

ミクトアーム型の分子構造を有する  
オリゴ糖鎖含有単分散ブロックコポリマーのマイクロ相分離構造  
Microphase-Separated Structures of Oligosaccharide-Based Monodisperse  
Block Copolymers with Miktoarm Star Architectures

磯野拓也<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>北海道大学大学院工学研究院応用化学部門  
〒060-8628 北海道札幌市北区北13条西8丁目  
Takuya ISONO<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Division of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Hokkaido University  
N13W8, Kita-Ku, Sapporo 060-8628, Japan

## 1 はじめに

ブロック共重合体 (BCP) が形成するマイクロ相分離構造はナノ構造物をボトムアップ的に構築するためのテンプレートとして長らく注目されてきた。例えば、規則的な内部ナノ構造をもったポーラス材料やナノ濾過膜の作製などが知られている。こうした多孔性材料作製には、とりわけジャロイドに代表されるネットワーク状のマイクロ相分離構造が有用である。しかし、BCP ミクロ相分離の相図において、ネットワーク構造を形成する範囲は極めて限られており、安定構造として知られるジャイロイド (GYR) ですら得ることは容易ではない。また、ネットワーク状のマイクロ相分離構造として穴あきラメラ (hexagonally-perforated lamella; HPL) やダブルダイヤモンド (DD)、*Fddd* も知られているが、これらを観測した例は僅かしかなく、それらを意図的に得ることは極めて困難である。

申請者は最近、天然由来のマルトオリゴ糖鎖 ( $\alpha$ -1,4 グルカン) とソラネソール (9 個のイソプレン単位からなる天然由来長鎖炭化水素であり、全ての二重結合は *trans*) を原料とした分子量分布の無い糖鎖含有単分散 BCP (分子量 1000~3000 程度、 $M_w/M_n = 1.000$ ) の簡便合成法を確立し、それらの相分離挙動を小角 X 線散乱法 (SAXS) や原子間顕微鏡観察により詳細に検討した (PF 実験課題: 2019G579) [1]。その結果、直鎖状 BCP から極めて微細な周期を有する GYR、ヘキサゴナルシリンドラー (HEX)、およびラメラ (LAM) 構造を構築に成功した。

今回、ミクトアームスター型の分子構造を導入した糖鎖含有単分散 BCP がネットワーク構造として知られる GYR に加えて HPL、*Fddd* 構造を形成することを見出したので報告する。

## 2 実験

ミクトアーム型単分散糖鎖 BCP ( $A_2B$  型、 $AB_2$  型、 $1,3-A_2B_2$  型および  $1,4-A_2B_2$  型) は還元末端プロパルギ

ル化マルトオリゴ糖とアジド化ソラネソール誘導体をクリック反応することにより合成した (図 1)。

各 BCP をガラスキャピラリーに充填し、適切な温度で 36 時間、真空下で熱アニーリングし、SAXS 測定サンプルとした。SAXS 測定は BL-6A にて、広角散乱 (WAXS) 用検出器込みでカメラ長 1.5 m のセットアップにて行った。露光時間は 60 sec とした。SAnGler によって 2 次元散乱プロファイルを円環平均することで 1 次元プロファイルを得た。散乱ベクトル  $q$  はベヘン酸銀の回折ピークをもとに校正した。

## 3 結果および考察

図 1 に示した全 13 種類の BCP について 130°C で 36 時間、真空下で熱アニーリングを施した後に SAXS および WAXS 測定を行った。全ての BCP において、WAXS 領域からはアモルファスハローのみが観測され、非晶状態であることを確認した。SAXS プロファイルからは  $q = 0.819 \sim 1.11 \text{ nm}^{-1}$  の領域に第一散乱ピークが観測され、いずれの BCP においても 10 nm 以下の超微細な周期を有する規則的なナノ構造の形成が示唆された。表 1 にまとめたように、大部分の BCP は LAM、HEX、あるいは体心立方スフィア (BCC) のマイクロ相分離構造を形成することが明らかとなった。また、 $1,4-(\text{Glc}_1)_2\text{-}b\text{-(Sol)}_2$  は GYR 構造を形成した。興味深いことに、 $1,3-(\text{Glc}_2)_2\text{-}b\text{-(Sol)}_2$  と  $1,4-(\text{Glc}_1)_2\text{-}b\text{-(Sol)}_2$  は通常の BCP ではほとんど観測されない HPL および *Fddd* にそれぞれ帰属される散乱ピークのパターンを示した。これについて以下で説明する。

$1,3-(\text{Glc}_2)_2\text{-}b\text{-(Sol)}_2$  の SAXS ピークパターンは一般的な BCP でみられる LAM や HEX、BCC に帰属できないことがわかった (図 2)。過去に報告された HPL のパターンに近いことから、HPL に帰属できるか検討した。HPL 構造は、穴の開いたレイヤーのスタッキング形態の違いによって ABAB スタッキング (空間群:  $P6_3/mmc$ ; 以後、 $\text{HPL}_{\text{AB}}$ ) と ABCABC スタッキング (空間群:  $R\bar{3}m$ ; 以後、 $\text{HPL}_{\text{ABC}}$ ) の 2 種類が良く知られている。これら 2 種類の HPL 構造に対して観測されたピークの帰属を試みたところ、 $q/q^* = 1, 1.12, 1.18, 1.60, 1.75, \dots$  のピークは  $\text{HPL}_{\text{ABC}}$  の (101)、(003)、

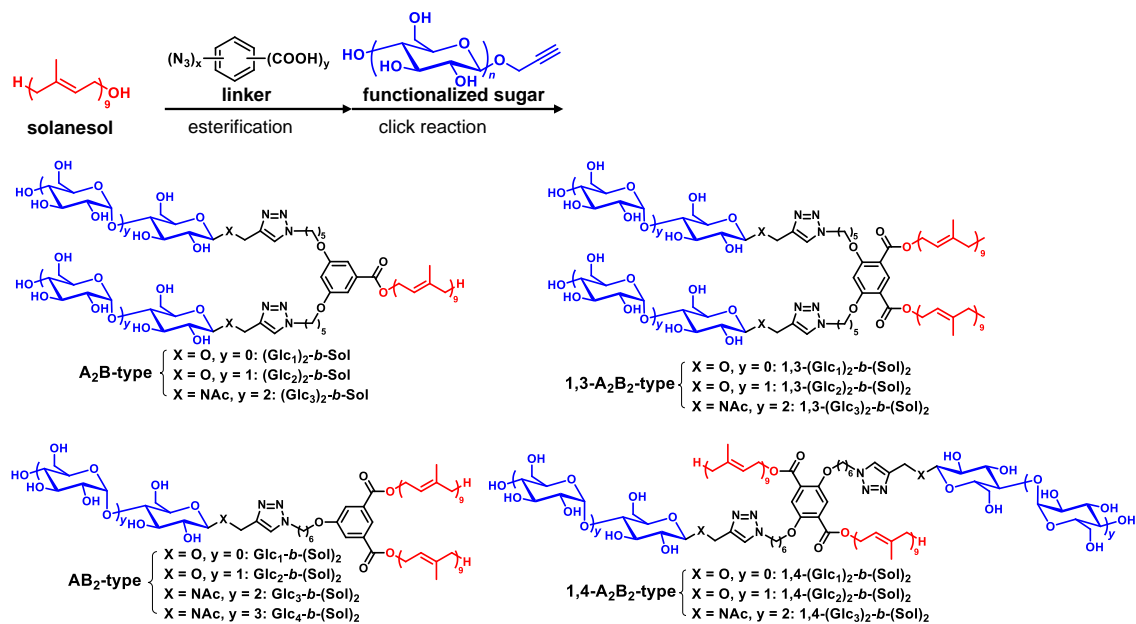


図1：本研究に用いたBCPの合成経路と分子構造

表1: 各BCPのマイクロ相分離構造

BCP	$f_{\text{sugar}}$	morphology	unit cell size (nm)
(Glc <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> -b-Sol	0.22	LAM	$d = 6.4$
(Glc <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -b-Sol	0.33	LAM	$d = 6.7$
(Glc <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -b-Sol	0.43	LAM	$d = 7.2$
Glc <sub>1</sub> -b-(Sol) <sub>2</sub>	0.086	BCC	$d = 5.6$
Glc <sub>2</sub> -b-(Sol) <sub>2</sub>	0.14	HEX	$d = 7.3$
Glc <sub>3</sub> -b-(Sol) <sub>2</sub>	0.20	HEX	$d = 7.3$
Glc <sub>4</sub> -b-(Sol) <sub>2</sub>	0.24	HEX	$d = 7.2$
1,3-(Glc <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> -b-(Sol) <sub>2</sub>	0.15	HEX	$d = 6.2$
1,3-(Glc <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -b-(Sol) <sub>2</sub>	0.23	HPL <sub>ABC</sub>	$a = 9.4, c = 20.7$
1,3-(Glc <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -b-(Sol) <sub>2</sub>	0.32	LAM	$d = 7.2$
1,4-(Glc <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> -b-(Sol) <sub>2</sub>	0.15	<i>Fddd</i>	$a = 6.4, b = 12.8, c = 22.2$
1,4-(Glc <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -b-(Sol) <sub>2</sub>	0.23	GYR	$a = 14.0$
1,4-(Glc <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -b-(Sol) <sub>2</sub>	0.32	LAM	$d = 6.6$

(102)、(110)、(104)...に帰属され、格子定数  $a$  は 9.41 nm、 $c$  は 20.7 nm と求められた。BCPのマイクロ相分離においてHPLは準安定構造として知られており、本BCPにおいて安定的にHPLが得られたことは興味深い。Rod-coil型BCPにおいてHPLが安定的に得られることが報告されており[2]、糖鎖ブロックがrod状に振る舞うことでHPLが得られたものと推察される。また、同一の化学的組成を持つ1,3-(Glc<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-b-(Sol)<sub>2</sub>と1,4-(Glc<sub>1</sub>)<sub>2</sub>-b-(Sol)<sub>2</sub>で異なるモルフォロジーを示した点も興味深い。分子量の大きい通常のBCPではブロック間の繋ぎ目のような僅かな分子構

造の差異はほとんどマイクロ相分離構造に影響を与えないと考えられるが、本BCPのように低分子量の領域においてはリンカー部分などのマイナーな分子構造の変化がマイクロ相分離に大きく影響することを本結果は示している。

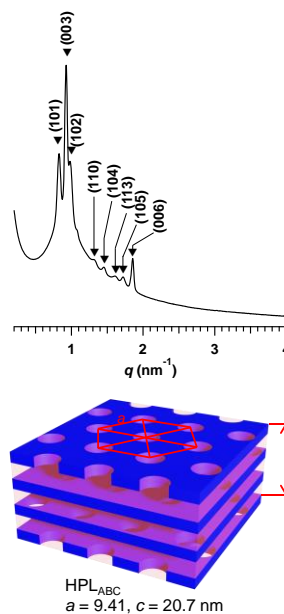


図2：1,3-(Glc<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-b-(Sol)<sub>2</sub>のSAXSプロファイル

130°C、36時間の熱アニーリングを施した1,4-(Glc<sub>1</sub>)<sub>2</sub>-b-(Sol)<sub>2</sub>のSAXSプロファイルはGYRやHPL、DD構造にも帰属されない散乱ピークパターンを示した(図3)。そこで*Fddd*構造への帰属を試みたところ、 $q/q^* = 1, 1.22, 1.55, 1.72, 1.81, 1.94, 2.00...$ のピークが $a = 6.40 \text{ nm}, b = 12.8 \text{ nm}, c = 22.2 \text{ nm}$ の*Fddd*構造に帰属することが出来た。*Fddd*構造は

BCP のマイクロ相分離において平衡状態の構造として知られているが、これを観測した例は極めて限られる。興味深いことに、 $(\text{Glc}_1)_2\text{-}b\text{-(Sol)}_2$  を  $90^\circ\text{C}$  で熱アニーリングした場合、GYR 構造が観測された。アニーリング温度で異なるモルフォロジーを示したことから、これらの温度の間において秩序—秩序相転移が起こっていることが示唆された。

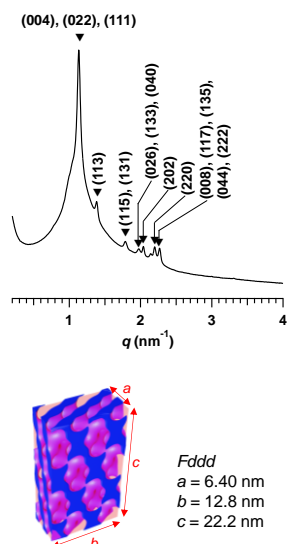


図3 :  $1,3\text{-(Glc}_2)_2\text{-}b\text{-(Sol)}_2$  の SAXS プロファイル

#### 4 まとめ

直鎖状のオリゴ糖鎖—ソラネソール BCP は LAM や HEX などの BCP 一般に見られるマイクロ相分離構造のみを形成した。これに対し、本研究では、ミクトーム型の分子構造をオリゴ糖鎖とソラネソールの組み合わせに導入することで *Fddd* や HPL などのネットワーク状のマイクロ相分離構造を構築できることを見出した。

#### 参考文献

- [1] Isono, T.; Komaki, R.; Lee, C.; Kawakami, N.; Ree, B. J.; Watanabe, K.; Yoshida, K.; Mamiya, H.; Yamamoto, T.; Borsali, R.; Tajima, K.; Satoh, T. *Commun. Chem.* **2020**, *3*, 135.
- [2] Tenneti, K. K.; Chen, X.; Li, C. Y.; Tu, Y.; Wan, X.; Zhou, Q.-F.; Sics, I.; Hsiao, B. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15481.

#### 成果

1. Chen, K.; Chen, C.-Y.; Chen, H.-L., Komaki, R.; Kawakami, N.; Isono, T.; Satoh, T.; Hung, D.-Y.; Liu, Y.-L. *Macromolecules* **2023**, *56*, 28-39.
2. Isono, T.; Komaki, R.; Kawakami, N.; Chen, K.; Chen, H.-L.; Lee, C.; Suzuki, K.; Ree, B. J.; Mamiya, H.; Yamamoto, T.; Borsali, R.; Tajima, K.; Satoh, T. *Biomacromolecules* **2022**, *23*, 3978-3989.

\* isono.t@eng.hokudai.ac.jp