

環状分子と線状高分子から成るポリロタキサンの分子ダイナミクス

眞弓 皓一

東京大学 物性研究所

1. はじめに

複数の分子を幾何学的な拘束によって連結したトポロジカル超分子は、構成要素間の相対的な運動自由度を有していることが最大の特徴であり、新規機能性材料への応用が試みられている。特に、環状分子を軸分子が貫通したロタキサンは、環状分子が軸分子上をスライド・回転することができ、この分子内運動自由度を利用した分子マシンの開発に対して 2016 年ノーベル化学賞が授与された [1]。ロタキサンの応用は分子スケールのデバイスにとどまらず、近年はマクロスケールの材料の機能化にも活用されている。特に、 α シクロデキストリン (α CD) を環状分子、ポリエチレングリコール (PEG) を軸分子とする超分子・ポリロタキサン (PR) は、水中の自己組織化による高収率な合成が可能であることから、グラムスケールでの合成が求められるマクロ材料開発によく用いられている (図 1 上) [2]。ポリロタキサンを用いたバルク材料の代表例としては、その環状分子間を連結してネットワーク化した環動ゲルが挙げられる (図 1 下) [3]。環動ゲルを変形させると、8 の字の架橋点が軸高分子上をスライドすることでネットワーク構造が均一化され、応力集中が緩和される。その結果、環動高分子材料は、共有結合で直接高分子鎖が架橋された通常の高分子架橋材料と比べて優れた強靭性を示す [4]。特に、環状分子数を可能な限り少なくした包接率 2% の低包接率ポリロタキサンからなる環動ゲルは、延伸すると均一に引き延ばされた PEG 鎖が結晶化する (伸長誘起結晶化) ことで、高分子ゲルとして最高水準の強靭性を示すことが明らかとなっている [5]。このように、ロタキサン構造が生み出す特異な物性・機能は、ナノ

レベルにおける環状分子のスライド運動が生み出しているが、その分子ダイナミクスは十分に解明されてこなかった。ポリロタキサンの環状分子および軸高分子モノマーの並進運動については、中性子準弾性散乱法を用いて、実験的に観察されているが [6]、環状分子と高分子鎖の相対運動であるスライド運動は、実験的に観測することが極めて困難である。

そこで、我々は CD と PEG からなるポリロタキサンについて、溶液中での分子運動を全原子分子動力学 (MD) シミュレーションによって調べた [7]。特に、CD が PEG 上でスライドする運動モードに着目し、スライド運動の支配因子について考察した。

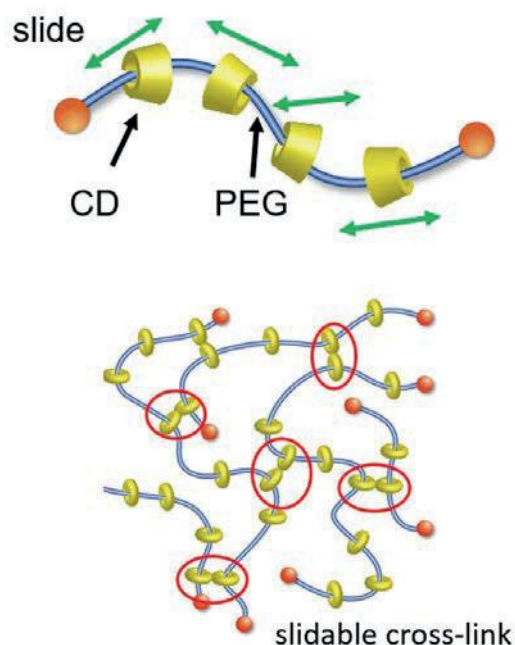


図 1 : (上) CD と PEG からなるポリロタキサンの模式図、(下) ポリロタキサンの環状分子間を架橋した環動ゲルの模式図

2. ポリロタキサン溶液の全原子 MD シミュレーション

PEG を主鎖とし、環状分子が α CD であるポリロタキサンについて、溶媒中での全原子分子動力学シミュレーションを行った。PEG 鎖の重合度は 80mer、PEG 上の α CD 数を 3 分子とすることで包接率を 7%のポリロタキサンを用意した。末端の水素原子の LJ 半径を十分大きく設定することで、CD が PEG から抜け出ないようにした。一辺 15nm の立方体セル内にポリロタキサンを 1 分子配置し、ボックス内に溶媒であるジメチルスルホキシド (DMSO) を満たすことで溶液中のポリロタキサンの運動を計算した。力場は CHARMM35r/36/36 を用い、実際の計算には GROMACS を利用した。

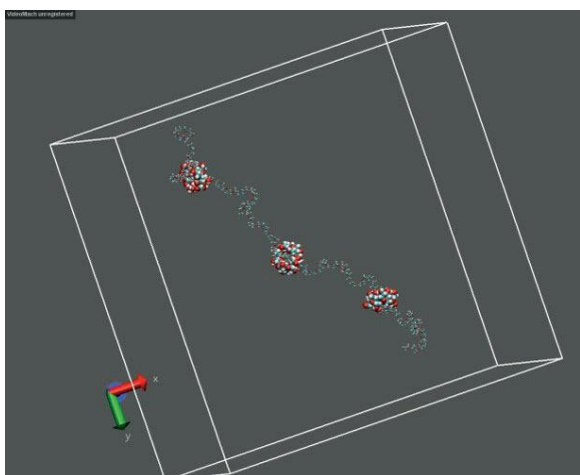


図 2: α CD と PEG からなるポリロタキサンのスナップショット

まず、絶対座標における α CD および PEG モノマーの並進拡散係数を算出し、中性子準弾性散乱法 (QENS) による実験結果と比較した。表 1 に、PEG のみの溶液における PEG モノマーの拡散係数、 α CD のみの溶液における α CD の拡散係数、ポリロタキサン溶液中における α CD の拡散係数を示す (温度: 300 K)。MD 計算によって見積もった拡散係数は、QENS 測定で実測した結果とほぼ整合しており、本研究で用いた分子モデルが、現実の分子ダイナミクスを再現していることが確認できた。

表 1: QENS 測定および MD シミュレーションによって見積もった PEG のみの溶液における PEG モノマーの拡散係数、 α CD のみの溶液における α CD の拡散係数、ポリロタキサン溶液中における α CD の拡散係数 (温度: 300 K)

Sample	Free PEG	Free CD	CD in PR
D^* (QENS) [10^{-7} cm ² /s]	40	13	11
D (MD) [10^{-7} cm ² /s]	27	12	8.6

次に、 α CD の PEG 上におけるスライド運動を定量した。 α CD が近接している PEG モノマーを追跡することで、PEG 鎖に沿った座標系における α CD の平均二乗変位を算出した。図 3 に示したように、 α CD のスライド運動に対応する平均二乗変位は時間に対して線形に増加し、この傾きがスライド拡散係数に対応する。また、温度を上げると、スライド拡散係数は大きくなった。温度 300 K におけるスライド拡散係数は $1.42 \text{ \AA}^2/\text{ns}$ であり、同じ温度における α CD の並進拡散係数 $8.6 \text{ \AA}^2/\text{ns}$ の 15%程度であった。つまり、 α CD の PEG 上におけるスライド運動は、 α CD 自身の並進拡散よりも著しく遅いことが分かり、このことは、ポリロタキサンにおけるスライド運動が α CD・PEG 間の分子間相互作用によって抑制されていることを示唆している。

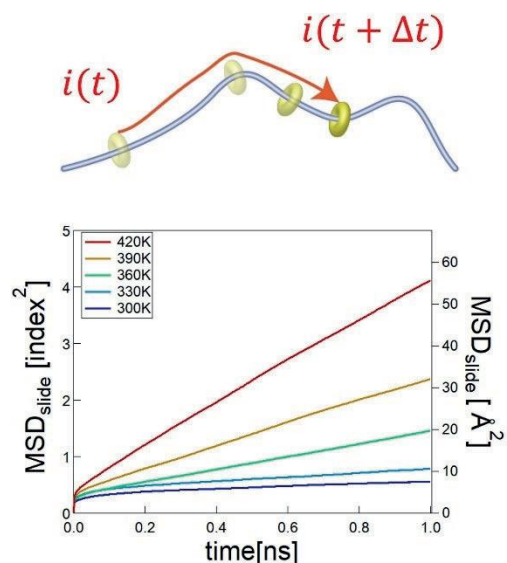


図 3: α CD の PEG 上に沿った平均二乗変位の時間変化 [7]

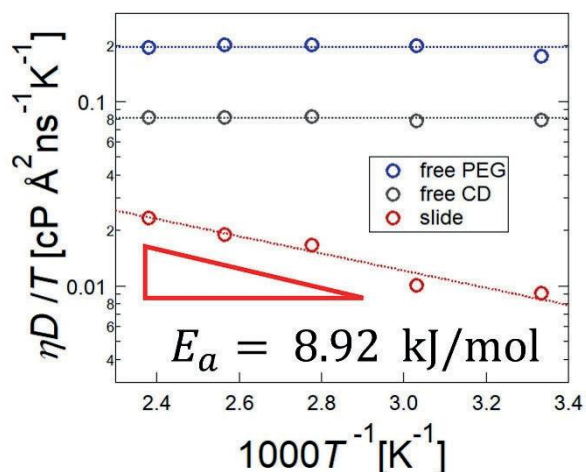


図4： 温度および溶媒粘度で規格化した拡散係数の温度依存性（PEG のみの溶液における PEG モノマーの拡散係数、 α CD のみの溶液における α CD の拡散係数、ポリロタキサン溶液中におけるスライド拡散係数） [7]

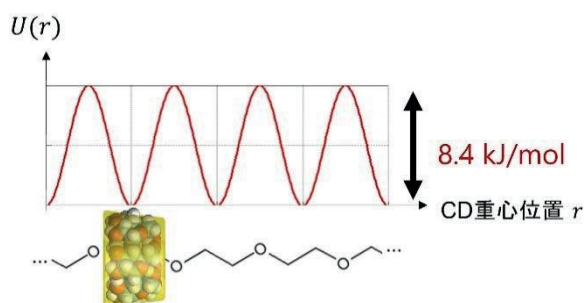


図5： α CD の PEG 上におけるエネルギープロファイル [6]

図4 にスライド拡散係数の温度依存性を整理した。溶媒の粘度 η および温度 T の影響を取り除くために、拡散係数を η と T で規格化している。図4には、PEG のみの溶液における PEG モノマーの並進拡散係数、 α CD のみの溶液における α CD の拡散係数の温度依存性も合わせて示している。PEG モノマーおよび α CD の規格化並進拡散係数は温度に対して一定であることから、両者の並進運動は Stokes-Einstein 式に従うブラウン運動であると理解することができる。一方で、規格化したスライド拡散係数は温度依存性を示すことから、 α CD の PEG 上におけるスライド運動はエ

ネルギー障壁のあるジャンプ拡散であることが分かった。規格化スライド拡散係数の温度依存性から、活性障壁は 8.92 kJ/mol と見積もられた。先行研究より、 α CD の PEG 上におけるエネルギープロファイルを算出すると、 α CD と PEG モノマーの位置関係によって 8.4 kJ/mol のエネルギー障壁があることが分かっており、スライド拡散係数から見積もった活性化エネルギーとよい一致を示している。

以上の結果より、 α CD と PEG からなるポリロタキサンにおいて、スライド運動は α CD の内壁と PEG 間の分子間相互作用に支配されたジャンプ拡散であることが分かった。ポリロタキサンのスライド拡散を加速させるには、CD の内孔を大きくして、PEG との相互作用を弱めることが有効であると推察される。そこで、 α CD よりも大きな環状分子である β CD と PEG からなるポリロタキサンにおいても同様に全原子 MD シミュレーションを行い、環状分子の大きさがポリロタキサンのスライド拡散にどのような影響を及ぼすのかを調べた。図6に α CD および β CD の PEG 上における平均二乗変位を示す。 β CD の方が α CD よりも大きな平均二乗変位を示しており、内径の大きな β CD は、 α CD よりも速い速度で PEG 上をスライドすることが明らかとなった。

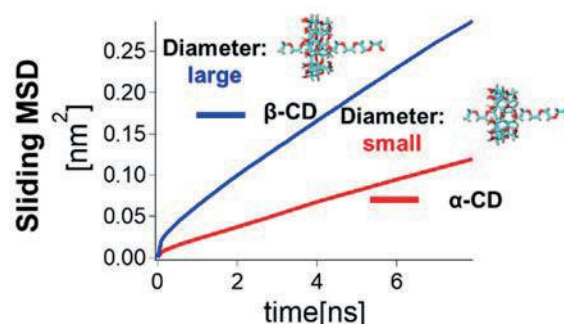


図6： α CD および β CD の PEG 上に沿った平均二乗変位の時間変化

3. おわりに

本研究では、ポリロタキサンのスライド運動について全原子 MD シミュレーションによって調べた。環状分子である CD の内壁と軸分子である PEG モノマーとの相互作用によって、CD は PEG 上におけるエネルギー障壁を乗り越えてジャンプ拡散していることが分かった。このエネルギー障壁は、CD の環サイズを大きくすることが低減することができ、より大きな環状分子である β CD は、 α CD よりも速い速度で PEG 上をスライドすることが明らかとなった。これらの知見は、ポリロタキサンにおけるスライド運動を制御するための分子設計指針を与え、ポリロタキサンを基盤とした機能性デバイス・材料の開発に資するものである。

本研究は、東京大学大学院 新領域創成科学研究科 伊藤 耕三先生、横山 英明先生、保田 侑亮博士（現 産業技術総合研究所）、篠原 悠氏、名古屋大学 岡崎 進先生（現 東京大学）、藤本 和士先生（現 関西大学）との共同研究である。

参考文献

- (1) C. J. Bruns, J. F. Stoddart, *Acc. Chem. Res.*, **47**, 2186-2199 (2014).
- (2) K. Ito, K. Kato, K. Mayumi, “Polyrotaxane and slide-ring materials”, *Royal Society of Chemistry*, (2015).
- (3) Y. Okumura, K. Ito, *Adv. Mater.*, **13**, 485–487 (2001).
- (4) C. Liu, H. Kadono, K. Mayumi, K. Kato, H. Yokoyama, K. Ito, *ACS Macro Lett.*, **6**, 1409-1413 (2017).
- (5) C. Liu, N. Morimoto, L. Jiang, S. Kawahara, T. Noritomi, H. Yokoyama, K. Mayumi, K. Ito., *Science*, **372**, 1078-1081 (2021).
- (6) K. Mayumi, *Polym. J.*, **53**, 581-586 (2021).
- (7) Y. Yasuda, Y. Hidaka, K. Mayumi, T. Yamada, K. Fujimoto, S. Okazaki, H. Yokoyama, and K.

Ito., *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 9655–9663 (2019).