

ポリマーハニカムによるホストゲストシステム

活性分子種の取り込みと放出を必要とする分野で、負のポアソン比をもつ分子ネットワークの用途が期待されています。例としては、生物医学産業における薬剤放出の制御、分子篩（ふるい）における選択的取り込み、化学工学および原子力産業における触媒とイオン交換のプロセス、有毒の可能性のあるナノ粒子の管理などが挙げられます。

英国の Bolton 大学、Exeter 大学と Malta 大学の研究者たちは、BIOVIAの Sorption モジュールを用いて、C60 および C70 のゲスト分子を含むポリマーハニカムについての力学物性と物質移動特性のモデル化に取り組んできました。こうした構造をもつ物質は合成が困難なため、モデル化は大変有益なことでした。

「分子のモデル化ソフトウェアを利用することによって、現時点では合成が非常に困難であり、実験的なアプローチができないようなモデル的なポリマーネットワークの構造や力学物性、物質移動特性などの予測が可能になりました。」と Bolton 大学、Centre for Materials Research & Innovation の Anderson 教授は語っています。

「合成の問題に加えて、力学試験に十分適した大きさのサンプルの作製や、物質移動の測定に適した実験の設計についての実際上の障害があります。これらはすべて原理的には可能なのですが、現実的には困難な仕事になります」と Anderson 教授は付け加えています。

ハニカム構造の機械的性質について、軸上のポアソン比が負であると予測されました。C60 および C70 のゲスト分子をホストの骨格に取り込むシミュレーションによって、ホストの骨格の内部で、サイズ選択性の調節が可能になりうることを示されました。

ポリマーハニカムを用いることにより、清掃や調整が可能となるようなフィルターの性能強化が行われてきました²。これは、ポリマーハニカムには負のポアソン比すなわちオーセチック効果が見られるためです。オーセチック材料は、商業的に重要な用途を多くもつ特異な類の材料です。フィルターの性能が強化されるのは、オーセチック材料が一軸方向の負荷により、細孔の大きさの増大や形状の変化の両方あるいはどちらかが生じることが原因です。すなわち、応力がかかると細孔は実際に大きくなります。

このような材料は、外圧の変化により収着物の取り込みと放出を切り替えることができます。分子レベルでは、これによって、薬物分子や酵素などの活性剤の放出を制御できるという興味深い可能性が得られます。

本研究で扱った分子のハニカム構造は、“バッキーボール”の直径に相当する細坑寸法を持っており、このハニカム構造によって、毒性の疑われるフラーレンやその他のナノ粒子の物質移動の問題に対処する理想的なシステムを提供します³。

結果

C2-OFF および Dreiding 力場を用いて、六角形分子のポリマーハニカムネットワークの通常型のもの、いわゆる凹角のもの（図1に示す）の力学物性を予測しました。従来の研究では、これらの構造は負のポアソン比を示すとされています。

図 1 (a) には通常のハニカムを、図 1 (b) には凹角のハニカムのサブユニットを示しています。凹角の場合は、3つのアセチレン基が、ベンゼン環の隣接3炭素にそれぞれ結合していますが、通常の構造ではアセチレン基と結合する炭素と結合しない炭素が交互になっています。ハニカムネットワークの学術用語はそれぞれ (n, m) -flexyne と (n, m) -reflexyne であ

Organization

Bolton 大学 / Exeter 大学 / Malta 大学

Products

BIOVIA Materials Studio Sorption

ZINDO

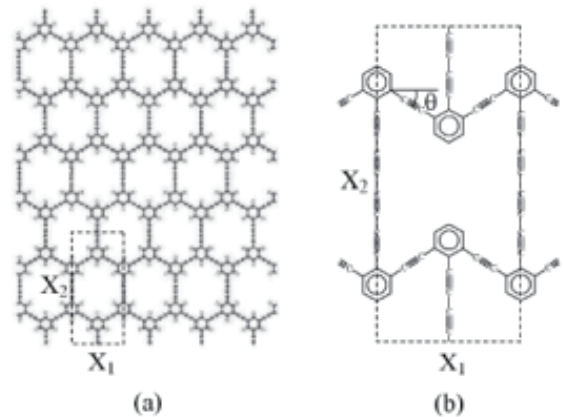


図 1 (a) 通常のハニカムネットワーク: '1,2-flexyne';
(b) 凹角のハニカムネットワーク: '1,4-reflexyne'

り、ここで n はベンゼン環に斜めに結合する枝のアセチレン基数に、 m は垂直に結合している枝でのアセチレン基の数です。そのため、通常の分子ハニカムを (1,2)-flexyne、凹角の分子ハニカムを (1,4)-reflexyne と呼んでいます。

力場の計算により、(1,4)-reflexyne が負のポアソン比をもつものに対し、(1,2)-flexyne が正のポアソン比をもつことが確認できます。特異な凹角のハニカムである (2,8)-reflexyne について、詳細な研究が行われました。この材料は単にオーセチックなだけでなく、その物性は応力依存性であり、 X_2 方向に臨界負荷応力を受けると、ポアソン比が負から正に切り替わります。C60 分子の (2,8)-reflexyne への取り込み、および C60 と C70 分子の (2,8)-reflexyne への同時取り込みについて Sorption を用いて計算すると、取り込みが応力依存性であることがわかります（図 2a）。(2,8)-reflexyne 内部でのゲスト分子の取り込みと放出は、細孔の大きさや形状の変化によって決まります。応力が増すと、より大きな負荷に対応して細孔の大きさも増します。しかし臨界応力まで達すると、ポアソン比は正になり、細孔の大きさが小さくなり、取り込み量が急激に少なくなります。混合フラーレンのゲスト分子 (C60/C70) についても同様の研究が行われ、大きさが異なる収着物の比率をどのようにすれば、応力を用いて選択的に制御することができるかが明らかにされています（図 2b）。本研究は、単に外圧を与えることによってゲスト分子の吸着を制御する方法を提示しています。大きな体積変化を生じる負のポアソン比をもつ構造を用いることにより、応力を用いて細孔の大きさの変化をよく制御することができます。

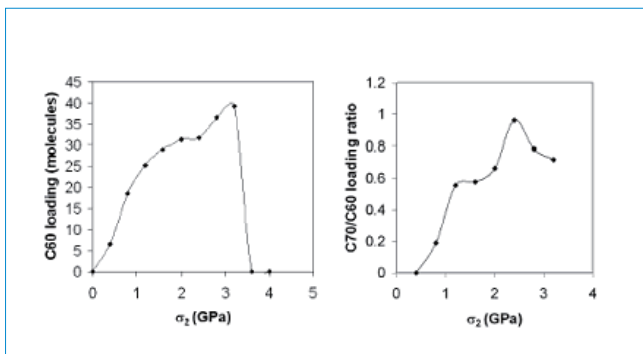


図 2 (a) 応力依存性の、C60 の (2,8)-reflexyne への取り込みを予測したもの (b) 応力依存性の、C70/C60 の (2,8)-reflexyne への取り込みを予測したもの

「モデル化によって、費用的にも時間的にもかなり効率よく概念を実証できるようなアプローチが可能になりました」と Anderson 教授は結論付けています。

参考文献

1. Alderson, A., Davies, P. J., Williams, M. R., Evans, K. E., Alderson, K. L., Grima, J. N., *Molecular Simulations* 31, **2005**, 897.
2. Alderson, A., Evans, K.E., Rasburn, J., **1999**, PCT Patent, No. WO 99, 22838.
3. Oberdoster, E., *Environ. Health Perspect.*, **2004**, 112,1058.
4. Mayo, S.L., Olafson, B. D., Goddard III, Q. A., *J. Chem. Phys.*, **1990**, 94, 8897.