

1. 緒言

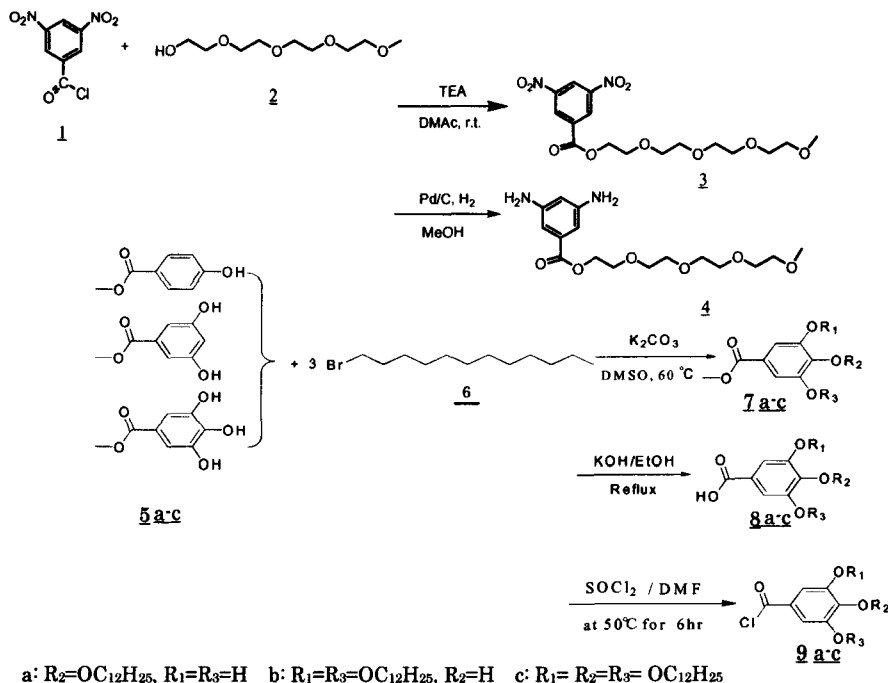
デンドリマーやそれを構成しているデンドロンは、規則的な分岐構造とその末端に多数の官能基を有する単一分子量の化合物である。これまで、デンドリティック分子の簡便な合成法の開発や、溶液中または固体状態での構造解析など、基礎的な研究が行われてきた。最近では、その構造的な特徴を巧みに利用したナノメートルオーダーの自己組織化構造の形成が注目されており¹⁾、従来の高分子材料には見られない新規な機能性材料への展開が期待されている。

一方、自己組織化膜の一例として、親水基・疎水基を持つ両親媒性分子を水面上に展開した後、二次元圧縮を行うことによって得られる Langmuir 膜が知られている。これまで検討されてきた両親媒性分子の多くは棒状の化合物であり、規則的な分岐構造を有する単一分子量のデンドリティック分子については知見が得られていない。そこで、本研究では、興味深い一次構造からなる両親媒性芳香族ポリアミドデンドロンの分子設計と合成を行い、気水界面に展開して得られる自己組織化膜の形成について明らかにすることを目的とした。

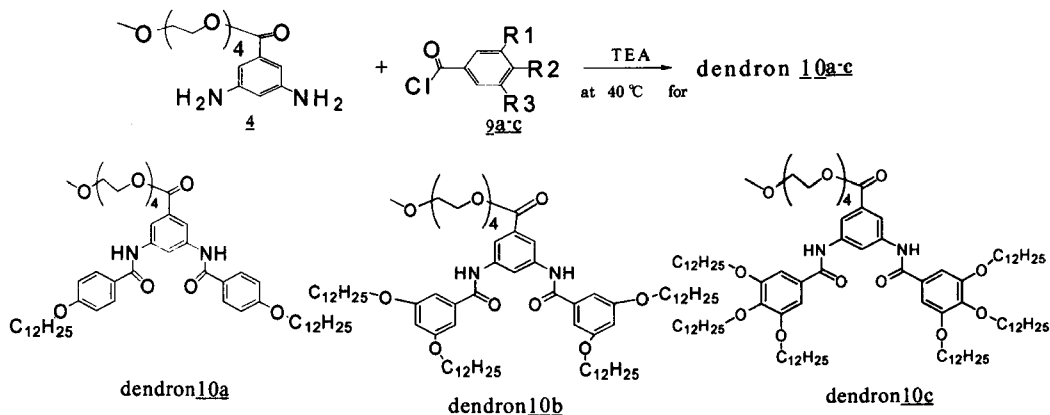
2. 実験および結果と考察

2.1 合成

両親媒性ポリアミドデンドロン **10a-c** の合成は、Scheme 1 に示したように行った。はじめに、ジニトロ安息香酸クロリド **1** とテトラエチレングリコールモノメチルエーテル **2** のエステル化を行い、化合物 **3** を得た。次に、得られた化合物 **3** のニトロ基の還元反応を水素雰囲気下、パラジウムカーボンを用いて行い、化合物 **4** を収率 98% で得た。一方、アルキル基を有する安息香酸誘導体 **5a-c** は、ヒドロキシ安息香酸誘導体 **5a-c** と 1-ブロモドデカン **6** とのエーテル化を行った後、得られた **7a-c** の加水分解を行うことにより合成した。**8a-c** はカルボン酸の活性化を行うために、塩化チオニルを用い、酸クロリド **9a-c** とした。目的の化合物 **10a-c** は、先に得られた **4** と **9a-c** を用いたアミド化反応によって合成した。



Scheme 1



Scheme 1

得られた化合物 10a-c の構造解析は IR、¹H-、¹³C-NMR、MALDI-TOF-Mass スペクトルにより行った。

デンドロン 10a-c の定性的な溶解性を、各種有機溶媒に対する溶解性試験により調べた。その結果、いずれもクロロホルム、塩化メチレン等のハロゲン系溶媒、DMAc、NMP 等のアミド系溶媒、トルエン、酢酸エチル、テトラヒドロフラン (THF)、等には良い溶解性を示したが、アルコールなどの極性溶媒あるいはヘキサンなどの炭化水素系溶媒には溶解しないことが分かった。(Table.1)。

Table 1 Solubility of dendron10a-c

MeOH	EtOH	Chloroform	Methylene chloride	Hexane	toluene	Ethylacetate	THF	DMA c	NMP
-	-	+	+	-	+	+	+	+	+

- : insoluble + : soluble

デンドロン 10a-c の熱的性質を調べるために示差走査型熱量計(DSC) 測定を行った。その結果、デンドロン 10a-c はいずれも 50 °C 付近に融点を示す吸熱ピークのみが見られた。このことから、デンドロン 10a-c は結晶性化合物であることが分かった。

2.2 水面上におけるデンドロン単分子膜の作製

一般的に、両親媒性化合物は水面上へ展開した後に、二次元圧縮を行うことにより、分子が配向した単分子膜 (Langmuir 膜) を形成することが知られている。そこで、得られた両親媒性デンドロン 10a-c を用い、気水界面上における単分子膜(L 膜) の形成について検討した。

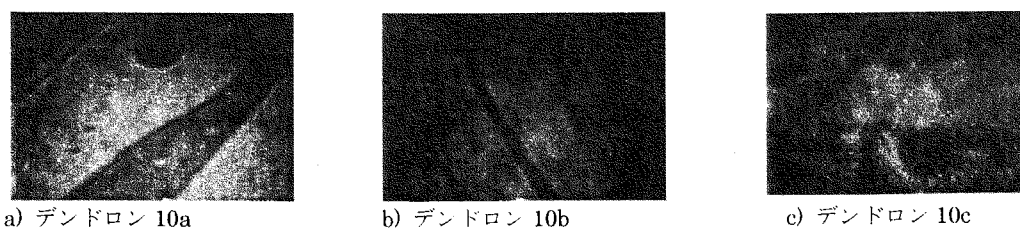


Fig.1 BAM(Brewster Angle Microscopy)images of dendrons

デンドロン 10a-c の濃度 1 mmol · L⁻¹ クロロホルム溶液を、Langmuir-Blodgett (LB) 膜作製装置のトラフ水面上へ展開した。次に、8 mm · min⁻¹ のバリア移動速度で二次元圧縮を行い、L 膜を作製した。デンドロン 10a-c をトラフ水面上へ展開した直後の様子を、ブリュースターアングル顕微鏡 (BAM) で観察した(Fig.1)。その結果、10a、10b は薄く広がった膜が形成されたことから、高い流動性を持つことが分かった。一方、10c は島状のドメインが形成されたことから、水面上で凝集性を示すこ

とが分かった。

次に、デンドロン **10a-c** のアルキル鎖の配向を検討するために、デンドロン **10a-c** が有するアルキル鎖 1 本を 1 mol と換算して、それぞれの濃度(0.5、0.25、0.16 mmol · L⁻¹) のクロロホルム溶液を調整し、トラフ上に展開し、二次元圧縮を行い、表面圧の変化を測定した。Fig.2 に表面圧 - 分子占有面積 (π -A) 曲線を示した。一般に、分子占有面積は、 π -A 曲線の接線と横軸との交点であると定義されている。そこで、デンドロン **10a-c** のアルキル鎖の占有表面積についても同様に算出した。その結果、デンドロン **10a-c** のアルキル鎖の占有表面積は、それぞれ 0.35 nm²、0.28 nm²、0.26 nm² であると算出された。棒状両親媒性化合物であるステアリン酸の分子占有面積が、0.18 nm² であることと比較して、デンドロン **10a,b** は大きな値を示した。一方、デンドロン **10c** の値は、ステアリン酸とほぼ等しいことが分かった。この結果から、デンドロン **10c** は棒状両親媒性化合物と同様に、分子が水面に対して垂直に配向しており、デンドロン **10a,b** は水面に対して傾いていることが示唆された。また、デンドロン **10a-c** の崩壊圧は、それぞれ 28 mN/m、14 mN/m、44 mN/m であり、デンドロン **10c** がもっとも大きい値を示した。この結果から、デンドロン **10c** では、強い分子間相互作用により安定な L 膜となったことが示唆された。デンドロン **10c** は疎水性の高い構造であるために、アルキル鎖が水面に対して垂直に配向した凝集膜が形成されたと考えられる。

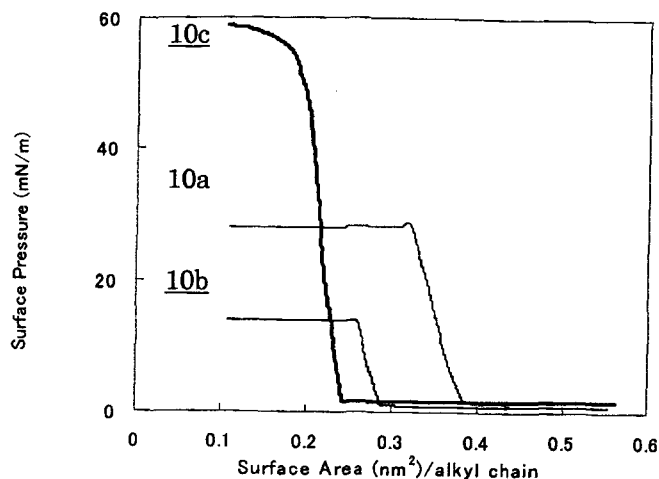


Fig.2 π -A isotherm of dendron L film

2.3 2種類のデンドロンの気水界面への共展開

Fig.2 に示した π -A 曲線からデンドロン **10a, b** はデンドロン **10c** に比べて崩壊圧が低いことが分かった。デンドロン **10a, b** の L 膜を、自己支持性のある凝集膜とするためには、L 膜の崩壊圧を相対的に上昇させるような、新たな分子間相互作用が必要である。そこで、2種類のデンドロンを混合させることにより、異分子間での相互作用を検討した。はじめに、デンドロン **10a-c** のクロロホルム混合溶液を 1 : 1(v/v)で調整した後、水面上に展開させた。次に、二次元圧縮を行うことにより、共展開 L 膜を得た。Fig.3 の π -A 曲線から、デンドロン **10a/10b** の共展開 L 膜の崩壊圧は 33 mN/m であり、デンドロン **10a,10b** のいずれの崩壊圧よりも崩壊圧が高いことが明らかとなった。また、**10a/10b** の共展開では、凝集膜の形成は 1 回であったが、デンドロン **10b/10c** の混合膜またはデンドロン **10a/10c** の混合膜では、凝集膜が 2 回形成されることが分かった。このことから、デンドロン **10a/10c** または **10b/10c** の共展開 L 膜中において、それぞれの L 膜は混合膜中で相分離している

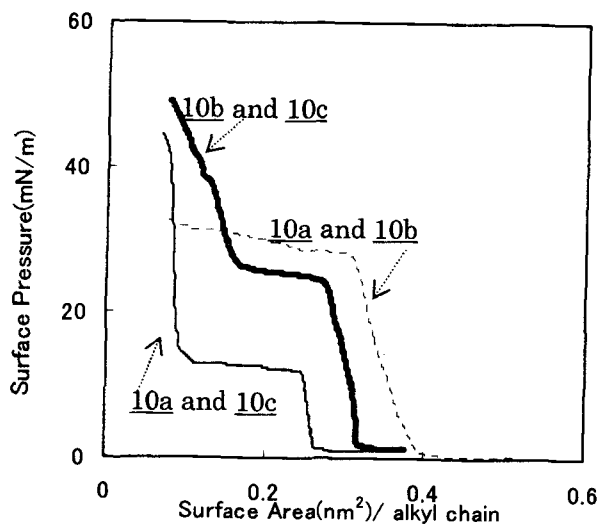


Fig.3 π -A curve for mixture of dendrons

と考えられる。

2.4 単分子膜のAFM観察

これまでに得たL膜、共展開L膜を、それぞれ親水性処理したシリコン基板に垂直浸漬法により移行した後、AFM(Atomic Friction Microscopy)を用いて膜の表面形状を観察した。デンドロン **10c** のL膜では、繊維状組織体の形成がみられたが、デンドロン **10a**、**10b** のL膜では、いずれも組織体はみられなかった。一方、デンドロン **10a/10c** または **10b/10c** の共展開L膜において、それぞれ Fig.4 と 5 に示したような、繊維状組織体が形成されることが分かった。AFM像の結果から、組織体が観察された共展開L膜の混合成分にはいずれもデンドロン **10c** が含まれていることから、デンドロン **10c** の凝集形態はデンドロン **10a**、**10b** と大きく異なるものであると考えられる。

観察された繊維状組織体のサイズは、幅が $0.5\sim 1\mu\text{m}$ 、高さが約 1nm 、長さが $10\mu\text{m}$ 以上であった。組織体はいずれのL膜においても、二次元圧縮を開始した直後から形成されていることが分かった。この結果から、気水界面における分子の自己集合性が起因していることを示唆している。また、アルキル鎖の分子占有面積以下に二次元圧縮すると、Fig.5 b)のような多数の小孔が散在した構造を観察した。小孔の直径は $1\mu\text{m}$ 程度であった。この小孔は繊維状組織体の側面に生じていた。このことから、繊維状組織体の側面では、デンドロンが均一に凝集していないために、L膜が崩壊して小孔となったと考えられる。

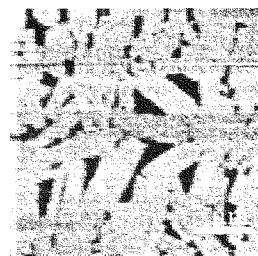
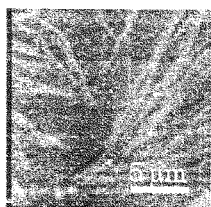
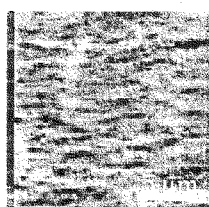


Fig.4 AFM image of monolayer of the mixture **10a** and **10c** at 0.3nm^2



a) 0.4nm^2



b) 0.1nm^2

Fig.5 AFM image of monolayer of the mixture **10a** and **10c** at different area per alkyl chain a) 0.4nm^2 b) 0.1nm^2

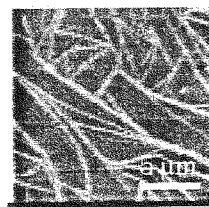


Fig.6 AFM image of monolayer of the mixture **10a** and **10c** at 0.3nm^2

3. 結論

両親媒性芳香族デンドロンの気水界面上における自己組織化について検討するために、ポリアミドデンドロンを合成し、Langmuir膜を作製した。アルキル鎖を多く持った疎水性の高いデンドロンは、そのアルキル鎖が、水面に対して垂直に配向した集合体からなるLangmuir膜を形成することが分かった。アルキル鎖数の異なるデンドロンを混合して得たLangmuir膜では、幅 $0.5\sim 1\mu\text{m}$ 、高さ約 1nm 付近、長さ数十 μm の繊維状組織体の形成が明らかとなった。芳香族デンドロンを用いて作製したLangmuir膜では、従来の両親媒性分子には見られない繊維状組織体の形成がみられたことから、今後はこれらの知見を基にした新規ソフトマテリアルの開発が期待される。

4. 参考文献

- 1) Percec.V, Johansson.G, Unger.G, Zhou.J. *J.Am.Chem.Soc.* 118, 9855(1996)