

蛋白質・糖をベースとしたナノ構造体の自由な造形

Various Fabrication of nano-structures based on proteins and sugars

関 修平 麻野敦資¹⁾ 杉本雅樹 吉川正人²⁾ 佃諭志³⁾

Shu SEKI, Atsushi ASANO, Masaki SUGIMOTO, Masahito YOSHIKAWA, Satoshi TSUKUDA

¹⁾大阪大学大学院工学研究科 ²⁾原子力機構量子ビーム ³⁾東北大多元研

(概要) 高分子薄膜中に高エネルギー荷電粒子が侵入する際、高いエネルギーを付与する。単一粒子ナノ加工法 (SPNT) では、ターゲットとなる高分子が放射線照射に対し主として架橋型の反応を示す場合、付与されるエネルギーによりイオントラック内に架橋反応点が選択的に分布し高分子鎖間の架橋反応を引き起こし、ナノサイズのゲルを形成することが可能になる。これまで SPNT を利用し、様々な合成高分子・生体高分子をターゲットとしたナノ構造体の形成・観察を行ってきた。ターゲットとなる構造体の特性だけでなく、タンパク質・糖など高度な機能性分子をナノ構造体表面に付与するため、さまざまな官能基を導入したポリスチレン誘導体を合成し、ナノ構造体形成を行った。

キーワード: 単一粒子ナノ加工法、ポリスチレン誘導体

1. 目的

SPNT は収束させた光や放射線を用いる一般的な微細加工とは異なり、単一の粒子を用いて一つの構造体を形成できることが最大の特徴である。そのため、ナノ構造体のサイズは高分子薄膜の膜厚、数密度は照射線量によってそれぞれ容易に制御することが可能である。これまでに様々な高分子材料をベースとしたナノ構造体の形成・観察に成功しており、形成されたナノ構造体は、大部分が元となる高分子材料の物性を十分に保持しており、実際に発光特性・伝導特性などにおいて確認されている。高分子鎖間の架橋反応を引き起こし、ナノサイズのゲルを形成することが可能になる。

タンパク質・糖は生体内で代謝・細胞認識など非常に高度な機能を司っており、医学生理学分野で様々な研究がなされている。そこで、構造制御の行いやすい合成高分子と高い機能を有する生体高分子を組み合わせることにより、より高付加価値なナノ構造体形成が行えると考えられる。本研究では、生体高分子を導入するため反応性官能基を有するポリスチレン誘導体を合成し、ナノ構造体形成を行った。

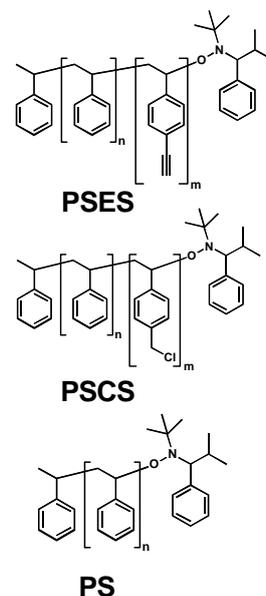
2. 方法

ポリスチレン誘導体として、エチニル・クロロメチル基を 4 位にもつスチレンモノマーを合成し、ニトロキシドを介したリビング重合法である NMP(nitroxide-mediated radical polymerization)を用いて官能基を有するスチレンモノマーとスチレンとの共重合体 poly(styrene-co-4-ethynylstyrene); PSES・poly(styrene-co-4-chloromethylstyrene); PSCS をそれぞれ得た。官能基の導入による構造体の形状変化を比較・観察するため、同様の方法で分子量が同程度のポリスチレン PS を合成した。

単一粒子ナノ加工法では、日本原子力研究開発機構・高崎量子応用研究所のサイクロトロン (TIARA) を用い、真空中で 470 MeV Os ビームの均一照射を行なった。

SPNT によりポリスチレン誘導体から形成されたナノ構造体は、AFM 観察により構造体の断面半径を測定し、架橋効率 $G(x)$ の算出を行い、ナノ構造体が表面修飾に必要な強度を有しているか PS との比較を行った。

表面修飾反応として PSES から得られたナノ構造体に対して、THF 中で銅触媒を利用したクリック反応を行うことにより poly(styrene-co-4-azidestyrene) を修飾し反応前後でのナノ構造体の断面半径の変化を観察し、表面修飾が可能であるかの評価を行った。



3. 研究成果

SPNTによりエチニル・クロロメチル基を4位にもつスチレンモノマーとスチレンから得られた共重合体PSESとPSPCからそれぞれナノ構造体の形成が確認された。(Fig. 1(b))同様にPSからもナノ構造体が確認できた。

PSESを対象にした場合、他の合成高分子と同様にナノ構造体の長さ・数密度を、高分子薄膜の膜厚と高エネルギー荷電粒子の照射線量によりコントロールすることが可能であった。また、ドロップキャストにより高分子膜を作製した場合、長さが最長20 μm の非常に長い構造体が観察された。

SPNTで形成されるナノ構造体の断面半径と架橋効率の関係式を用いポリスチレン誘導体の架橋効率の算出を行った。AFM観察による断面半径の測定により、それぞれの架橋効率が $G_{\text{PSPE}(x)} = 2.7$, $G_{\text{PSPC}(x)} = 2.8$, $G_{\text{PS}(x)} = 0.3$ (100 (eV) $^{-1}$)と算出された。

また、クリック反応を用いて、SPNTで形成されるナノ構造体表面上での高分子多層膜の形成を行った。PSPEをベースとしたナノ構造体表面上に、銅触媒存在下、アジド・エチニル基を持つ高分子を相互に反応させた場合、段階的なナノ構造体の断面半径の増大がAFM観察から確認できた。

4. 結論・考察

SPNTを利用し、タンパク質・糖鎖といった機能性分子を修飾したナノ構造体を形成するため、高い架橋効率と化学修飾可能な部位をもつ高分子材料が必要である。エチニル・クロロメチル基を有するスチレン共重合体PSPE・PSPCはそれぞれ高い架橋効率をもち、PSPEはPSの9倍の $G_{\text{PSPE}(x)} = 2.7$ (100 (eV) $^{-1}$)を示した。PSPEの架橋効率の高さは導入したエチニル基の末端水素の脱離によるラジカルの安定化によるもので、表面修飾反応に耐える十分な架橋効率を有していると考えられる。

また、PSPEをベースとしたナノ構造体は、表面修飾を行った場合、段階的なナノ構造体の高さ成分の増大が観察された。この結果はPSPEナノ構造体の表面上に、化学修飾可能なエチニル基が残存していることを示している。

以上の架橋効率・表面修飾の結果から、PSPEはタンパク質・糖鎖といった生体高分子に限らず様々な機能性分子を修飾したナノ構造体を形成するためのベース材料として優れていることが示された。

5. 引用(参照)文献等

- 1) S. Seki, et al., *Macromolecules*, **39** (2006) 7446
- 2) S. Tsukuda, et al., *J. Phys. Chem. B*, **109** (2006) 19319
- 3) S. Seki, et al., *Macromolecules*, **38** (2005) 1016
- 4) S. Seki, et al., *Adv. Mater.*, **13** (2001) 1663
- 5) S. Seki, et al., *Phys. Rev. B*, **70** (2004) 144203.

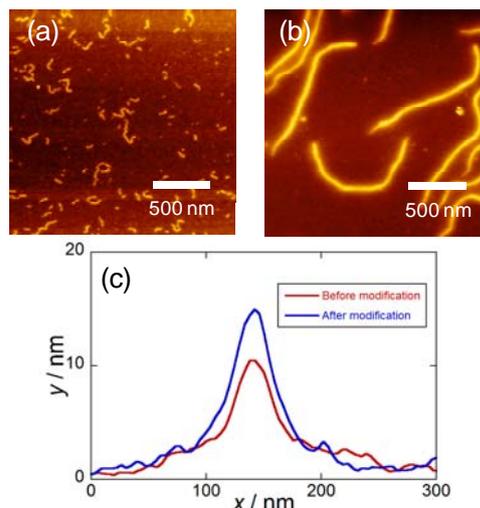


Figure. AFM micrograph of nanowires based on (a)PS and (b)PSPE films prepared by exposing films to a 450 MeV $^{129}\text{Xe}^{23+}$ at 3.0×10^8 ions cm^{-2} . (c)Cross-sectional profiles of nanowires before (red) and after (blue) modification.