

令和元年6月21日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K17914

研究課題名(和文)セルロース水酸基を基点とする高位置選択的グラフト化ボトルブラシの創製

研究課題名(英文)Preparation of Regioselectively-Grafted Bottlebrushes with Cellulose as a Main Chain

研究代表者

榊原 圭太 (Sakakibara, Keita)

京都大学・化学研究所・助教

研究者番号：20618649

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：主鎖をセルロースに、異種グラフト側鎖を位置選択的に導入した高分子ヤヌス型ボトルブラシが形成する新規高次構造の創出を目的に、精密高分子合成および構造解析に関する研究を遂行した。希薄溶液中における分子鎖形態を解析したところ、らせんみみず鎖で記述できた。本結果は、セルロース主鎖のらせん性と異種側鎖間のマイクロ相分離がカップルした新しい挙動とみなすことができ、本アプローチの妥当性が示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

異なるグラフト側鎖が導入された高密度くし形ポリマー(ボトルブラシ)はヤヌス型ボトルブラシと呼ばれ、ナノスケールの構成要素として着目される。本研究では、位置選択的に異種グラフト側鎖が導入されたセルロースからなる新規ボトルブラシの合成と、主鎖キラリティと側鎖相分離が協同した新しい構造の探索に取り組んだ。希薄溶液中の分子鎖特性を調査したところ、セルロースのらせん構造に起因する結果を得ることができた。

研究成果の概要(英文)：Polymeric Janus-type bottlebrushes with cellulose as a main chain and two kinds of graft chains introduced regioselectively at the cellulosic hydroxyl groups were precisely synthesized and subjected to structural analysis toward the construction of cellulose-driven novel higher-order mesoscopic structure. From the molecular conformational analysis of the cellulosic bottlebrushes in diluted solutions, the experimental data were well reproduced with helical wormlike chain model. This could be attributed to the interaction between cellulosic main chain and the side chains of chemically different components, and hence the present concept is found to be validate.

研究分野：高分子材料設計化学

キーワード：セルロース ボトルブラシ ヤヌス SEC-MALS 剛直性 らせん ミクロ相分離

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

セルロースは、自然界においてらせん状のマイクロフィブリルを形成し、その誘導体はコレステリック液晶を示す。ゆえに、セルロースがらせん状高次構造、例えばマイクロ相分離構造、の発現に有望な分子骨格と考えられる。しかしながら、セルロースは DNA やタンパク質のような特異的水素結合ペアを持たないため、高次構造形成の観点からは、これまで積極的に利用されていなかった。こうした背景の中、我々はこれまで、セルロースの自己組織化の実現には位置選択的誘導体化が鍵であることに着目し、この手法をマイクロ相分離に拡張することでセルロース主鎖に起因するらせん状高次構造が得られると考え、研究を遂行してきた。例えば、セルロースの繰り返し単位当たり3つの水酸基のうちの特定の部位に官能基を導入することで、その置換基がらせん状に配置されることを見出している。

本研究では、セルロースのヤヌス型ボトルブラシ化を新規なマイクロ相分離高次構造構築の戦略とする。ボトルブラシとは、高密度くし形ポリマーを指す名称であり、側鎖のセグメント密度が高ければ、排除体積効果により主鎖が伸長したシリンダー型形態をとる(図1)。さらに、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、側鎖間で分子内マイクロ相分離することで、ユニークな階層構造のビルディングブロックと成りうる。ゆえに、セルロースを主鎖としたヤヌス型ボトルブラシが得られれば、側鎖のマイクロ相分離がセルロースの影響を受けてらせん化すると着想し、本研究を開始した。

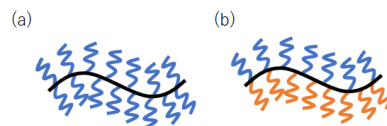


図1. (a)ボトルブラシと(b)ヤヌス型ボトルブラシの模式図。

2. 研究の目的

本研究では、主鎖をセルロースに、異種側鎖の位置選択的導入と相分離により、主鎖キラリティの増幅に挑戦する。本系は、①主鎖の1次元連結性を利用した側鎖の拘束(相対配置化と形態制御)と②側鎖に導入された官能基の集積化を実現する、すなわち、高分子連結性による拘束が二階層でカップルする系と見なすことができる。このボトルブラシ構造をビルディングブロックとした新規高次構造を探索し、卓抜機能の発現を目指す。

本目的を実現するために、グラフト化における位置選択性と置換度を極限まで高めることを第一の目標とした。まず、合成指針として、側鎖導入により主鎖のキラリティが失われないように限りなく一次構造を明確にすること、すなわち位置選択性と高置換度性を必須事項と定めた。そこで、一級水酸基(6-OH)への位置選択性を有する、かさ高い置換基であるメトキシトリチル基を保護基とする合成戦略と、リビンググラジカル・開環重合法や定量的末端変換を組み合わせたグラフト化を採用した。さらに、側鎖の導入には、ウィリアムソンエーテル化反応やヒュスゲン環化付加反応などを用いた grafting-to 法を活用した。

次に、ボトルブラシのマイクロ相分離構造の観察を第二の目標とした。ヤヌス型ボトルブラシの希薄溶液における分子鎖形態をサイズ排除クロマトグラフィー-多角度光散乱(SEC-MALS)測定および小角X線散乱(SAXS)測定から予測した。また、マイクロ相分離構造の直接観察として、電子顕微鏡を用いた構造観察を行った。

さらに、セルロース系ヤヌス型ボトルブラシの機能開拓を第三の目標とした。本研究のボトルブラシは両親媒性を示すことから、Langmuir-Blodgett (LB) 膜を作製し、ネマチック液晶の弱アンカリング表面として用いることを企図した。



図2. 本研究の概略図。

3. 研究の方法

(1) 合成

セルロースの2,3位および6位にそれぞれ異なるグラフト側鎖を導入する合成戦略を図3に示す。*p*-メトキシトリチルセルロースを出発原料にして、まず2,3位の2級水酸基への1本目グラフト鎖を導入し、脱*p*-メトキシトリチル基の後に2本目のグラフト鎖を導入する方法で、セルロース系ヤヌス型ボトルブラシの合成を計画した。

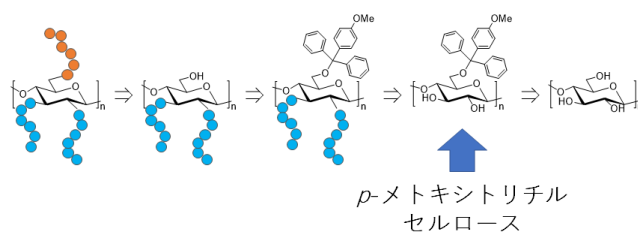


図3. セルロース2,3位および6位への異種グラフト側鎖の導入。

図4に、合成に成功したセルロース系ヤヌス型ボトルブラシの代表例を3つ示す。

ボトルブラシ1は、2,3位にメトキシポリエチレングリコール (PEG) 鎖、6位にポリスチレン (PS) 鎖を有する。*p*-メトキシトリチルセルロース (置換度 1.06) のウィリアムソンエーテ

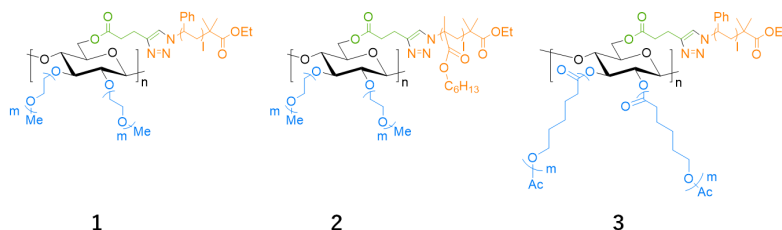


図4. 合成に成功したセルロース系ヤヌス型ボトルブラシ。

ル化反応により、PEG鎖を導入後、酸による脱メトキシトリチル化、エステル縮合剤を用いたペンチノイル基の導入を経て、末端アジド化 PSとのヒュスゲン環化付加反応により1を得た。PEG鎖の重合度 $m=16$ 、PS鎖の重合度 $l=20, 30, 60$ のボトルブラシを合成した。また、1の比較品として、2,3位のPEG鎖の代わりにメチル基 (低分子官能基) を有するボトルブラシも合成した。

ボトルブラシ2は、1を合成する最終段階において、末端アジド化PSの代わりに末端アジド化ポリメタクリル酸ヘキシル (PHMA) を用いることで合成した。

一方、これらボトルブラシ1, 2の合成では、PEG鎖の高置換度な導入したPEG鎖長の増大が困難であり、精製収率が低かったりといった課題があった。そこで、上記合成上の課題を克服すべく、PEG鎖に代わりポリカプロン酸 (PCL) 鎖を導入した3を合成したところ、各種構造・物性解析に耐えうるサンプル量を獲得できた。これは、*p*-メトキシトリチルセルロースの2, 3位水酸基を起点とした ϵ -カプロラク톤の開環重合によりPCL鎖をグラフトし、アセチル化、Lewis酸による6位選択的脱保護の後、ペンチノイル化と続く末端アジド化PSとのヒュスゲン環化付加反応により合成した。

(2) 希薄溶液中における分子鎖特性解析

SEC-MALS測定は溶出溶媒としてLiBrを含む*N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF)、カラムとして昭和電工製のShodex LF-804、MALS検出器としてWyatt社製のDAWN HELEOSを用いた。SAXS実験はSPRING-8のBL40B2を利用した。X線の波長は0.1 nm、カメラ長は6.3 mとし、検出器としてRigaku社製PILATUS100Kを用いた。

(3) 膜の作製と評価

ボトルブラシ3のテトラヒドロフラン (THF) 溶液をテフロン製シャーレにキャスト後、風乾の後、真空オーブンをを用いて熱アニールに供した。所定時間後に、膜表面を原子間力顕微鏡 (AFM) 観察した。また、PCL鎖をアルカリエッチングしたサンプル内部を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した。

(4) LB膜の作製と液晶アンカリング評価

ボトルブラシ2のクロロホルム溶液を超純水上に展開した。所定時間静置した後、形成した単分子膜を $9 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$ の速度で所定の表面圧まで圧縮し、垂直浸漬法によりシリコン基板へ累積した。得られた膜の構造をAFMタッピングモードで観察した。また、このLB膜と、ラビングしたポリイミド (PI) 膜塗布ガラス基板の間に低分子ネマチック液晶 (混合物; $T_{NI} = 111.7 \text{ }^\circ\text{C}$) を挟み、 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ で1分間熱アニールした後、偏光顕微鏡を用いてクロスニコル下で観察した。

4. 研究成果

(1) セルロース系ヤヌス型ボトルブラシの分子鎖特性解析

図5に示すスキームに従い、ボトルブラシ1の希薄溶液中における分子鎖構造を決定した。まず、溶液中におけるボトルブラシの太さを推定するために、SAXS測定により断面方向の平均二乗回転半径 S_c^2 を求めた。次に、SEC-MALS測定を行い、ボトルブラシ主鎖の広がりやを推定した。重量平均分子量 DP_w と主鎖の平均二乗回転半径 $\langle S^2 \rangle_M$ ($= \langle S^2 \rangle - S_c^2$; $\langle S^2 \rangle$ はSEC-MALS測定で得られるボトルブラシ全体の平均二乗回転半径) のプロットを作成し、分子モデル (みみず鎖 (非摂動・摂動) あるいはらせんみみず鎖) による再現から剛直性パラメータ λ^{-1} および特性らせん半径 r とピッチ h から分子鎖構造を求めた。その結果、ボトルブラシ1はらせんみみず鎖モデルにより良好に再現できることを見出した。また、側鎖長と主鎖のコンホメーションの相間を明らかにすべく、PS鎖長の異なるボトルブラシ1を分析・比較検討したところ、PS鎖長が大きくなるに連

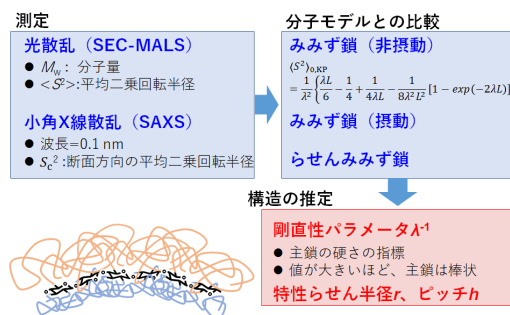


図5. 希薄溶液の分析およびキャラクターゼーション。

れて、ボトルブラシの断面方向の平均二乗回転半径 S_c^2 の値が大きくなり、側鎖はより広がっていることがわかった。 S_c^2 の値と S^2 の DP_w 依存性を総合的に考察すると、いずれの分子鎖長のボトルブラシも主鎖のコンホメーションはらせんみみず鎖モデルで再現できることがわかった。これは PS 鎖のみを有する参照ボトルブラシ主鎖のみみず鎖モデルにより再現できたことと対照的であり、PEG 鎖の有無が主鎖のコンホメーションに大きな影響を与えていることがわかった。すなわち、本系では、PEG 鎖が溶媒に含まれる Li 塩と強く相互作用するために、PS 鎖と PEG 鎖が分子内で相分離し、大きな特性らせんを与えたと考察した。この結果より、セルロース主鎖のねじれが側鎖相分離により増幅されたことで、大きならせん状の二次構造を形成したと結論した。

(2) ミクロ相分離構造

ボトルブラシ **3** の膜の表面構造を AFM により観察したところ、PCL、PS 鎖のガラス転移点よりはるかに上の 180°C で数日間熱アニールした時に、ミクロ相分離に由来すると思われる数十 nm のミクロな構造が出現した。その内部構造を SEM 観察したところ、AFM と類似の数十 nm のミクロな構造を確認した。この相分離構造がセルロースのらせん構造に起因しているとは結論づけるには更なる分析が必要であるが、当初の計画にあったセルロース系ヤヌス型ボトルブラシが形成するミクロ相分離構造の観察および構造解析研究を大きく前進させることができた。今後、側鎖分子量の異なるセルロース系ヤヌス型ボトルブラシのミクロ相分離構造を系統的に調べることで、セルロースを特徴とする新規ミクロ相分離構造を見出すことができると期待される。

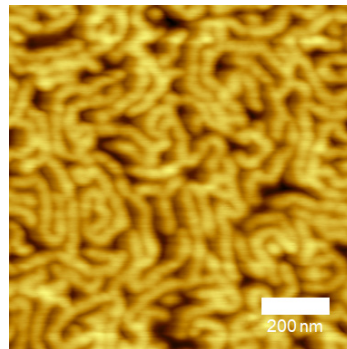


図 6. ボトルブラシ **3** の膜表面の AFM 観察像。

(3) 液晶の弱アンカリング表面

一般に、ポリマー表面において液晶分子は配向が強く束縛される(強アンカリング)が、PHMA を基板へ高密度にグラフトした濃厚ポリマーブラシ (CPB) 表面においては方位角方向に弱アンカリングとなることが知られている。そこで、本研究のセルロース系ヤヌス型ボトルブラシが液晶弱アンカリング表面の創製に適用可能かどうかを検証した。

まず、ボトルブラシ **2** を水面上に展開し、安定単分子膜を作製した。表面圧 10 および 15 mN/m にて LB 膜を作製し、図 7 に示す液晶のアンカリング評価に供した。本観察において、弱アンカリングの場合、液晶分子はラビング方向に配向するためクロスニコル下 $\theta=0^\circ$ では黒く観察されるが、強アンカリングの場合、液晶分子が LB 膜表面に束縛されるため複屈折相を示す。図 7 にて、表面圧が 10 mN/m の場合に比べ、15 mN/m では $\theta=0^\circ$ における黒色が濃く、液晶のアンカリングが弱まっていると判断した。これは表面圧の増加に伴う PHMA 鎖密度の増大によるものと考察した。このように、高密度に分枝鎖を有するセルロース系ヤヌス型ボトルブラシは CPB と同様の弱アンカリング特性を有することが明らかとなった。

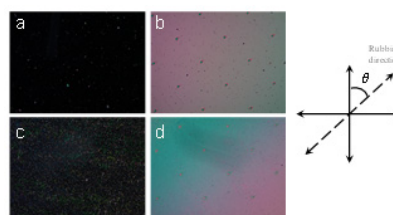


図 7. LB 膜被覆 Si 基板 (a,b: 表面圧 15mN/m, c,d:表面圧 10mN/m で製膜) とラビングした PI 膜塗布ガラス基板の間に挟んだネマチック液晶の偏光顕微鏡観察。ラビング角度: a,b では $\theta=0^\circ$, c,d では $\theta=45^\circ$ 。

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 11 件)

- ① 石田久征, 黄瀬雄司, 榑原圭太, 辻井敬亘, 佐藤治, “セルロース系ヤヌス型ボトルブラシの LB 膜表面における液晶のアンカリング特性”, 平成 30 年度繊維学会秋季研究発表大会, 2018.11.1, 福井.
- ② 石田久征, 黄瀬雄司, 榑原圭太, 辻井敬亘, “イオン性側鎖を有するセルロース系ヤヌス型ボトルブラシの合成”, 第 64 回高分子研究発表会 (神戸), 2018.7.13, 神戸.
- ③ 黄瀬雄司, 榑原圭太, 辻井敬亘, “セルロース系ヤヌス型ボトルブラシの希薄溶液中における主鎖のコンホメーション解析”, セルロース学会第 25 回年次大会, 2018.7.5, 宇治.
- ④ 黄瀬雄司, 榑原圭太, 辻井敬亘, “側鎖長の異なるセルロース系ヤヌス型ボトルブラシの希薄溶液中における分子鎖特性”, 第 67 回高分子学会年次大会, 2018.5.25, 名古屋.
- ⑤ Y. Kinose, K. Sakakibara, Y. Tsujii, “Helical Structure of Janus-Type Cellulosic Bottlebrushes with Regioselectively Substituted Side Chains in Solution”, the 4th International Cellulose Conference (ICC2017), 2017.10.19, 博多.
- ⑥ 榑原圭太, 黄瀬雄司, 辻井敬亘, “セルロース系ヤヌス型ボトルブラシの合成と構造解析”, 第 66 回高分子討論会, 2017.9.20, 愛媛.
- ⑦ 黄瀬雄司, 榑原圭太, 辻井敬亘, “セルロースを主鎖とする高位置選択的ヤヌス型ボトルブ

- ラシの合成と SEC-MALS 測定”, セルロース学会第 23 回年次大会, 2017.7.15, つくば.
- ⑧ 黄瀬雄司, 榊原圭太, 辻井敬亘, “ポリスチレンとポリエチレングリコールを側鎖に有するセルロース系ボトルブラシの分子鎖特性”, 第 66 回高分子学会年次大会, 2017.5.29, 千葉.
 - ⑨ 榊原圭太, “セルロース誘導体からナノ構造を創る ~Langmuir-Blodgett 法による界面化学的アプローチ”, セルロース学会北海道・東北支部セミナー『木質バイオマス成分に関する最新研究), セルロース学会北海道・東北支部, 2017.2.7, 札幌.
 - ⑩ 黄瀬雄司, 榊原圭太, 辻井敬亘, “セルロースを主鎖とする高位置選択的ヤヌス型ボトルブラシを用いた LB 膜の作製”, セルロース学会第 24 回年次大会, 2016.7.13, 岐阜.
 - ⑪ 黄瀬雄司, 榊原圭太, 辻井敬亘, “セルロースを主鎖とした構造明確なヤヌス型ボトルブラシの溶液中におけるコンホメーション”, 第 65 回高分子学会年次大会, 2016.5.27, 神戸.

〔図書〕 (計 2 件)

- ① K. Sakakibara, Y. Kinose, Y. Tsujii, "Synthesis of Cellulosic Bottlebrushes with Regioselectively Substituted Side Chains and their Self-assembly", In Cellulose Science and Technology: Chemistry, Analysis, and Applications, ed. T. Rosenau, A. Potthast, J. Hell, John Wiley & Sons Inc., NJ, USA, 2019, pp. 51-66.
- ② H. Miyamoto, K. Sakakibara, I. Wataoka, Y. Tsujii, C. Yamane, K. Kajiwara, "Interaction of Water Molecules with Carboxyalkyl Cellulose", In Cellulose Science and Technology: Chemistry, Analysis, and Applications, ed. T. Rosenau, A. Potthast, J. Hell, John Wiley & Sons Inc., NJ, USA, 2019, pp. 127-142.

6. 研究組織

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。