

# 超分子ポリマーの構造とダイナミクス

阪大院理・四方俊幸

【はじめに】「有機ゲル化剤」と呼ばれる低分子化合物は有機溶媒中で水素結合や $\pi-\pi$ スタッキングなどの分子間力を介して、多数がつながった超分子ポリマーを形成し、それらが相互作用することで溶液全体を流動性が低い「ゲル」あるいは「粘弾性物質」に変える。ベンゼン環の1,3,5位にアミド基を介してアルキル側鎖が導入された $N,N',N''$ -tris(3,7-dimethyloctyl)-benzene-1,3,5-tricarboxamide (DO<sub>3</sub>B) は多くの無極性溶媒中で超分子ポリマーを形成し、粘弾性の強い溶液を生成する。

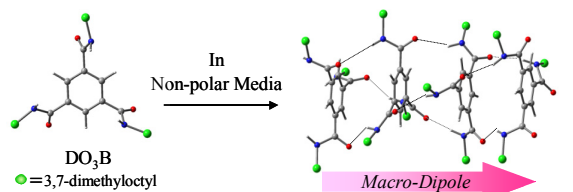
Scheme 1 は DO<sub>3</sub>B の化学構造と形成されると考えられている超分子ポリマー構造の模式図を示す。<sup>1</sup>

また、シクロヘキサンの1,3,5位にやはりアミド基を介して同じアルキル側鎖が導入された tris(3,7-dimethyloctyl)cis-1,3,5-cyclohexanetricarboxamide (DO<sub>3</sub>CH) は DO<sub>3</sub>B と同様に無極性溶媒中で超分子ポリマーを形成し、粘弾性溶液を生成する。Scheme 2 は DO<sub>3</sub>CH の化学構造と形成されるであろうと考えられている超分子ポリマー構造の模式図を示す。<sup>2</sup>

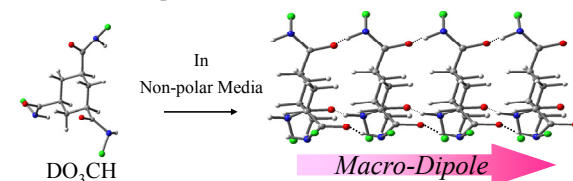
本研究では、DO<sub>3</sub>B を *n*-tetradecane(C<sub>14</sub>) に溶解させた有機ゲル DO<sub>3</sub>B/C<sub>14</sub> と、DO<sub>3</sub>CH を *n*-decane(C<sub>10</sub>) に溶解させた DO<sub>3</sub>CH/C<sub>10</sub> 中に形成される超分子ポリマーの構造とダイナミクスの特徴を比較する。有機ゲル DO<sub>3</sub>B/C<sub>14</sub> と DO<sub>3</sub>CH/C<sub>10</sub> を  $c = 9 \sim 50$  mM の濃度範囲で調製し、25 °C における動的粘弾性 (角周波数  $\omega = 10^{-2} \sim 10^2$  s<sup>-1</sup>)、誘電緩和 ( $\omega = 10^{-2} \sim 10^6$  s<sup>-1</sup>)、さらに動的流動複屈折緩和 ( $\omega = 10^{-2} \sim 10^2$  s<sup>-1</sup>) を測定した。

【結果と考察】 DO<sub>3</sub>B/C<sub>14</sub> が示す動的粘弾性挙動の典型的な例を Fig. 1 に示す。単一の Maxwell 要素が示す粘弾性挙動で再現できる単純な  $G'$  と  $G''$  の  $\omega$  依存性を与える。緩和時間  $\tau_m$  は濃度  $c$  にほとんど依存せず、高周波側の平坦弾性率  $G_N$  は概ね  $c^2$  に比例することが既に知られている。これらの事実は、長く成長した屈曲性に富んだ超分子ポリマーがからみ合いを起こし、からみ合い点が  $\tau_m$  の寿命で解消される描像を与える。誘電緩和測定の結果も単純で、力学緩和時間  $\tau_m$  の約 3 倍の緩和時間  $\tau_d$  を有する単一 Debye 型の緩和挙動が観測された。

Scheme 1 に示された超分子ポリマー構造はそれぞれのアミド基が三つ編み状の水素結合を形成し、アミド基の有する双極子モーメントは超分子ポリマーの長軸方向に (マクロ双極子) 成分を残す。このような構造を持ったカラムが、三つの水素結合の内の一あるいは二ヶ所に欠陥を有する DO<sub>3</sub>B (欠陥部分) によってマクロ双極子の向きを反転させることなく直鎖状に連結されると仮定する。欠陥部分は超分子ポリマーに高い屈曲性を与え、からみ合い点においては水素結合の交換に因る超分子ポリマーの幽霊通り抜けや交換を起こすことによってからみ合いが解消できれば、実験事実が合理的に説明される。この考えに基づくと、分極率の大きいベンゼン環が超分子ポリマーの長軸に対し垂直方向に固定された構造を取るため (Scheme 1)、DO<sub>3</sub>B/C<sub>14</sub> は負の応力-光学係数を持ち、粘弾性と同一緩和時間  $\tau_m$  を持った複屈



Scheme 1 Chemical Structure of DO<sub>3</sub>B and proposed supramolecular structure of DO<sub>3</sub>B



Scheme 2 Chemical Structure of DO<sub>3</sub>CH and proposed supramolecular structure of DO<sub>3</sub>CH

折率の実部と虚部、 $K'$ と $K''$ 、の $\omega$ 依存性が観測されると期待される。

濃度 $c$ に依らない応力-光学係数 $C = -6.0 \times 10^{-7} \text{ Pa}^{-1}$ を用いて得られた換算複屈折率の実部と虚部、 $K'C^1$ と $K''C^1$ 、を $G'$ と $G''$ に重ねて Fig. 1 にプロットする。 $K'C^1$ と $G'$ また $K''C^1$ と $G''$ は、予想通り測定された全ての周波数域で良く一致し、Scheme 1 のカラム構造や緩和機構についての解釈に矛盾は無い。

$\text{DO}_3\text{CH}/\text{C}_{10}$ の動的粘弾性挙動の例を Fig. 2 に示す。低周波と高周波数側に明瞭に区別される二種類の力学緩和を呈する。高周波数側の緩和時間 $\tau_h$ は濃度 $c$ 依存性が低く、低周波数側の緩和時間 $\tau_l$ は $c$ の増加に伴って増加した。また、高周波側の緩和強度 $G_h$ は濃度 $c$ のほぼ2乗に比例することから、 $\text{DO}_3\text{B}/\text{C}_{14}$ と同様に直鎖状屈曲性高分子鎖のからみ合い系と類似の挙動を示す。一方、低周波数側の緩和強度 $G_l$ は $c$ の約1.3乗に比例して増加し、剛直な棒状の超分子ポリマーの回転緩和であろうと解釈されている。 $\text{DO}_3\text{CH}/\text{C}_{10}$ の誘電緩和と挙動は単純で、単一の Debye 型緩和が $\tau_d \sim 3\tau_l$ なる緩和時間に観察された。

Scheme 2 に示されたカラム構造では、アミド基が三つ編み状水素結合を形成し、超分子ポリマーの長軸方向にマクロ双極子を残す。全体の超分子ポリマーが、マクロ双極子を有する（剛直）カラムと、屈曲性に富み、からみ合い点で幽霊通り抜けや交換を起こし、双極子を待たない直鎖構造の部分鎖が交互に連結された構造を持つと考えると、これまでの実験結果は合理的に説明できる。

低周波数側の緩和について求めた濃度 $c$ に依存しない応力-光学係数 $C_1 = 4.2 \times 10^{-7} \text{ Pa}^{-1}$ を用いて計算された $K'C^1$ と $K''C^1$ を $G'$ と $G''$ に重ねて Fig. 2 にプロットする。高周波数側の緩和は力学的には明瞭に観察されるが、 $K'$ と $K''$ にはほとんど検出されず、この緩和の応力-光学係数 $C_2$ は $C_1$ に比べて桁違いに小さい。 $C_1$ の値が正である事実は、Scheme 2 に示された剛直カラム構造の長軸方向の分極率がその垂直方向に比べて大きいことを意味し、水素結合で固定されたアミド基の存在がその異方性の原因であると考えられる。 $\text{DO}_3\text{B}$ の超分子ポリマーも長軸方向に固定化されたアミド基を有するが（Scheme 1）、アミド基が固定される角度が長軸に対して大きく傾いており、大きな分極率を持ったベンゼン環が発揮する寄与には到底及ばず、負の値の $C$ を持つと考えられる。以上の議論から、 $\text{DO}_3\text{CH}$ が形成するもう一つの超分子ポリマーである屈曲性の直鎖部分鎖は分極率の異方性をほとんど持たない構造を持ち、水素結合によって固定化されたアミド基の向きが等方的である可能性が高い。

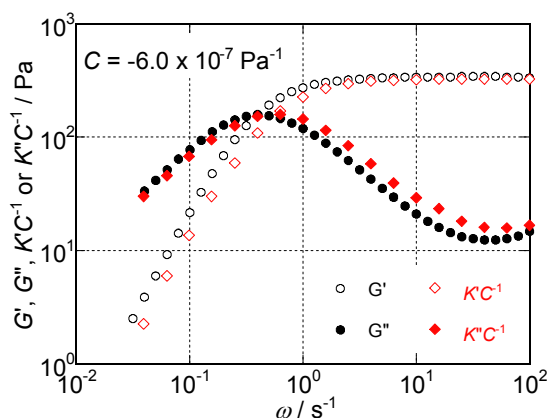


Fig. 1 Frequency,  $\omega$ , dependence of  $G'$ ,  $G''$ ,  $K'C^1$  and  $K''C^1$  for  $\text{DO}_3\text{B}/\text{C}_{14}$  at 25 °C and  $c = 30 \text{ mM}$ .

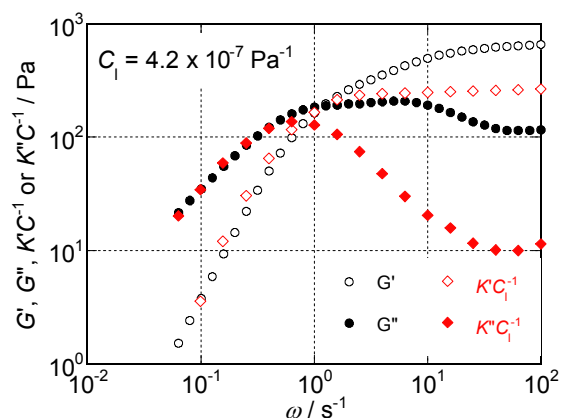


Fig. 2  $\omega$  dependence of  $G'$ ,  $G''$ ,  $K'C^1$  and  $K''C^1$  for  $\text{DO}_3\text{CH}/\text{C}_{10}$  at 25 °C and  $c = 30 \text{ mM}$ .

## 【参考文献】

- (1) Shikata, T. et al. *J. Phys. Chem. B* **2008** in press.
- (2) Sakamoto, A. et al. *Macromolecules* **2005**, *38*, 8983-8986.