

リビングラジカル重合法を用いたボトルブラシの合成と高次構造の創製
Fabrication of Supramolecular Structures of Molecular Bottlebrushes Synthesized through
Living Radical Polymerization

京都大学 化学研究所 高分子材料設計化学研究領域 榊原 圭太

研究成果概要

高密度に分枝鎖が導入された櫛型ポリマーはボトルブラシと呼ばれ、側鎖の排除体積効果により主鎖が伸張した剛直鎖として振舞う。また、異種側鎖が導入されたボトルブラシはヤヌス型ボトルブラシと呼ばれ、高次構造のビルディングブロックとして着目される。異なる溶液中におけるヤヌス型ボトルブラシのコンホメーションは、溶媒と側鎖の相互作用の差が主鎖の剛直性に与える影響の観点から興味を持たれるが、その報告例は極めて少ない。こうした背景の中、筆者らはこれまで、世界最大の植物バイオマスであるセルロースを主鎖とし、異種側鎖を位置選択的に導入した新規ヤヌス型ボトルブラシの創製を目指している。セルロースとは無水グルコース単位 (anhydroglucose unit; AGU) が β (1 $\rightarrow$ 4) 結合をした半剛直かつキラルな高分子であり、AGU あたり反応性の異なる 3 つの水酸基 (6 位 1 級水酸基、2,3 位 2 級水酸基) を有する。水酸基に置換基を導入したセルロース誘導体は、置換基がらせん状に配置される。ゆえに、セルロース系ヤヌス型ボトルブラシは、セルロース鎖に拘束されることで、らせん状シリンダー構造を形成すると考えた。本研究では、セルロースの水酸基に polystyrene (PSt) 鎖および poly(ethylene glycol) (PEG) 鎖を導入したヤヌス型ボトルブラシ (セルロース系ヤヌス型ボトルブラシ) の化学構造と側鎖高分子の局所分子形態の相関の解明を目指した。

各種セルロース系ボトルブラシを合成し、SEC-MAL 測定および小角X線散乱(SAXS)測定に供した。その結果、溶媒の品質、側鎖の分子量、および位置選択性によって、主鎖の剛直性や断面の平均二乗回転半径などの特性が変化することを確認した。本実験結果を説明すべく、モデル分子によるシミュレーションの検討を試みている。

発表論文(謝辞なし)

Y. Kinose, K. Sakakibara, Y. Tsujii, *Polym. Prep. Jpn.*, **65**, 3Pa013 (2016).