

斜入射 X 線散乱法による糖鎖含有ハイブリッド材料薄膜の特異的ナノ構造の解析

Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering Analysis of Peculiar Nanostructures in Saccharide-Based Hybrid Material Thin Films

磯野 拓也^{1,*}, 西村 大輝²¹ 北海道大学大学院工学研究院, 〒060-8628 北海道札幌市北区北 13 条西 8 丁目² 北海道大学大学院総合化学院, 〒060-8628 北海道札幌市北区北 13 条西 8 丁目Takuya ISONO^{1,*} and Taiki NISHIMURA²¹ Faculty of Engineering, Hokkaido University, N13, W8, Kita-ku, Sapporo, Hokkaido 060-8628, Japan² Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University, N13, W8, Kita-ku, Sapporo, Hokkaido 060-8628, Japan

1 はじめに

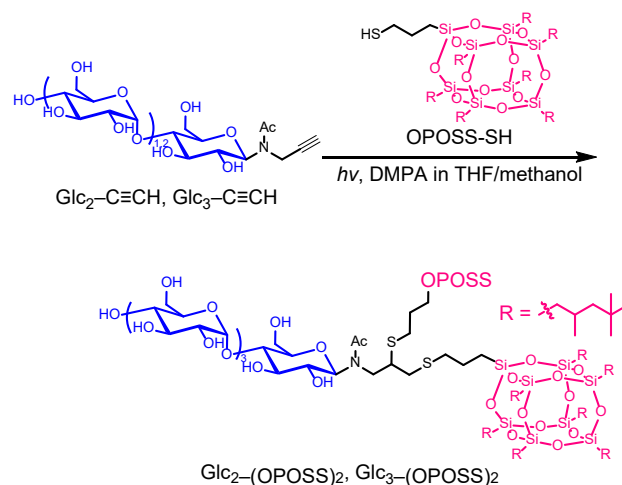
ブロック共重合体 (BCP) や両親媒性分子が自己組織化することによって形成する規則的ナノ構造 (ミクロ相分離構造) は、分子パラメータの変化に伴い、多様な凝集形態を示す。BCP のミクロ相分離構造はラメラ、ジャイロイド、ヘキサゴナルシリンダー、体心立方スフィアとその他わずかなモルフォロジーが知られるのみであったが、最近、球状ドメインが準結晶構造 (QC) や Frank-Kasper (F-K) 相に準ずるように配列される例が報告され、強い学術的関心が寄せられている。我々はこれまでに、オリゴ糖と 2 分岐させたソラネソール (9 つのイソプレン単位からなる長鎖炭化水素。二重結合は全て *trans*) からなる AB₂ 型ハイブリッド材料を合成し、それらの小角 X 線散乱 (SAXS) 測定から QC や F-K 相の形成を確認した[1,2]。また、かご型シルセスキオキサン (POSS) とオリゴ糖を組み合わせた AB 型ハイブリッド材料において primitive monoclinic や body-centered orthorhombic 構造を観測し、通常の BCP では得られない特異な球状パッキングが示唆された[3]。本研究では、オリゴ糖に対して POSS を 2 ユニット導入した AB₂ 型にすることで、QC や F-K 相が得られることを見出したので報告する。

2 実験

糖鎖-POSS AB₂ 型ハイブリッド材料 (Glc_n-(OPOSS)₂; *n* = 2 or 3) は、還元末端プロパルギル化マルトオリゴ糖 Glc_n-C≡CH (*n* = 2, マルトース; *n* = 3, マルトトリオース) と mercaptopropyl isooctyl POSS (OPOSS-SH) のチオール-イン反応により合成した (図 1)。

各ハイブリッド材料は THF 溶液から溶媒キャスト後、真空下で熱アニリングを施し、測定用サンプルとした。サンプルはステンレスワッシャーをスペーサーとして、カプトンフィルムの間に充填した。

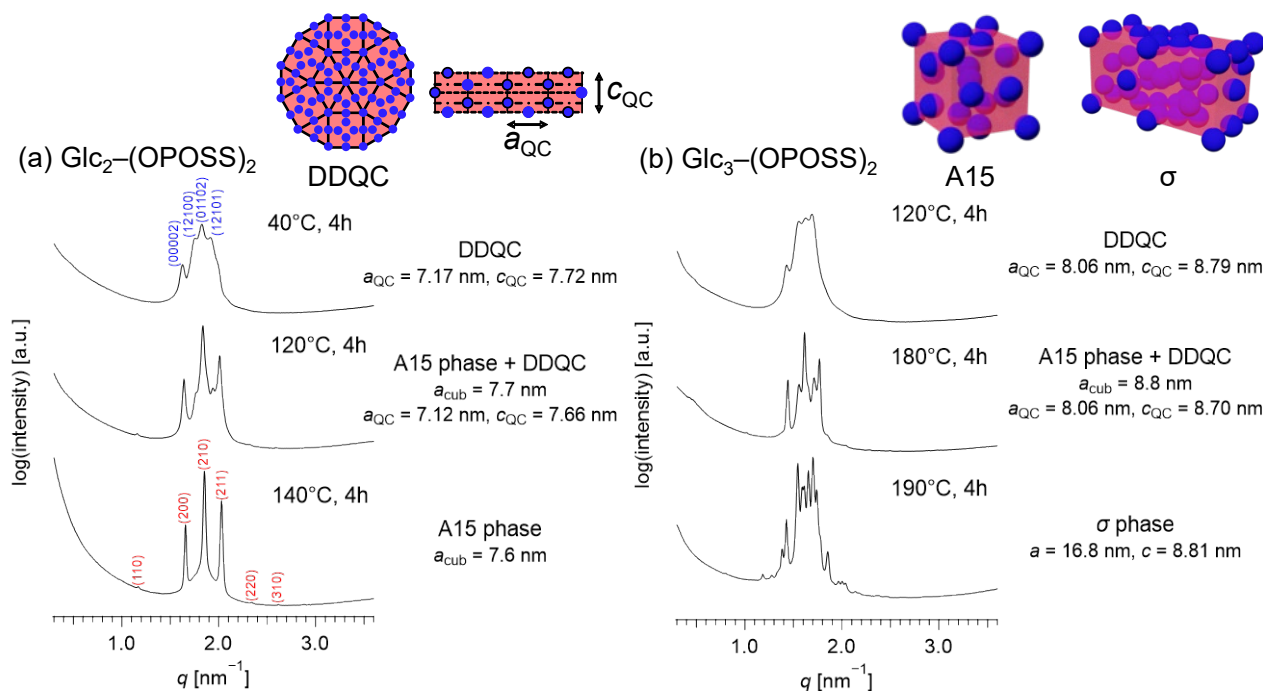
小角 X 線散乱 (SAXS) 測定は BL-6A また BL-10C で行い、広角散乱 (WAXS) 用検出器を入れたセットアップにて行った。露光時間は 60 sec とした。SAngher によって 2 次元散乱プロファイルを円環平均することで 1 次元プロファイルを得た。散乱ベクトル *q* はベヘン酸銀の回折ピークをもとに校正した。

図 1. Glc_n-(OPOSS)₂ の合成法

3 結果および考察

これまでの我々の検討結果から、グルコースユニット数/POSS ユニット数の値が 2 以下の時に球状パッキング構造を示すことがわかっていたため、この条件を満たす AB₂ 型ハイブリッド材料として Glc₂-(OPOSS)₂ と Glc₃-(OPOSS)₂ に着目した。

Glc₂-(OPOSS)₂ の SAXS プロファイルでは、未アニリング試料において *q* = 1.6269, 1.7505, 1.8237, 1.9106 nm⁻¹ に特徴的なピークが観測された (図 2a)。これらのピークは、P12₆/mmc 空間群に属する dodecagonal quasicrystal (DDQC) 構造の (00002), (12100), (01102), (12101) 反射に帰属され、格子定数

図 2. $\text{Glc}_n\text{-(OPOSS)}_2$ の SAXS プロファイルと帰属の結果。

は $a_{\text{QC}} = 7.17 \text{ nm}$, $c_{\text{QC}} = 7.72 \text{ nm}$ と見積もられた。一方、80-120 °C でアニーリングした試料では DDQC に由来するピークに加えて A15 相に由来するピークも観測され、DDQC と A15 相が共存した構造が形成されることがわかった。このときの格子定数は DDQC が $a_{\text{QC}} = 7.12 \text{ nm}$, $c_{\text{QC}} = 7.66 \text{ nm}$ 、A15 相が $a_{\text{cub}} = 7.7 \text{ nm}$ であった。さらに、140 °C でアニーリングした試料では、A15 相に対応するピークが主に観測され、格子定数 $a_{\text{cub}} = 7.6 \text{ nm}$ の F-K A15 相が形成された。以上の結果から、 $\text{Glc}_2\text{-(OPOSS)}_2$ では未アニーリング状態で形成された DDQC が熱アニーリングにより徐々に A15 相へ転移することが示唆された。

続いて、糖鎖長を増加させた $\text{Glc}_3\text{-(OPOSS)}_2$ について SAXS 測定を行った。未アニーリング試料および 40-140 °C でアニーリングした試料では、DDQC に特徴的な散乱ピークが観測され、格子定数は $a_{\text{QC}} = 8.69 \text{ nm}$, $c_{\text{QC}} = 8.71 \text{ nm}$ と見積もられた (図 2b)。一方、160-180 °C でアニーリングした試料では、DDQC に由来するピークに加えて A15 相に帰属されるピークが観測され、DDQC と A15 相の混在構造が形成された。このときの格子定数は DDQC が $a_{\text{QC}} = 8.69 \text{ nm}$, $c_{\text{QC}} = 8.71 \text{ nm}$ 、A15 相が $a_{\text{cub}} = 8.7 \text{ nm}$ であった。さらに、190 °C でアニーリングした試料では、 σ 相に由来する散乱ピークが観測され、格子定数は $a = 16.8 \text{ nm}$, $c = 8.81 \text{ nm}$ と見積もられた。したがって、 $\text{Glc}_3\text{-(OPOSS)}_2$ ではアニーリング温度の上昇に伴い、DDQC から DDQC/A15 混在構造を経て σ 相へと転移することが明らかとなった。

4 まとめ

以上のように、本研究では DDQC、A15 および σ 相を形成できる分子量分布を有さない材料を入手することができた。マシンタイムの申請段階では、斜入射小角 X 線散乱法 (GISAXS) による薄膜の構造解析を主目的としていたが、シリコン基板上への薄膜サンプル調製の条件確立に時間を要している。今後はこれらのサンプルから高品質なナノスケール薄膜を調製し、GISAXS を用いて薄膜内での QC や F-K 相の構造解析を進める。

参考文献

- [1] Y.-H. Chang *et al.*, *Macromolecules* **58**, 8686-8697 (2025).
- [2] W. C. Chiu *et al.*, *Macromolecules* **57**, 6076-6089 (2024).
- [3] T. Nishimura *et al.*, *Macromolecules* **58**, 7094-7103 (2025).

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