

末端にカルボキシル基を有するポリスチレン-*b*-芳香族アミド デンドロンを側鎖に有するポリスチレン誘導体の合成

東工大院理工 ○平井 智康・菊池 良平・早川 晃鏡・柿本 雅明

(要旨) ポリスチレンと末端にカルボキシル基を有する芳香族アミドデンドロンを側鎖に有するポリスチレン誘導体のブロック共重合体を合成した。得られたブロック共重合体を二硫化炭素に溶解し、高湿度気流下で薄膜の作製を行った。薄膜の表面観察を走査型電子顕微鏡(SEM)、原子間力顕微鏡(AFM)により行った。SEM 及び AFM を用いた構造解析より、薄膜表面で孔径 1.6 μm 程度の穴が開き、それらがハニカム状に配列したマイクロポーラス構造の形成が明らかとなった。また、空孔が無い部分は平坦であり、空孔の深さはおよそ 780 nm であった。

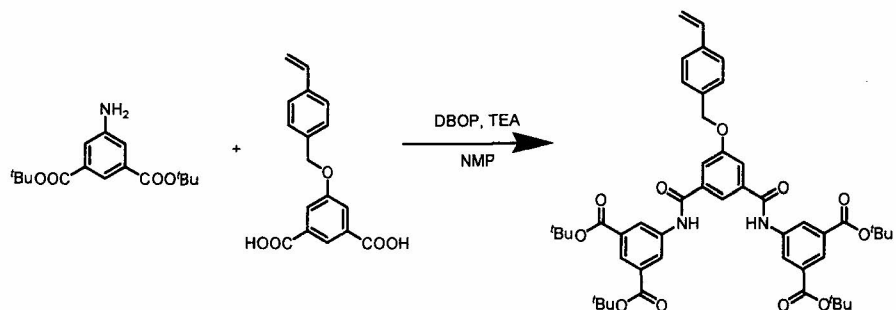
1. 緒言

タンパク質などの生理活性分子をアレイ基板表面に特異選択的に固定化することで高感度のバイオセンシングの実現が可能となる。そこで、生理活性分子との多様な物理的、化学的結合を可能にするカルボキシル基を有する極性官能基表面からなるアレイ基板の開発が重要となっている^{1,2}。しかし、一般的にカルボキシル基などの極性官能基表面の固定化は、表面自由エネルギーを最小にしようとする疎水性官能基の表面偏析のために困難である³。そこで本研究では分子間相互作用によってカルボキシル基極性表面を固定化するために、芳香族アミドデンドロン由来の分子剛直性、アミド基間の水素結合、及び複雑な分岐構造による相互作用が期待されるポリスチレンと末端にカルボン酸を有する芳香族アミドデンドロンブロック共重合体の合成を行うことを目的とした。

2. 実験、結果および考察

芳香族アミドデンドロンを側鎖に有するポリスチレン誘導体モノマーを合成するために、以下のような反応を行った。Scheme 1 にモノマーの合成スキームを示した。(2, 3-ジヒドロ-2-チオキソ-3-ベンゾオキサゾリル)ホスホン酸ジフェニル(DBOP)を縮合剤として、5-(4-ビニルベンジロキシ)イソフタル酸と 5-アミノイソフタル酸ジ *t*-ブチルエステルとの縮合

反応によりモノマーの合成を行った(収率 87%)。得られた芳香族アミドデンドロンモノマーの一次構造解析は ¹H NMR、FT-IR スペクトル

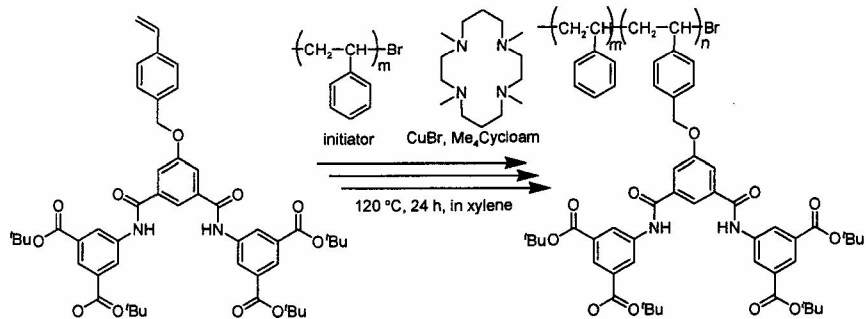


Scheme 1. Synthesis of Aromatic Amide Dendron Monomer

により行い、すべてのシグナルが明確に帰属されたことから目的とする芳香族アミドデンドロンモノマーが得られたことがわかった。また得られたアミドデンドロンモノマーの MALDI-TOF-MS 測定を行ったところ、分子量と良い一致を示す $m/z = 871.5(M+Na)^+$ のピークが観察されたことから芳香族アミドデンドロンモノマー $m/z = 849.0$ が得られたことがわかった。

ポリスチレンと末端を *t*-ブチル基で保護したアミドデンドロンのブロック共重合体を合成するために、ポリスチレンをマクロイニシエーターとして芳香族アミドデンドロンモノマーとの原子移動ラジカル重合(ATRP)を行った⁴。Scheme 2 にブロック共重合体の合成スキームを示した。得られたポリスチレンと末端を *t*-ブチル基で保護したアミドデンドロンのブロック共重合体の一次構造解析は ¹H、¹³C NMR、FT-IR スペクトルにより行い、すべてのシグナルが明確に帰属されたことから目的のポリスチレンと末端を *t*-ブチル基で保護したアミドデンドロンのブロック共重合体を得られたことがわかった。さらに、分子量に関する知見を得るため、GPC クロマトグラムによる測定を行った。GPC クロマトグラムの測定結果を Table 1 に示した。

Table 1. ATRP of Monomer Initiated by PS-Br



Scheme 2. Synthesis of PS-*b*-poly(aromatic amide dendron)

No.	Solvent	[M]/[I]	[I]/[Me ₄ Cycloam]/[CuBr]	Conv. (%) ^a	M_n (Calcd.) x10 ⁴	M_n (THF GPC) ^b x10 ⁴	PDI
1 ^c	Xylene	11.8	1/2/2	33	3.0	4.3	1.3
2 ^d	Xylene	23.6	1/2/2	45	4.0	6.2	1.4
3 ^e	Xylene	11.8	1/2/2	15	5.0	8.3	1.4
4 ^f	Xylene	23.6	1/2/2	15	6.0	9.1	1.5

^a: Conversion determined by gravimetry.

^b: Determined by GPC (THF, polystyrene standards).

^{c,d}: ATRP of Monomer was carried out using PS 2.1×10^4 as initiator.

^{e,f}: ATRP of Monomer was carried out using PS 4.0×10^4 as initiator.

GPC クロマトグラムより、モノマーの仕込み比を増やすことにより、高分子量体のポリマーが得られることがわかった。

また、得られたポリマーの高次構造解析を行うために、ポリマーのキャスト薄膜の作製を行い、小角 X 線回折(SAXS)による観察を行った。キャスト薄膜は、先ほど示した Table 1 の No. 1、2 のポリマーを THF に溶解し、徐々に溶媒を揮発させることにより調整した。SAXS による観察結果を Figure 1 に示した。SAXS による観察より、1 次、2 次、3 次の反射がそれぞれ観察され、さらに等間隔に反射が見られていることから、薄膜内部にはラメラ高次構造が形成していることがわかった。さらに、分子量の増加と共に得られる恒等周期も大きくなることが明らかとなった。

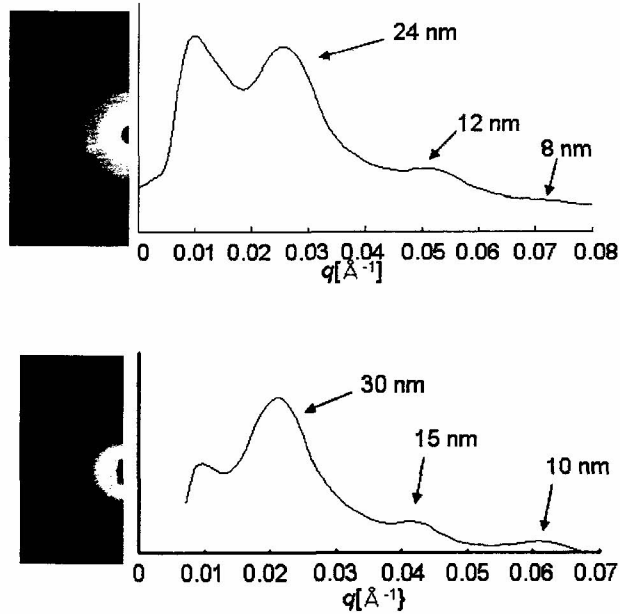


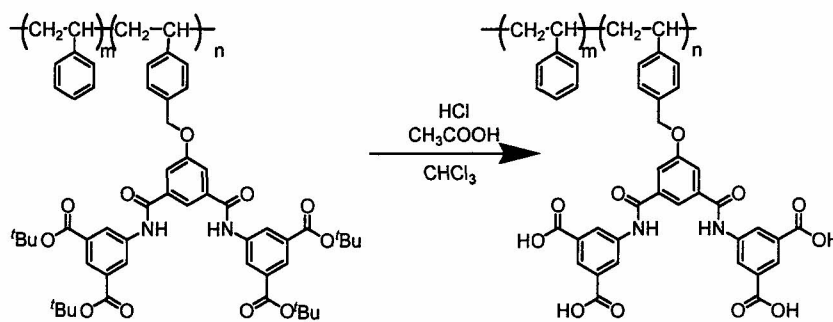
Figure 1. Small angle X-ray patterns of block-copolymer.

ポリスチレンと末端にカルボキシル基を有する芳香族アミドデンドロンブロック共重合体を得るために、末端を *t*-ブチル基で保護したブロック共重合体の加水

分解反応を行った。Scheme 3 に末端にカルボキシル基を有するブロック共重合体の合成スキームを示した。末端にカルボキシル基が創出したブロック共重合体の一次構造解析は ¹H NMR、FT-IR スペクトルにより行い、すべてのシグナルが明確に帰属されことから末端にカルボキシル基が創出したブロック共重合体を得られたことがわかった。

表面にカルボキシル基が創出した薄膜を形成するために、得られたポリマーを二硫化

炭素に溶解し、高湿度気流下でガラス基板上にキャスト薄膜の



作製を行

Scheme 3. Synthesis of block-copolymer with carboxyl end groups

った。得られた薄膜を走査型電子顕微鏡(SEM)、原子間力顕微鏡(AFM)により観察を行った。Figure 2 に SEM および AFM による薄膜表面の観察結果を示す。得られた薄膜の SEM 及び AFM を用いた構造解析より、薄膜表面で孔径 1.6 μm 程度の穴が開き、それらがハニカム状に配列したマイクロポーラス構造の形成が明らかとなった。また、

空孔が無い部分は平坦であり、空孔の深さは少なくとも 780 nm であった。

マイクロポーラス構造の発現原理は、以下の通りである。1. 両親媒性ポリマー溶媒を基板の上にキャスト後、溶媒の蒸発により表面が冷やされ、水滴の凝集が起こる。2. 水滴の周りを親水基が取り囲み、水滴同士の凝集を疎水基が妨げる。3. 最終的に水滴が蒸発することにより、規則正しく配列したマイクロポーラス構造が発現する。

このため、今回得られたポリマーのキャスト薄膜において、水滴蒸発後に残った空孔内部には、カルボキシル基の創出が示唆された。

4. 結論

芳香族アミドデンドロンを側鎖に有するポリスチレン誘導体モノマーを縮合反応により合成した。さらにマクロイニシエーターとなる末端に臭素を有するポリスチレンとの ATRP を行い末端を μ ブチル基で保護したブロック共重合体の合成を行った。得られたポリマーのキャスト薄膜は、ラメラ高次構造を形成し、分子量が大きくなるにつれて恒等周期も大きくなることが明らかとなった。

得られたポリマーを加水分解し、末端にカルボキシル基が創出したブロック共重合体を合成した。末端にカルボキシル基が創出したブロック共重合体を二硫化炭素に溶解し、高湿度気流下でキャスト薄膜を作製することにより、空孔が規則正しく配列したマイクロポーラス構造が形成された。また、空孔以外の部分は平坦であり、空孔の深さは少なくとも 780 nm であることが明らかとなった。またこれまでの知見を基に、空孔内部にはカルボキシル基が創出していることが示唆された。

5. 参考文献

1. M. Mrksich and G. M. Whitesides, *Trends. Biotechnol.*, **13**, 228(1995).
2. L. Dai and A. W. H. Mau, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 1891(2000).
3. T. Hayakawa, T. Kouketsu, M. Kakimoto, H. Yokoyama, and S. Horiuchi, *Macromolecular Research*, **14**(1), 52(2006).
4. K. Matyjaszewski, B. Gobelt, H. Paik, and C. P. Horwitz, *Macromolecular*, **34**, 430(2001).

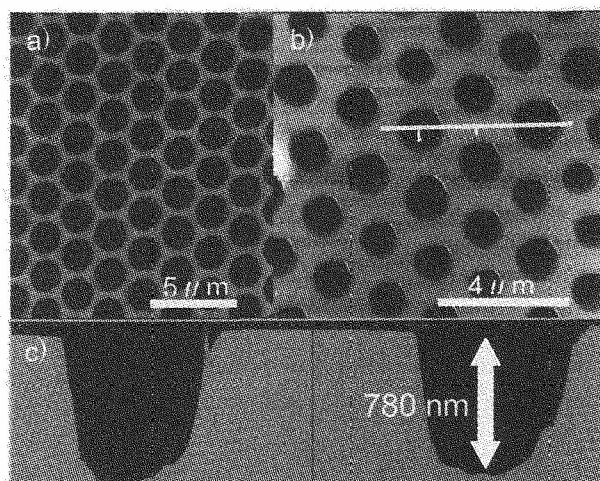


Figure 2. a) SEM image of top surface, b) AFM image of top surface, and c) AFM image of cross section of cast films.