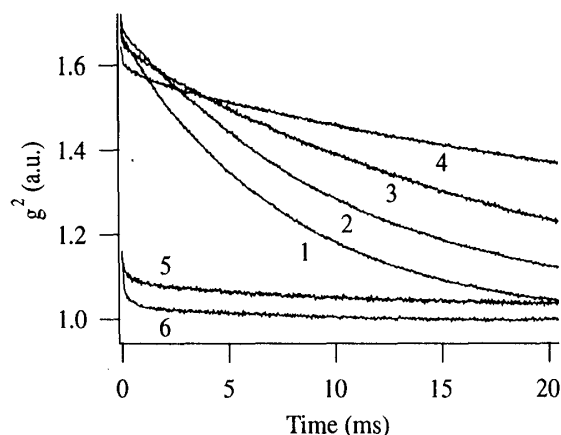


図 7.5 トポロジカルゲルのゲル化過程における準弾性光散乱の相関関数 $g^{(2)}(t)$ の変化。ゲル化開始から 11, 43, 67, 91, 115, 139 分後の相関関数。

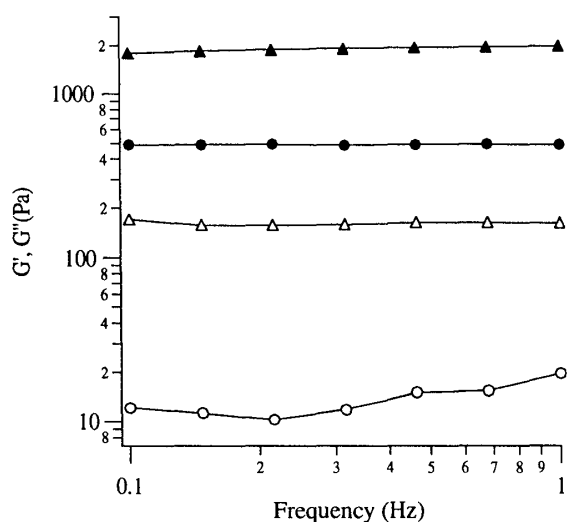


図 7.6 トポロジカルゲルの弾性率 G' 、粘性率 G'' の周波数依存性。振動剪断の歪み強度は $\gamma = 2 \times 10^{-2}$ である。合成した状態のトポロジカルゲルの弾性率 G' (●) と粘性率 G'' (○)、生理食塩水で溶媒を置き換えたときの弾性率 G' (▲) と粘性率 G'' (△)。

粘性ユニット G'' の周波数依存性の測定結果である。測定周波数の範囲では弾性ユニットと粘性ユニットはそれぞれ 500 Pa と 10 Pa であり周波数にほとんど依存しない。この結果は、トポロジカルゲルが比較的柔らかく、粘性が低いこと、そして測定周波数の範囲では力学モデルとしてはフォークトモデルを適用することが出来ることを示している。このトポロジカルゲルを 0.9% 塩化ナトリウム水溶液に浸すと、弾性は 4 倍の 2,000 Pa、粘性は 16 倍の 160 Pa に急激に増大する。これはトポロジカルゲルの 8 の字架橋点が塩によって微小な凝集体を形成し、ポリマーを自由に通す機能を失ってゲルが固くなると共に高分子が動くときの摩擦が大きくなったためと考えられる。

7.4 滑車効果

図 7.7 は化学ゲルとトポロジカルゲルを伸張したときの様子を模式的に表した図である。化学ゲルではランダムな架橋が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、滑車のように振る舞う 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。我々はこの効果を「滑車効果」と呼ぶ。この効果はトポロジカルゲルの特性と密接に関連していると考えられる。今後、トポロジカルゲルのコンセプトは、高性能・高機能ゲルへの応用にとどまらず、アクチン・ミオシンのような滑り運動を利用した人工筋肉への展開も期待される。

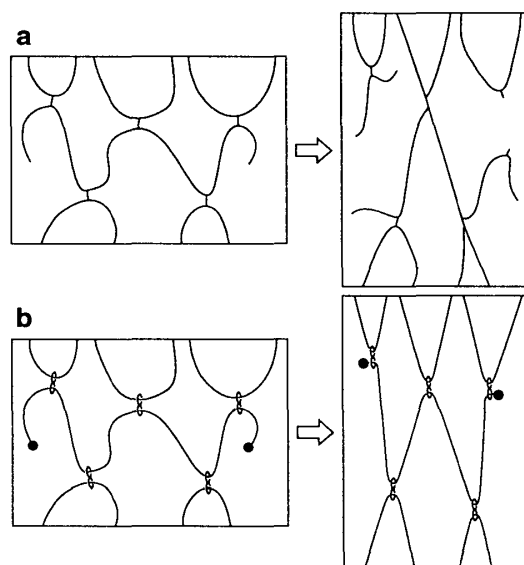


図 7.7: 伸長に伴う(a)化学ゲル破壊と(b)トポロジカルゲルの滑車効果。

8 トポロジカルゲル中の線状高分子のスライディング転移の理論

8.1 トポロジカルゲルの特徴とモデル化

膨潤、収縮は学術的にも応用上もゲルの最も重要な特性の一つである。田中豊一は Flory-Huggins の格子モデルを用いて化学ゲルの膨潤・収縮特性を理論的に説明すると共に実験結果がこの理論とよく一致することを見いだした。この理論では線状高分子の形態のエントロピー、線状高分子間の相互作用エネルギー、線状高分子の排除体積効果、および解離したイオンの膨潤圧を考慮してゲルの状態方程式を計算している。トポロジカルゲルの膨潤・収縮を表現するには、これらの効果に加えて線状高分子が架橋点を通り抜けるスライディング挙動を考慮する必要がある。

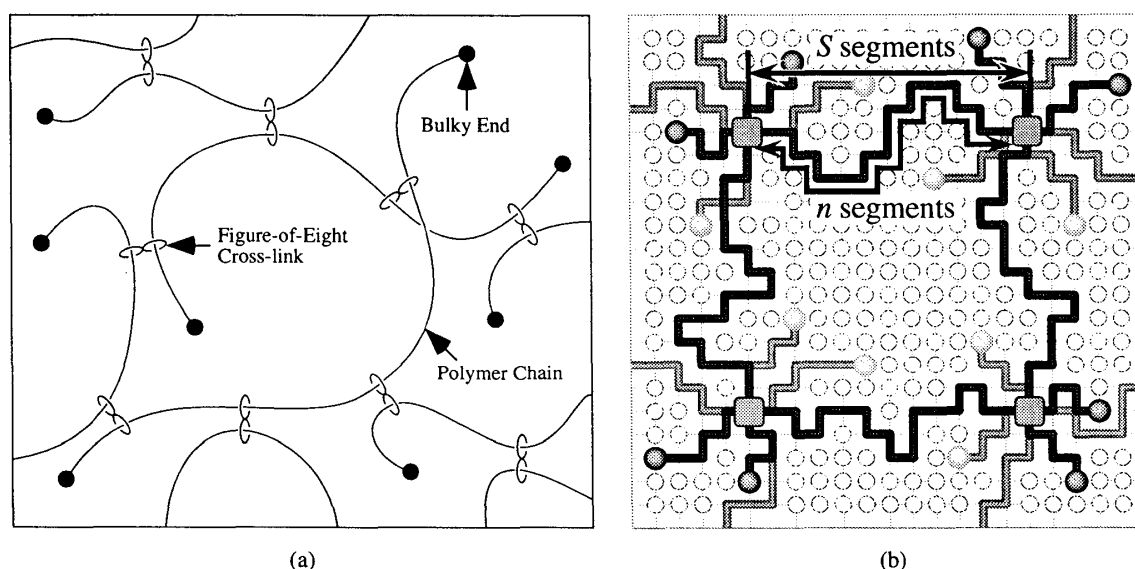


図 8.1 (a)トポロジカルゲルの模式図、(b) トポロジカルゲルの格子モデル

図 8.1(a)に示すように、トポロジカルゲル中の線状高分子は2つの状態に分類される。1つは線状高分子セグメントが架橋点間に存在してゲルのネットワークに寄与している状態である。この状態のセグメントを架橋セグメントと呼ぶ。もう1つは線状高分子セグメントが架橋点からはみ出して自由な形態をとっている状態である。この状態を自由セグメントと呼ぶ。自由セグメントは片端の位置が架橋点によって拘束されているだけなので、セグメント数に比例した大きな形態のエントロピーを有する。架橋セグメントは両端をトポロジカルに拘束されているためエントロピーが小さく、特に架橋セグメントの形態が引き延ばされると著しく制限される。そのためトポロジカルゲルが収縮している場合には、架橋点間距離が小さいため架橋セグメントが余分になり、エントロピーを増大させるため自由セグメントに移ると考えられる。逆にト

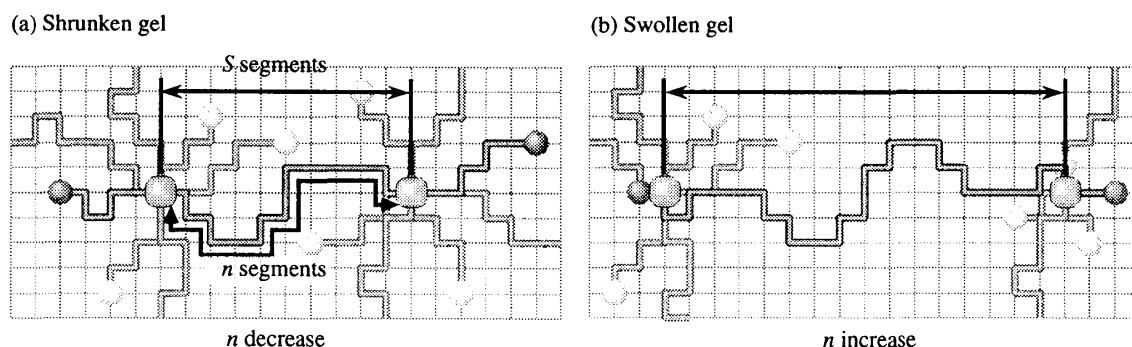


図 8.2 ゲルの膨潤・収縮に伴って 8 の字架橋点を通り抜けてスイッチする線状高分子の模式図 (a)収縮状態、(b)膨潤状態

ポロジカルゲルが膨潤すると、架橋点間距離が増大して架橋セグメントが足りなくなり、エントロピーの減少を抑えるため自由セグメントが架橋点に引き込まれて架橋セグメントになると考えられる(図 8.2)。言い換えれば、線状高分子は、その体積において全エントロピーを最大にするように自由に架橋点をスライドするわけである。このように架橋セグメントと自由セグメントの比率はトポロジカルゲルのエントロピー特性を支配する大きな要素である。線状高分子のスライド挙動はゲル内部の相互作用エネルギーに対しても作用する可能性はあるが、本理論では簡単に記述するためにこれらの効果は取り扱わない。

本章の目的は、体積変化に伴うトポロジカルゲル中の線状高分子のスライディング挙動を理論的に取り扱うことにある。線状高分子の形態のエントロピーに加え、線状高分子に対する溶媒の親和性、及び線状高分子から解離したイオンの数といった要因が大きな影響を与えると考えられる。これらの効果は Flory-Huggins の格子モデルを用いて表した。

線状高分子、8 の字架橋点、そして溶媒分子からなるトポロジカルゲルの自由エネルギーを見積もるため、我々は図 8.1(b)のように、線状高分子のセグメントが溶媒分子と同じ大きさで 1 格子を占有する格子モデルを適用した。このモデルにおいて、体積変化によって可変なゲル系全体の格子数を Ω 、格子の配位数を z 、格子サイズを b 、架橋点間セグメント数を S とした。また線状高分子 1 本当当たりのセグメント数を N とし、そのうち架橋に実際に寄与しているセグメント数を n とする。この線状高分子は r セグメントごとにランダムに曲がる事が出来るとした(図 8.1(b)では $r=1$)。ゲル全系の線状高分子の本数を N_c とし、さらに高分子 1 本当当たり I 個のイオンが解離しているものとする。8 の字架橋点は線状高分子が自由に通過できる点として扱い、実際には 1 本の線状高分子上に架橋点は多数存在しているが、簡単にするため 1 本の

線状高分子当たり 2 カ所の架橋点が存在し、この架橋点が 3 次元空間で立方格子状に配列するとした。

8.2 理論

最初にトポロジカルゲル中に拘束されている 1 本の線状高分子の分配関数を考える。線状高分子がランダムな形態である仮定すると線状高分子 1 本の分配関数は以下のように表される。

$$W_0(n, S) = (N-n) z^{\frac{N-n}{r}} z^{\frac{n}{r}} \left(\frac{3}{2\pi r n} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{3S^2}{2rn}\right) \quad (8.1)$$

第一の因子は線状高分子の n が一定の元で架橋点をスライドする自由度、第 2 の因子は自由セグメント群の自由な形態のエントロピー項、第 3 以降の因子は架橋セグメント群の形態の自由度の項である。実際の系では n は揺らいでいるので各状態の総和 $W(N, S)$ は、

$$W(S) = \int_0^N W_0(n, S) dn = z^{\frac{N}{r}} \int_0^N (N-n) \left(\frac{3}{2\pi r n} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{3S^2}{2rn}\right) dn \quad (8.2)$$

と表される。この積分は解析的には解くことは出来ないので数値計算により求めるものとする。また架橋寄与率の平均値 p は以下のように表される。

$$p = \frac{\bar{n}}{N} = \int_0^N n W_0(n, S) dn / \int_0^N W_0(n, S) dn \quad (8.3)$$

Flory-Huggins の格子理論によると線状高分子間の相互作用エネルギーは平均場近似により以下のように表される。

$$\Delta E = \frac{NN_c \Phi \Delta \epsilon}{2} \quad (8.4)$$

ここで、 $\Phi \equiv NN_c / \Omega$ は線状高分子の体積分率、 $\Delta \epsilon$ は以下で表される相対的な線状高分子間相互作用エネルギーを意味する。

$$\Delta \epsilon = \epsilon_{cc} + \epsilon_{ss} - 2\epsilon_{cs} \quad (8.5)$$

ただし、 ϵ_{cc} , ϵ_{ss} および ϵ_{cs} は線状高分子-線状高分子、溶媒分子-溶媒分子、線状高分子-溶媒分子間の相互作用エネルギーを表す。

以上より、 N_c 本の線状高分子の形態の自由度、平均場近似による線状高分子間の相互作用エネルギー、排除体積効果および $N_c I$ 個のイオンの配置を見積もることでゲルの分配関数 $Z(\Omega)$ が以下のように求められる。

$$Z(\Omega) = \frac{\Omega^{N_c I}}{(N_c I)!} W^{N_c} \exp\left(\frac{N^2 N_c^2 \Delta \epsilon}{2\Omega k_B T}\right) \prod_{j=0}^{N_c-1} \left(1 - \frac{N_j}{\Omega}\right)^N \quad (8.6)$$

ここで右辺第 1 因子は解離したイオンを格子の上に配置する自由度、第 2 因子は線

状高分子の分配関数、第3の因子は線状高分子間相互作用エネルギーの因子、第4因子は線状高分子の排除体積効果を表している。この分配関数の対数を取り、適当な近似を用いることでゲルの自由エネルギー $\bar{F}(\Phi)$ が線状高分子の体積分率 $\Phi \equiv NN_c/\Omega$ の関数として以下のように求められる。

$$\bar{F}(\Phi) = \frac{F(\Phi)}{N_c k_B T} = I \ln \Phi - \ln W(\Phi) + \frac{N\Phi(\tau-1)}{2} - \left(N - \frac{1}{\Phi}\right) \ln(1-\Phi) \quad (8.7)$$

ただし換算温度として $\tau = 1 - \Delta\epsilon/k_B T$ を導入した。そして体積分率 Φ を含まない項は除外し、以下の近似式を用いた。

$$\ln \prod_{j=0}^{N_c-1} \left(1 - \frac{Nj}{\Omega}\right)^N \cong N_c \left(N - \frac{1}{\Phi}\right) \ln(1-\Phi). \quad (8.8)$$

また、架橋間セグメント数は以下のように体積分率 Φ に置き換えた。

$$S = \left(\frac{3N}{\Phi}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (8.9)$$

8.3 結果と考察

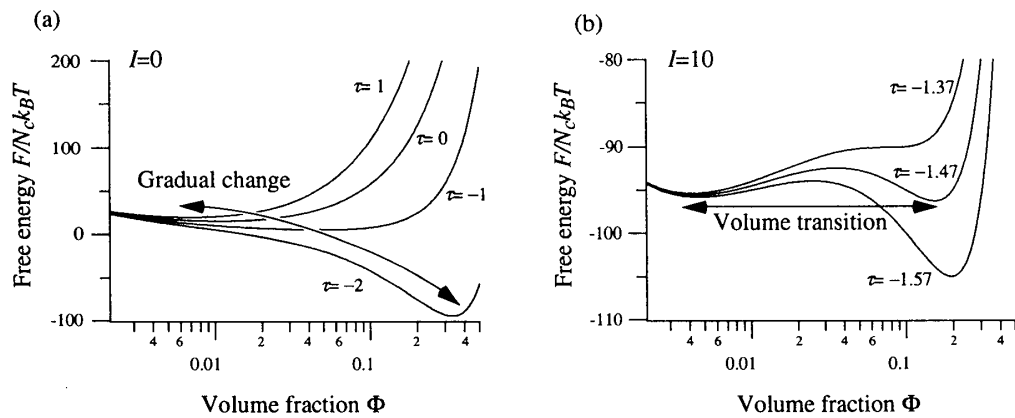


図 8.3: 異なる換算温度 τ に対する自由エネルギー $\bar{F}(\Phi)$ の体積分率 Φ 依存性

図 8.3 は異なる換算温度 τ における自由エネルギーの Φ 依存性を示す。ただし $N=1000$ 、 $r=1$ とした。(a)は解離イオンがない状態($I=0$)、(b)は解離イオンが多数存在する状態($I=10$)で場合である。図 8.3 (a)は $0 \leq p \leq 1$ の領域で常に下に凸の形をしているため、解離イオンがない状態では換算温度 τ の変化に対してゲルは徐々に体積が変化することがわかる。一方、解離イオンが多数存在する状態では(8.7) 式の右辺最初のイオン項の寄与により 図 8.3 (b)に示したように自由エネルギーに 2 つの極小値を生じる。そのため安定な体積分率が 2 つ存在し、 τ の変化に対して可逆的な体積相転移が起こる。

ることが分かる。

この自由エネルギーの最小値からゲルの体積分率 Φ 、および線状高分子の架橋寄与率 p が換算温度 $\tau=1-\Delta\epsilon/k_B T$ の関数として得られる。図 8.4 に異なるイオン数 I における、(a)体積分率 Φ と、(b)架橋寄与率 p の換算温度依存性を示す。従来の体積相転移の理論と同様に貧溶媒条件でイオン数が増加すると換算温度 τ の変化に対して1次の体積相転移が起きること、それに伴って架橋寄与率も1次転移的に減少する‘スライディング転移’を起こすことが分かる。

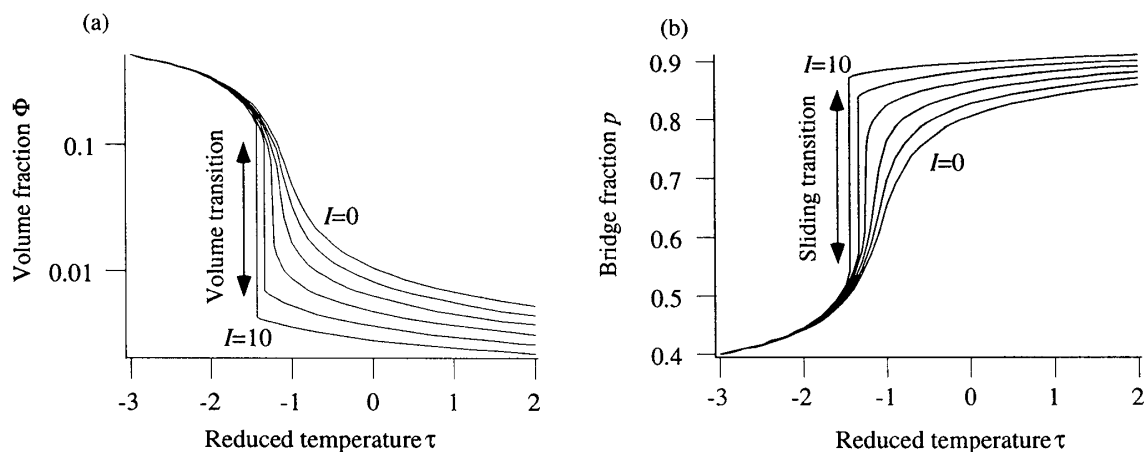


図 8.4 に異なるイオン数 I における、(a)体積分率 Φ と、(b)架橋寄与率 p の換算温度依存性。曲線は $N=1000$, $r=1$ の条件で 8.7 式の $\partial \bar{F}(\Phi)/\partial \Phi=0$ から得られた。

8.4 架橋点に推進力がはたらく場合

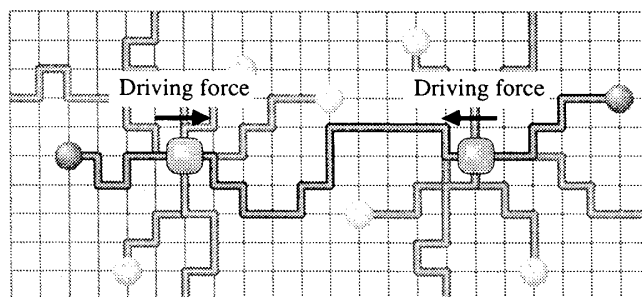


図 8.5 トポロジカルゲルの 8 の字架橋点に作用する推進力のイメージ

このトポロジカルゲルのスライディング挙動はちょうど筋肉におけるアクチンとミオシンの運動に似ている。そのため今後ロタキサンゲルにおいても筋肉同様の能動

運動の実現が期待される。このような推進力がゲルの体積変化に対して及ぼす影響を調べるため、図 8.5 のように、格子モデルにおいて架橋点が高分子の両末端から中央に向かって推進力 f を与えるとする、トポロジカルに拘束された 1 次元運動ゆえにこの力は保存力として扱うことが出来るので、統計理論での取り扱いが可能になる。このときゲル中の線状高分子 1 本の分配関数は、

$$W_0(n, S, f) = (N-n) z^{\frac{N-n}{r}} z^{\frac{n}{r}} \left(\frac{3}{2\pi r n} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{3S^2}{2rn} - \frac{f b n}{k_B T} \right) \quad (8.10)$$

となる。この分配関数を(8.2) 式、さらに(8.6)式に代入して、同様に自由エネルギーから体積分率 Φ および架橋寄与率 p の推進力依存性を求めた(図 8.6)。その結果、推進力 f によってもゲル体積の 1 次転移が起こること、同時に架橋寄与率 p も 1 次転移的に減少するスライディング転移が起こり、末端が自由な線状高分子が転移的に増えることが示された。

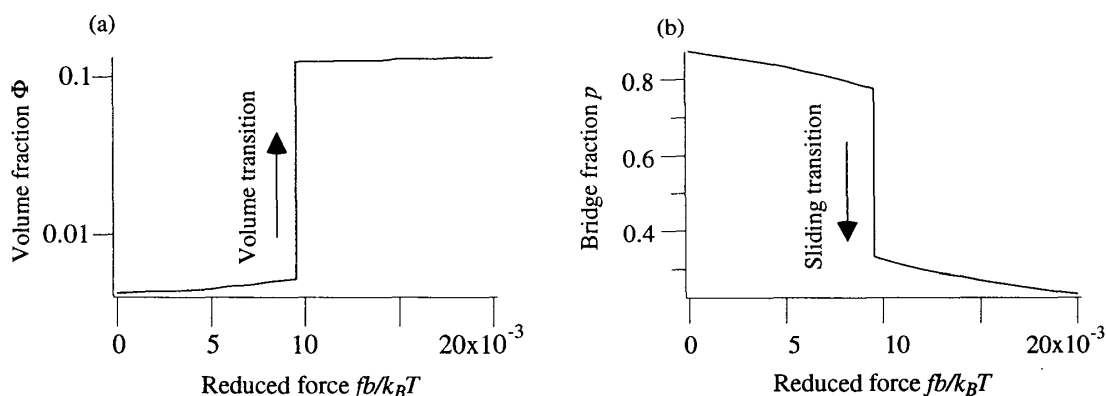


図 8.6 (a)体積分率と、(b)架橋寄与率の推進力依存性。曲線は $N=1000$, $r=1$, $I=10$ の条件で 8.7 式の $\partial \bar{F}(\Phi)/\partial \Phi=0$ から得られた。

このように本研究では、トポロジカルゲルの体積変化を Flory-Huggins の格子モデルによる統計理論で扱い、貧溶媒条件でイオン数の増大に従い体積変化が 1 次転移的になること、それに伴ってゲル化に寄与する高分子セグメント数が 1 次転移的に変化するスライディング転移が起こることが示された。また、トポロジカルゲルの 8 の字架橋点が高分子上を能動運動すると、その推進力に対して 1 次の体積相転移およびスライディング転移が起こることが示された。

9 まとめ

本研究で我々はシクロデキストリン分子と線状高分子の包接錯体を 0、1 シークエンスのイジングモデルとして理論的に記述した。その結果、シクロデキストリンと線状高分子の間で温度や溶媒の変化に対して可逆的な包接・解離挙動が起こり、その挙動が包接したシクロデキストリン間の隣接相互作用により強い協同性を示すことを見いだした。

次に分子ナノチューブと、そこに出入りする線状高分子の複合系を格子モデルを用いて理論的に取り扱った。そして、ナノチューブと線状高分子が共に長くなるのに伴って、包接の温度依存性がシャープになることを明らかにした。また線状高分子に対する良溶媒中では包接・解離が連続的に起こるのに対して、貧溶媒中では温度履歴を伴う 1 次の包接・解離転移が起こることを示した。

さらに、分子ナノチューブと等しい長さの 2 種類の成分ポリマーをつないだブロックポリマーをチューブに包接させたスイッチング錯体を理論的に取り扱い、温度や溶媒の変化によりナノチューブの可逆的なスイッチングが起こることを示した。さらに、2 種類の成分ポリマーが非相溶であるときにはこのスイッチング挙動が履歴を伴う 1 次転移になることを示した。また、4 種類の成分ポリマーが周期的につながったブロックポリマーを考えると、各成分ポリマーを適当に選択すれば、温度変化の繰り返しにより包接したナノチューブが 1 ステップずつ一方方向のみに移動し、その移動距離を制御できる分子リニアモーターが作成できることを示した。

実験的には、分子ナノチューブを実際に合成し、線状高分子の包接を確認するとともに、包接・解離挙動の理論との比較・検討を行った。そしてナノチューブの包接率を高分子の添加量に対してプロットした結果が理論と一致することを確認した。さらに、溶液中で線状高分子の枝を 3 本もつスターポリマーとナノチューブが自己組織的につながった分岐超分子を実現した。次に STM を用いてこの分岐超分子構造体の直接観察を試みた。はじめに、ナノチューブが炭素基板に固定された線状高分子を包接することを観察し、その形状がその合成条件から期待される値に一致することを確認した。また線状高分子が固定されたステップ上にナノチューブとスターポリマーからなる三つ又の超分子構造が形成されることを観察した。

さらに α -CD が大分子量の PEG を粗に包接したポリロタキサンを合成し、このポリロタキサンに含まれるシクロデキストリンを化学架橋剤によりランダムに架橋することで柔軟で透明なゲル、トポロジカルゲルを合成した。このゲルを通して、物理ゲルでも化学ゲルでもない新しい概念のゲルすなわちトポロジカルゲルを提唱した。

また、トポロジカルゲルの体積変化とそれに伴う線状高分子のスライディング挙動を理論的に取り扱い、ゲル中にイオン数が増加すると温度や溶媒の変化に対して 1

次の体積相転移が起きること、それに伴ってポリマーが1次転移的に架橋点をスライドする「スライディング転移」を起こることを示した。

これらの研究の特徴は、分子ナノチューブや線状高分子といった簡単な形状の高分子を部品に用いてさまざまなポリマー性超分子を実現しようとする点にある。複雑な構造と機能をもつ機械を設計するに当たり、通常我々はボルトやナットのような簡単な部品の多数個の集積として実現することを考える。分子レベルで素子や機械を設計する場合も同様な手法が有効であろう。高分子を部品に用いることは、形状が簡単なためにモデル化が容易であり統計力学的な理論的手法により包接・解離の転移挙動が予測可能であること、その形状の特性から包接分子に対する高い分子認識能をもつことや包接分子に強い幾何学的拘束を及ぼすことなど分子機械の部品として優れた特性を有する。今後、シクロデキストリンやナノチューブと高分子を利用したポリマー性超分子に、導電性高分子や機能性有機分子を組み込むことによって分子機械や分子素子などの機能性超分子や革新的な新素材の実現が期待される。

謝辞

本研究は、東京大学工学部物理工学科伊藤研究室において行われたものです。

指導教官の伊藤耕三先生には卒業論文、修士論文、そして博士論文と6年間もの長い間、研究から発表にいたるまで常日頃適切な御指導御助言を頂いたことを深く感謝申し上げます。早川禮之助教授には素晴らしい研究環境と、理論から発表にわたる多くの御指導・ご配慮を頂きました。西敏夫教授には、実験装置を快く使わせていただき、また様々なアドバイスを頂きました。厚く御礼申し上げます。また木村康之講師、下村武史助手、古澤浩助手、寺田康彦氏にはご多忙のなか、ご支援いただいたお陰で研究を円滑に進めることが出来ました。今後も引き続き皆様にお世話になりますが、ここに改めて感謝の意を表したいと思います。

最後に筆者が研究生生活を始めてよりこの方、様々なことを御指導いただいた諸先生方、先輩方、研究室の皆様のお陰により本論文をまとめることが出来ましたことを、今一度御礼申し上げまして、謝辞にかえさせていただきます。

参考文献

- 1) 妹尾学、荒木孝二、大月穰：超分子化学、東京化学同人 (1998).
- 2) G. Wenz and B. Keller, *Angew. Chem. int. Edn. engl.* **31**, 197 (1992).
- 3) G. Wenz, *Angew. Chem. int. Edn. engl.* **33**, 803 (1994).
- 4) D. Philp, and J. F. Stoddart, *Angew. Chem. int. Edn. engl.* **35**, 1155 (1996).
- 5) H. W. Gibson, and H. Marand, *Adv. Mat.* **5**, 11 (1993).
- 6) 土井正男、小貫明：高分子物理・相転移ダイナミクス、岩波書店 (1992).
- 7) P.J.Flory, *Principles of Polymer Chemistry* (Cornell Univ. Press, Ithaka, 1953).
- 8) P. G. de Gennes, *Scaling Concept in Polymer Physics* (Cornell Univ. Press, Ithaka, 1979).
- 9) 原田明, 高分子, **44**, 391 (1995).
- 10) 上野昭彦、戸田不二緒編：「シクロデキストリン：基礎と応用」、産業図書 (1995)
- 11) A. Harada and M.Kamachi, *Macromolecules*, **23** (1990) 2821.
- 12) A. Harada, J. Li and M. Kamachi, *Nature* **356** (1992) 325.
- 13) A. Harada, J. Li and M. Kamachi, *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994) 3192.
- 14) A. Harada, J. Li and M. Kamachi, *Macromolecules* **27** (1994) 4538.
- 15) A.Harada, J.Li and M.Kamachi, *Nature* **364** (1993) 516.
- 16) Y. Okumura, K. Ito and R. Hayakawa, *Polym. Advan. Technol.* **11** (2000) 815.
- 17) Y. Okumura, K. Ito and R. Hayakawa, *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 5003.
- 18) Y. Okumura, K. Ito and R. Hayakawa, *Phys. Rev. E* **59** (1999) R3826.
- 19) Y. Okumura, E. Ikeda, T. Shimomura, K. Ito and R. Hayakawa, *Rept. Prog. Polym. Phys. Jpn.* **40** (1997) 95.
- 20) E. Ikeda, Y. Okumura, T. Shimomura, K. Ito and R. Hayakawa, *J. Chem. Phys.*, **112** (2000) 4321.
- 21) M. Saito, T. Shimomura, Y. Okumura, K. Ito and R. Hayakawa, *J. Chem. Phys.*, **114** (2001) 1.
- 22) 奥村泰志、伊藤耕三、早川禮之助、西敏夫, 高分子論文集, **56** (1999) 833.
- 23) Y. Okumura, K. Ito, R. Hayakawa and T. Nishi, *Langmuir*, **16** (2000) 10278.
- 24) Y. Okumura and K. Ito, *Adv. Mat.*, **13** (2001) 485.
- 25) 堀越弘毅、極限微生物、講談社 (1988).
- 26) K. Yoshida, T Shimomura, K. Ito and R. Hayakawa, *Langmuir* **15** (1999) 910.
- 27) A. Harada, M. Okada, J. Li and M. Kamachi, *Macromolecules* **28** (1995) 8406.
- 28) M. Ceccato, P. L. Nostoro, C. Rossi, C. Bonechi, A. Donati, and P. Baglioni, *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 5094.

- 29) S. Yasuda, K. Miyake, J. Sumaoka, M. Komiyama, H. Shigekawa, Jpn. J. App. Phys. **38** (1999) 3888.
- 30) S. Yasuda, I. Suzuki, T. Nakamura, M. Matsumoto, K. Komiyama, H. Shigekawa, App. Phys. Lett. **76** (2000) 643.
- 31) H. Shigekawa, K. Miyake, J. Sumaoka, A. Harada, M. Komiyama, J. Am. Chem. Soc. **122** (2000) 5411.
- 32) T. Matsue, M. Fujihira, T. Osa, Bull. Chem., Jpn. **52** (1979) 3692.
- 33) B.R. Puri, (P. L. Walker, Jr., Ed.) : “Chemistry and Physics of Carbon”, (Marcel Dekker, New York, 1970) Vol. 6, p.191,.
- 34) D. W. Mckee, V. J. Mineault, (Walker, Jr. P. L.; Thrower, P. A. Eds.) : “Chemistry and Physics of Carbon”, (Marcel Dekker, New York, 1973) Vol. 8, p.151,.
- 35) M. Doi and S. F. Edwards, Theory of polymer dynamics. (Oxford Univ. Press, New York, 1986).
- 36) F. Boue, S.F. Edwards, T. Vilgis, J. Phys. (France) **49** (1988) 1635.
- 37) P.G. de Gennes, Physica A **271** (1999) 231.
- 38) 奥村泰志：卒業論文「分子集合ナノチューブと線状高分子の複合系における包接転移」(1996).
- 39) 奥村泰志：修士論文「管状分子と線状高分子の包接解離転移」(1998).