

両親媒性芳香族アミドデンドロンの合成と自己組織化構造の形成

東工大院理工 ○中杉茂正・高河原康子・李莉・付凱・寺境光俊・戸木田雅利・早川晃鏡・渡辺順次・柿本雅明

要約

本研究ではコアに親水性のトリエチレングリコール基、最外核に疎水性の長鎖アルキル基を有する新規な両親媒性芳香族アミドデンドロンの合成およびその自己組織化構造の形成を行った。得られたデンドロンは、ヘキサゴナルカラムナー相で形成された結晶構造や幅 250 nm、高さ 65 nm 程度の紐状組織体さらには孔径およそ 1.0 μm の規則的なポラス薄膜などの自己組織化構造が形成されることがわかった。

<緒言>デンドリマーを構成しているデンドロンは、そのユニークな扇状の一次構造と分子間に働く弱い相互作用によってミセルや液晶などの特異的な組織化構造の形成が見出されている。一方、当研究室では第 2 世代の芳香族アミドデンドロンの組織化構造が熱的アニーリングを施すことにより、一度融解した後、再組織化が起こり、新たな構造が形成されることを報告している¹⁾。これは、デンドロンの分岐構造に由来する分子内、分子間の自己組織化構造の形成によるものであると考えられ、興味深い。

そこで本研究では、ユニークな芳香族アミドデンドロンにおける分子レベルでの自己組織化構造の更なる高次構造化を目指し、ナノあるいはマイクロメートルスケールでミセルのような組織体形成が期待される親水・疎水の相互作用を取り入れた新規な両親性芳香族アミドデンドロン **G1** から **G3**(図 1)の合成を行った。得られた **G1** から **G3** の自己組織化は熱的アニーリング法および溶液キャスト法により行った。

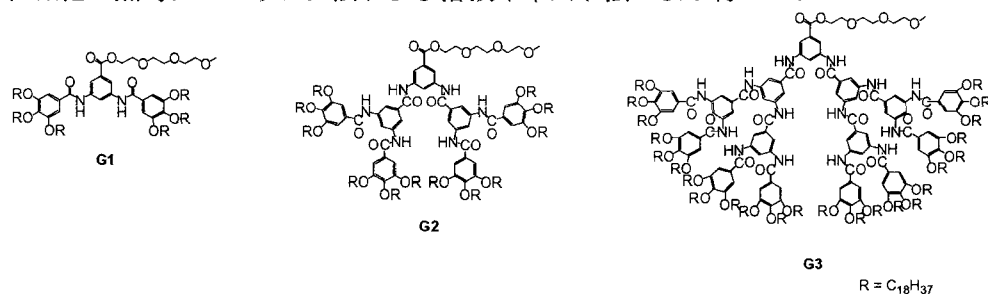


Figure 1. Chemical structure of Amphiphilic Aromatic Amide Dendrons **G1-3**.

<実験および結果と考察>親水性のトリエチレングリコール基を有する芳香族ジアミン誘導体を基に芳香族カルボン酸誘導体とのアミド化反応を繰り返し、最外核に疎水性の長鎖アルキル基を有する第 1-3 世代の両親媒性芳香族アミドデンドロン(**G1-G3**)を合成した。得られたデンドロン **G1-G3** の構造解析は IR、¹H NMR、¹³C NMR、MALDI-TOF MS スペクトルおよび元素分析により行った。

デンドロン **G1** の熱的挙動について調べるために、DSC 測定を行った。DSC 曲線では、図 2 に示したように、2nd の昇温過程において 57.7 °C、76.4 °C にそれぞれ吸熱ピークがみられた。そこで、100 °C で熱的アニーリングを施したサンプルについて室温か

ら昇温過程における偏光顕微鏡観察をクロスニコル下で行った。その結果、57 °C 付近ではファンシェープ型の光学組織がみられ(図 3 a)、続いて 58 °C 以上に昇温したところ、その光学組織は消失し、暗視野となった。しかしながら、70 °C で 24 時間保持することにより、新たな光学組織の形成がみられた(図 3 b)。ここで、図 3 a と図 3 b の光学組織に相当する構造をそれぞれ、 K_1 および K_2 とする。

次に、 K_1 および K_2 の構造を明らかにするために、広角 X 線の測定を行った。熱処理を行っていないサンプルについては、小角領域に反射がみられ(図 4 a)、 K_1 については小角領域と広角領域にわずかな反射がみられた(図 4 b)。 K_2 においては、図 4 c に示したように、広角領域に多くの反射がみられ、それらの反射は二次元格子の決定から六方柱状格子に良い一致を示したヘキサゴナルカラムナー相が形成されていることがわかった。そして、偏光顕微鏡観察から流動性がみられなかったことや X 線の反射が鋭く観測されたことから、 K_1 および K_2 は結晶構造であると考えられる。デンドロン **G2** および **G3** は X 線測定において、複雑な回折像から明確に構造解析を行うことができなかったが、デンドロン **G1** の組織化構造に類似した形態であることが示唆された。

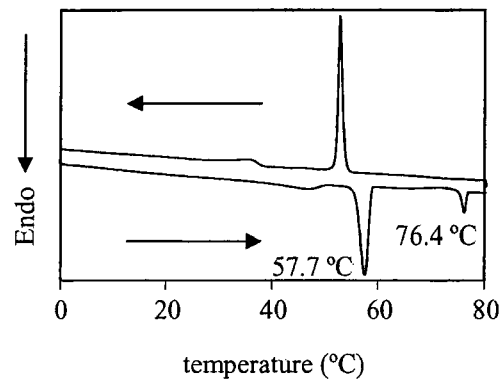


Figure 2. DSC curve of **G1** during 2nd heating and cooling at 1 °C/min.

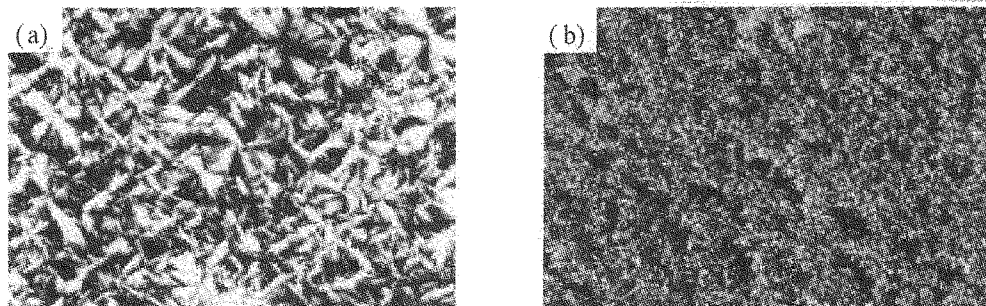


Figure 3. Optical microscopic photographs for (a) K_1 and (b) K_2 crystal phases.

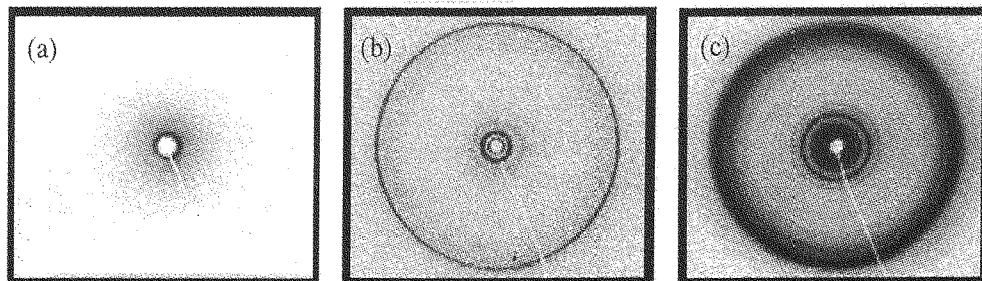


Figure 4. Wide-angle X-ray scattering of **G1**: (a) Original sample, (b) K_1 crystal phase and (c) K_2 crystal phase.

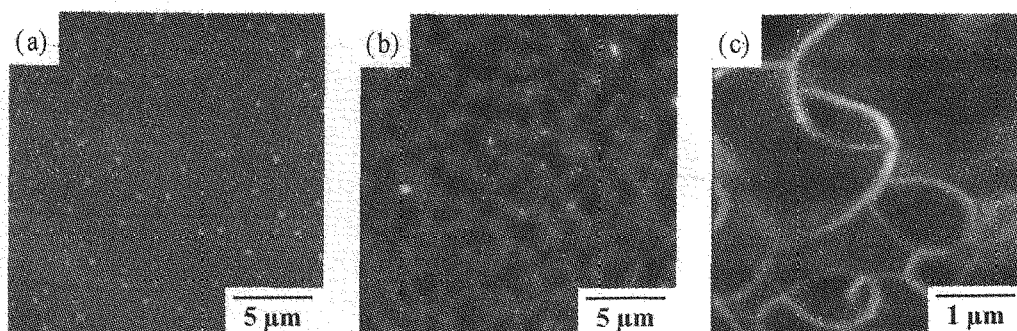


Figure 5. AFM images of cast films of G1 in CHCl₃ of various solution concentration: (a) 1.00×10^{-5} mol/l, (b) 4.00×10^{-4} mol/l, (c) 1.00×10^{-3} mol/l.

次に、溶液キャスト法によるデンドロン G1-G3 の自己組織化構造について調べるために、デンドロン G1 のクロロホルム溶液を濃度 1.00×10^{-5} mol/l、 4.00×10^{-4} mol/l および 1.00×10^{-3} mol/l に調製し、シリコンウェハ上に塗布することで薄膜を作製した。原子間力顕微鏡(AFM)および走査型電子顕微鏡(SEM)による薄膜観察を行ったところ、濃度 1.00×10^{-5} mol/l では、基板上に球状の組織体が見られた(図 5 a)。濃度 4.00×10^{-4} mol/l では、球状の組織体がさらに凝集したような形態が見られ(図 5 b)、濃度 1.00×10^{-3} mol/l では、幅 250 nm、高さ 65 nm 程度の紐状組織が複雑に絡み合ったような組織体が形成されることがわかった(図 5 c, 図 6)。この球状構造から紐状構造への変化は、溶液中でのミセル形成に類似した性質であると考えられる。また、溶媒効果の知見を得るために、クロロホルム、トルエンおよび THF を用いて、濃度 1.00×10^{-3} mol/l の溶液キャスト膜を作製し、AFM の測定により表面形態観察を行った。クロロホルムやトルエンといった非極性溶媒を用いた場合では、再現性良く、紐状組織の形成が見られた(図 7 a, b)。一方、THF のような極性溶媒を用いた場合では、図 7 a, b のような紐状の組織体は見られず、平坦な膜表面であった(図 7 c)。これは、トリエチ

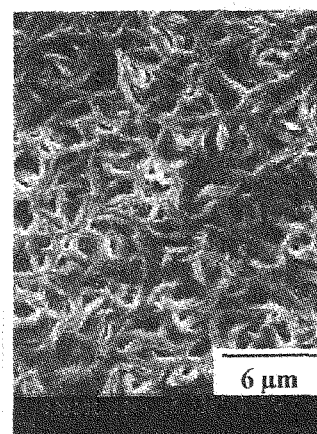


Figure 6. SEM image of cast film of G1 in CHCl₃ of solution concentration of 1.00×10^{-3} mol/l.

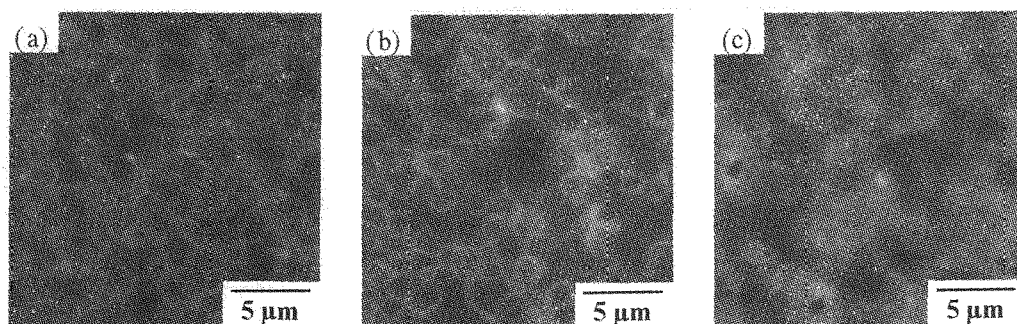


Figure 7. AFM images of cast films of G1 of solution concentration (1.00×10^{-3} mol/l) of various solvents (a) CHCl₃ (b) toluene (c) THF.

レングリコール基、芳香族アミド基およびアルキル基の異なる3つのセグメントのクロロホルムに対する溶解性の差が組織体形成に影響を及ぼしていると考えられる。また、デンドロン G2 および G3 は突起状の表面形態であり、G1 にみられるような紐状の組織体は形成されないことがわかった。さらに、デンドロン G2 および G3 の濃度依存や溶媒効果についての検討を行ったところ、顕著な変化はみられなかった。

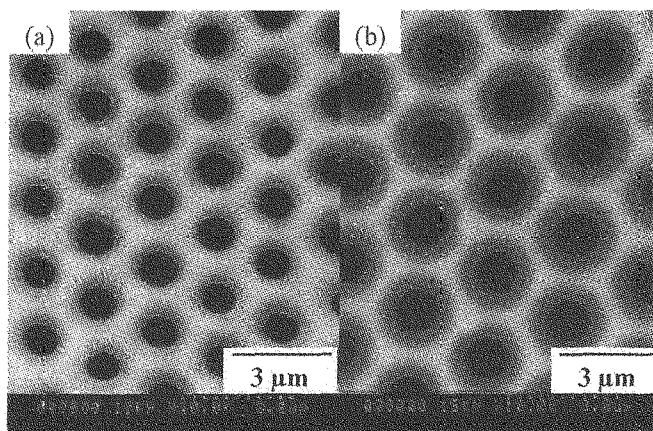


Figure 8. SEM images of cast films of G2 and G3 in CHCl₃ of high humidity (45-50 %) of solution concentration of 1.00×10^{-2} mol/l. (a) G2, (b) G3.

一方、これまでに、両親媒性ポリマーやロッド-コイル型ポリマーを用い、高湿度雰囲気下で薄膜を作製することにより、通常ではみられないハニカム状のマイクロポーラス構造の形成が報告されている。そこで、両親媒性デンドロンである G1-G3 の薄膜を高湿度雰囲気下で作製することにより、マイクロポーラス構造の形成について検討した。デンドロン G2 および G3 のクロロホルム溶液をそれぞれ濃度 1.00×10^{-2} mol/l に調製し、高湿度雰囲気下(45-50 %)で薄膜作製を行った。SEM による薄膜形態観察を行った結果、デンドロン G2 および G3 は規則的に配列したポーラス構造が形成されることがわかった(図 8 a, b)。SEM 観察からポーラス構造の孔径を算出したところ、デンドロン G2 のポーラス構造の孔径はおよそ $1.0 \mu\text{m}$ であり、デンドロン G3 のポーラス構造の孔径は $1.2 \mu\text{m}$ 程度であることがわかった。一方、デンドロン G1 で同様の薄膜を作製したところ、デンドロン G2 および G3 のようなポーラス構造の形成はみられなかった。これは、デンドロン G1 がデンドロン G2 および G3 に比べ分子量が小さいため、安定な薄膜形成が困難であったと考えられる。

<結論> コアに親水性のトリエチレングリコール基、最外核に疎水性の長鎖アルキル基を有する第1世代から第3世代の両親媒性芳香族アミドデンドロン(G1-G3)の合成を行い、目的物を得ることに成功した。得られたデンドロン G1-G3 は芳香族アミド基間の相互作用や両親媒性を反映した興味深いヘキサゴナルカラムナー相や幅 250 nm 、高さ 65 nm 程度の紐状組織、さらには孔径およそ $1.0 \mu\text{m}$ の周期的なポーラス薄膜が形成されることがわかった。

<参考文献>

- 1) Y. Ishida, M. Jikei and M. Kakimoto, *J. Photopolym. Sci. Tech.*, **12**, 221 (1999).