

超分子型複合超分子の階層的秩序構造とマクロ相分離ダイナミクス

(名古屋大学工学研究科) 松下 裕秀

【はじめに】

ブロック共重合体が引き起こすナノ相分離構造は材料の高機能化につながるものであるため、多様な観点からの多くの研究がなされている。これらの研究は「共有結合体」の構築を前提として進められていた。一方、近年では非共有結合（たとえば水素結合）部位を導入して同種分子または異種分子を会合させ、超分子を構築することに大きな関心が寄せられている。そこでナノ構造を発現するブロック共重合体のブロック結合点を水素結合・イオン結合とすれば、その結合力は比較的弱いので外部刺激によってナノ構造のオンオフ切り替えが可能な高機能性材料となると期待できる(Fig.1)。本研究では2つの手法でポリマー末端を水素結合でつなぎあわせることによってブロックポリマー型超分子(ブロック型超分子)を調製し、外部刺激による結合解裂からマクロ相分離現象を引き起こし、そのダイナミクスを追うことを目的としている。

【結果と考察】

1) 末端ヌクレオチド型ポリマーからの構造構築と解裂

ブロック型複合超分子の構成分子としてオリゴヌクレオチド末端ポリマー合成法について検討し定量的手法を確立した。具体的にはヒドロキシル基末端ポリマーに人工 DNA 合成法である Phosphoramidite 法を適用して行った。この方法は Phosphoramidite($R_2NP(OR)_2$)とヒドロキシル基(-OH)を促進剤によって縮合させ、できた phosphite($P(OR)_3$)を酸化させて phosphate($O=P(OR)_3$)を得る。さらに酸処理によって脱保護を行い、再びヒドロキシル基を得て複数のヌクレオチドを導入していく方法である。ポリマー末端構造の確認・定量的のためにポリマー主鎖部分を重水素化した。具体的にはまず分子量 1 万程度の単分散なヒドロキシル末端ポリスチレン- d_8 を合成し、さらに上記反応を繰り返すことによって Thymidine が 5 個までついたポリマー(T5)を得た。これについて溶媒キャストを行い、透過型電子顕微鏡と小角 X 線散乱を用いて構造観察を行った結果、オリゴヌクレオチド部位をシリンダーとした規則的なナノ相分離構造が観察できた。¹⁾

続いて、ポリスチレン(PS)、ポリ(4-トリメチルシリルスチレン)(PTMSS)各ポリマー末端に相補的なヌクレオチドを3つずつ導入

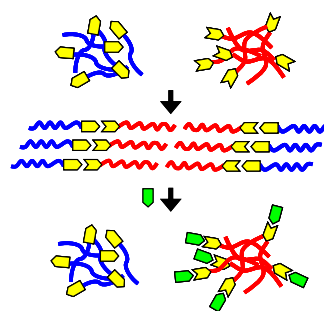


Figure 1. Schematic illustrations for formation of a diblock-type supramacromolecule via hydrogen bonding and its dissociation into components by adding an inhibitory agent.

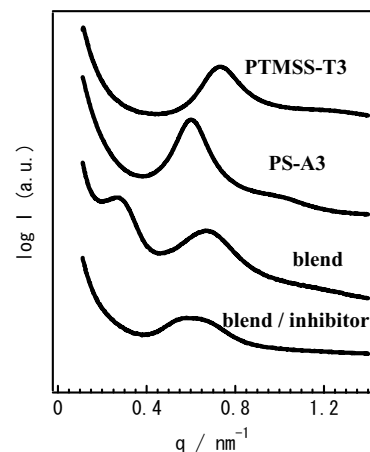


Figure 2. SAXS results for homopolymers and blends. The top curve is for PTMSS-T3, the second one for PS-A3, the third one for the blend of two polymers, and the bottom one for the blend of two polymers and an inhibitor.

することに成功した。具体的には PTMSS にはチミジンを 3 つ、PSd₈にはデオキシアデノシンを 3 つ導入した。末端導入率は ¹H-NMR で決定し、ほぼ定量的に導入されていることを確認した。これらのポリマーを 1:1 でブレンドした溶液中での挙動を ¹H-NMR を用いて観察し、チミジンのイミドプロトンピークの低磁場シフトを観測した。さらに TEM によってバルクでのナノ相分離構造が観察でき、SAXS でもナノ構造形成に由来する回折ピークが見られたことから、ブロック型超分子の形成に成功した(Fig.2)。²⁾ また阻害因子を投与した溶液の ¹H-NMR 測定ではイミドプロトンピークが高磁場シフトしており、水素結合の阻害が確認された。

2) 末端官能基のイオン結合による構造構築

スルホン酸と一級アミン間に生じるイオン性相互作用を用いてブロック型超分子 (Fig.3) を調製し、そのナノ構造観察を行うこととした。具体的には構成ブロックのブレンド比の影響について調査した。リビングアニオン重合法によりスルホン酸末端ポリスチレン (PS-SO₃H) と一級アミン末端ポリイソプレン (PI-NH₂) を合成した。前者の分子量は 18k で、後者の分子量は 15k であった。そして PS-SO₃H と PI-NH₂ を同時にトルエンに溶解し、2~3 日間程度かけて溶媒キャストした。さらに 3 日間、120°C でアニールを行った。このキャスト膜の TEM 観察と小角 X 線散乱測定を行った。電顕観察用試料はオスミウム酸を用いて染色したため、ポリイソプレン部位に強いコントラストがつく。

Fig. 3 には PS-SO₃H と PI-NH₂ との割合が 3:1 であるブレンドの電顕写真を示している。ラメラ構造が観察されてことから、イオン結合性ブロック型超分子を形成していると考えられる。Fig.4 には他の混合比のものと同様に X 線小角散乱の回折パターンを示す。混合比が違ってもラメラ構造を構築していることがわかる。このように PS-SO₃H と PI-NH₂ をブレンドすると、末端間のイオン性相互作用によってブロック型超分子またはグラフト型超分子が形成される。

【結論】

二つの分子設計手法からブロック・グラフト型超分子の構築に成功し、外場による構造制御の研究の基盤ができている。

【参考文献】

- (1) Noro, A.; Nagata, Y.; Tsukamoto, M.; Hayakawa, Y.; Takano, A.; Matsushita, Y. *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 2328-2333.
- (2) Noro, A.; Nagata, Y.; Takano, A.; Matsushita, Y. *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 1696-1699.

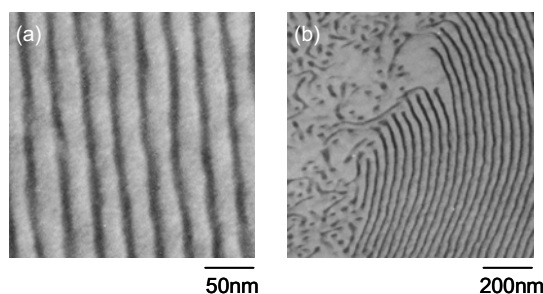


Figure 3. TEM images for the blend of : (a) 3/1; (b) 1/1.

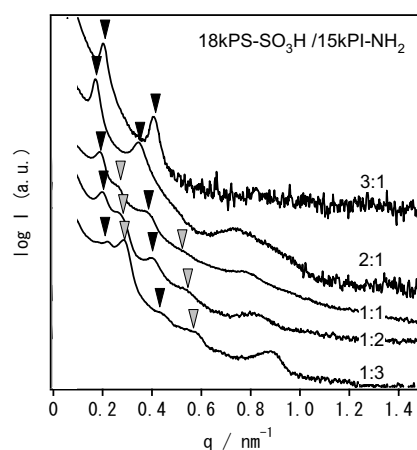


Figure 4. Comparison of SAXS profiles for blends.