

Title	キラル特性を有する高分子高次構造の創製
Author(s)	榊原, 圭太
Citation	京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム研究 成果報告書 (2014), 2013: 11-12
Issue Date	2014-03
URL	http://hdl.handle.net/2433/186412
Right	
Type	Article
Textversion	publisher

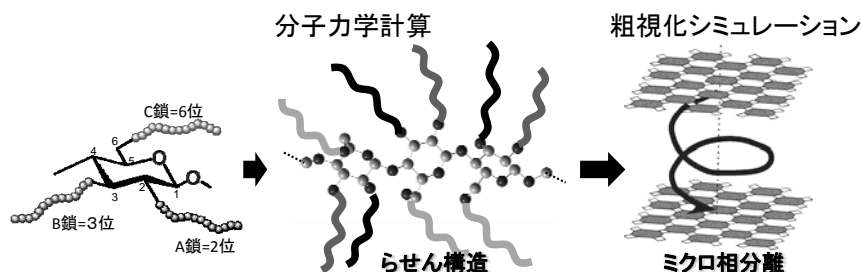
キラル特性を有する高分子高次構造の創製

Fabrication of polymeric hierarchical structures with chiral property

京都大学化学研究所 高分子材料設計化学研究領域 榎原圭太

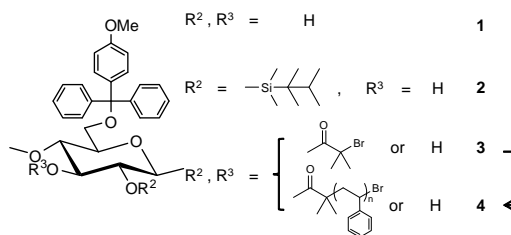
背景と目的

異種の合成高分子鎖を共有結合で連結したブロック共重合体やグラフト共重合体は、分子サイズと同等の大きさの周期構造を自己組織的に形成する、いわゆるマイクロ相分離により、数十 nm の種々の周期形態を発現する。この性質を利用して、次世代の光学・磁性・電子材料やエネルギー変換材料に有効な超微細機能系を構築する試みに注目が集まる。とりわけ、有機材料による準結晶パターンニングが発表されて以来、いくつかの構造明確な星形共重合体などが提案されている。しかし、キラルな周期構造を有するマイクロ相分離や準結晶は未開拓である。こうした背景から、セルロースの繰り返し単位内にある3つの水酸基(2-OH,3-OH,6-OH)にそれぞれ異なる非相溶高分子鎖を位置選択的にグラフト化することによる、セルロース分子鎖に特有のらせん性を反映した新規なマイクロ相分離構造の開発を現在遂行している。この目的達成のためには、各グラフト側鎖の種類・分子量・置換位置の設計が極めて重要となる。そこで本研究では、分子シミュレーションを駆使して、グラフト側鎖が及ぼす分子全体のコンフォメーション(らせん構造)を分子動力学計算により推定するとともに、最終的に得られる相分離構造を粗視化することで、Å~サブμmスケールにまで及ぶ各々の空間スケールに特徴的なキラルな構造及びそれぞれの階層構造がどのように相関しているかを精査することを目的とする。



検討内容

既報に従い6-O-methoxytritylcellulose (**1**)を合成した¹⁾。続いて既報²⁾の条件を参考に、**1**をDMAcに溶解し、hexyldimethylsilylchloride (TDMS-Cl)及びimidazoleを添加することで6-O-methoxytrityl-2-O-hexyldimethylsilylcellulose (**2**)を新たに合成した。一方、**1**にATRP開始基であるα-bromoisobutyryl基(αBr*i*Bu基)を導入するために、**1**をTHF/DMF=2:1に溶解させ、pyridine存在下、αBr*i*Bu-Brを添加することで**3**



Scheme 1.

を合成した。**3**をマクロ開始剤とし、anisole中、CuBr、CuBr₂、4,4'-dinonyl-2,2'-dipyridyl (dNdipy)存在下、styreneのATRPにより化合物**4**を合成した。導入されたグラフト側鎖の分子量を評価するために、**4**をアルカリ条件下で加水分解し、得られたpolystyreneをGPC分析に供した。

合成実験と並行して、Materials StudioのモジュールにあるDiscoverを活用し、本合成経路の妥当性や各水酸基の反応性を予測すると共に、分子設計の指標としてグラフト側鎖が及ぼす分子全体のコンフォメーション（らせん構造）の解析を行った。

結果と考察

化合物**2**の¹H-NMRスペクトルより、TDMS基の置換度は0.97と見積もられた。また、¹³C-NMRスペクトルにおいてグルコピラノース環の1位、及び6位の炭素のピークがそれぞれ鋭く出現したことから、TDMS基の高位置選択的な導入が示唆された。続いて、**2**の3位残存水酸基にmethyl基、allyl基、 α Br*t*Bu基を導入することを試みた。Methyl基の導入には成功したが、allyl基および α Br*t*Bu基の導入は十分に進行しなかった。そこで、

一級及び二級水酸基に異なる側鎖を導入することを目指して、**1**の残存水酸基に α Br*t*Bu基を導入することを試みた。THF/DMF 混合溶媒中、pyridine存在下、80 °Cで一昼夜反応させた結果、元素分析により求められた α Br*t*Bu基の置換度は0.90に達した。位置選択性を確認するために、**3**を脱trityl化続いてpropionyl化して得た化合物の¹³C-NMRスペクトルを測定したところ、2位の水酸基に優先的に α Br*t*Bu基が導入されていることが確認された。このように、置換反応が優先的に2位に起こることを明らかにするために、Materials StudioのモジュールにあるDiscoverを活用した。現在、解析を継続して行っている。

また、**3**をマクロ開始剤としたstyreneのATRPを行った。GPC分析の結果、加水分解により切り出されたpolystyrene鎖が狭い分子量分布を有していたことから、重合の制御が確認された。また、数平均分子量に関して、理論値と加水分解/GPC分析により得られた実測値の比からATRP開始効率を算出したところ、ほぼ100%と求められた。ゆえに、高密度でpolystyrene側鎖が導入されたhairy-rod型ポリマー**4**が合成し得たと判断した。

本研究では、グラフト側鎖の種類（たとえばPS、PMMA、PEO）や分子量、置換位置（2位、3位、6位）と各種環境における分子全体のコンフォメーションの関係を分子動力学計算により推定し、かつ薄膜におけるマイクロ相分離構造を粗視化シミュレーションすることを遂行する。シミュレーションと実際の系を比較するため、コンフォメーションの解明には円二色性分光法を、キララなマイクロ相分離構造の解明には透過型電子顕微鏡観察や小角X線散乱測定などを行う予定としている。

発表論文

該当なし

参考論文

- 1) Gómez, J. A. C., et al., *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 953-964.
- 2) Klemm, D., et al., *Macromol. Biosci.* **2001**, *1*, 49-54.