

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 15 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620175

研究課題名(和文)セルロース分子鎖キラリティを活用した新しい”準結晶”構造の探求

研究課題名(英文)Research for developing novel quasicrystal using chirality of cellulose chain

研究代表者

辻井 敬亘 (Tsujii, Yoshinobu)

京都大学・化学研究所・教授

研究者番号：00217308

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、セルロースの分子鎖キラリティに着目し、主鎖にセルロース、側鎖に分子量の揃った異種ポリマーを有する新規ヤヌス型ボトルブラシを合成し、セルロースに捕捉されたらせん状の高次構造形成、特にキラルな高分子準結晶、の発現を試みた。リビングラジカル重合、開環重合などの各種制御重合法を取り入れるとともに、定量的grafting-to法を検討、さらには多糖の位置選択的誘導体化を駆使したことで、2種類の側鎖が導入されたセルロース系ヤヌス型ボトルブラシの合成に初めて成功した。多糖を主鎖とする究極のヤヌス型ボトルブラシ(3種類の異種側鎖導入系)合成の道を拓いたといえ、新規高次構造形成への可能性を示した。

研究成果の概要(英文)：Novel bottlebrushes with semi-flexible and helical cellulose backbones have been synthesized and their self-assembly toward mesoscopic hierarchical structure has been studied. Polyethylene glycol and polystyrene covalently linked to cellulose regioselectively were used to convey periodic nanostructures in solution or film. It should be emphasized that we established a new route for the synthesis of two Janus-type cellulosic bottlebrushes for the first time.

研究分野：高分子化学

キーワード：セルロース ミクロ相分離 準結晶 ボトルブラシ キラリティ リビングラジカル重合

1. 研究開始当初の背景

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、分子サイズと同等サイズの周期構造を自己組織的に形成する、いわゆるミクロ相分離により、数十 nm の種々の周期形態を発現することは、よく知られている。最近になり、ABC 星型共重合体や球状の dendrimer、共重合体のミセルなどといった高分子系ソフトマターが秩序化することで、従来の相分離構造では見られなかった特異な高次構造、特に準結晶構造が見出され、大きな注目を集めている。他方、DNA やタンパク質等の天然高分子は、相補的水素結合等の強い相互作用を介して、独特のらせん状高次構造を形成し、精緻な機能発現に寄与する。ゆえに、天然高分子の有する性質と共重合体のアーキテクチャを組み合わせることで、多様かつ未開拓な高次構造の創製が期待できる。

特徴ある天然高分子の一つに、セルロースが挙げられる。セルロースは無水グルコース単位 (anhydroglucose unite; AGU) が β -1,4 結合で連なり、繰返し単位内に 3 つの異なる水酸基を有する。剛直性とらせん性を有することが知られ、いくつかの誘導体はコレステリック液晶を示す。また、ポリマーを側鎖に導入することで、櫛形ポリマー、いわゆるボトルブラシ、を得ることができる。ゆえに、セルロース系ボトルブラシにブロック共重合体をデザインすることで、秩序構造とらせん性を組み合わせた新しい高次構造、特に準結晶、が得られると考えた。

2. 研究の目的

本研究では、セルロースを主鎖に、異種側鎖の位置選択的導入と相分離により、らせん状ヤヌスシリンダー構造を構築することで、準周期構造 (準結晶) の獲得を目指した。具体的には、(1) 究極的位置選択的グラフトセルロース系ボトルブラシの合成法の確立と、(2) その溶液中、およびバルク薄膜中におけるキャラクタリゼーションによる高次構造の解明、を目指した (図 1)。

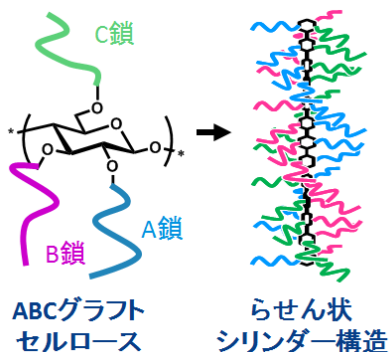


図 1. らせん状シリンダー構造の構築

3. 研究の方法

究極的位置選択的置換 ABC 型グラフトセルロースの合成が最終目標ではあるが、3 種の異なる置換基 (低分子化合物) を完全位置選択的に導入されたセルロースの合成は未だ報告がなく、非常に難度が高い。そこで、我々は AB 型グラフトセルロース (所謂ヤヌス型ボトルブラシ) の合成に取り組み、合成基盤の構築を目論んだ。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掲げた。そこで、6 位一級水酸基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重合法 (grafting-from 法) および定量的末端変換と組み合わせたグラフト化 (grafting-to 法) を採用した (図 2)。具体的には、側鎖の導入に、リビングラジカル重合 (原子移動ラジカル重合; ATRP) \ ウィリアムソンエーテル化反応、ヒュスゲン環化付加反応などの反応を用いた。側鎖には、相互作用パラメータの大きい組み合わせである、ポリエチレングリコール (poly(ethylene glycol); PEG) とポリスチレン (polystyrene; PS) を主に選択した。

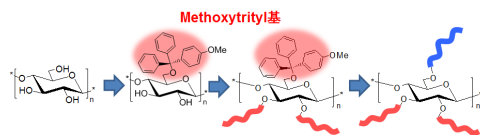


図 2. 合成戦略

得られたヤヌス型ボトルブラシの希薄溶液のサイズ排除クロマトグラフィー-多角度光散乱 (SEC-MALS) 測定を行い、その形態の考察を行った。また、バルク薄膜の構造を原子間力顕微鏡、および透過型電子顕微鏡を用い、観察を行った。

4. 研究成果

(1) 鍵中間体の合成

Trityl 基と hexyldimethylsilyl 基は多糖化学においてそれぞれ 6 位および 2,6 位選択的な保護基として知られている。しかし、両者を組み合わせ位置選択的誘導体化の実施例は少ない。そこで、6-O-p-methoxytritylcellulose (1) の水酸基に hexyldimethylsilyl 化を試みたところ、¹H-NMR スペクトルよりその置換度は 0.97 と見積もられ、¹³C-NMR スペクトルにお

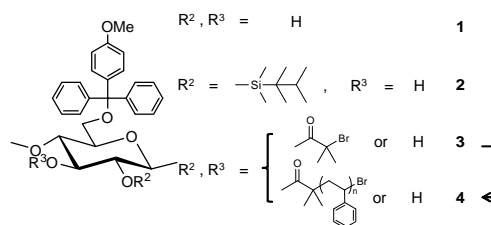


図 3. 鍵中間体の合成

いて2位への高位置選択的な導入が示唆された。2は、異種グラフト鎖を有するABCグラフト型ポリマーを合成するための有望な前駆体と言える。

一方、先述のように、AB型グラフトセルロース(ヤヌス型ボトルブラシ)の合成を目指して、一級及び二級水酸基に異なる側鎖を導入することを試みた。まず、1の残存水酸基に ATRP の開始基として有効な 2-bromoisobutyryl 基の導入を行ったが、元素分析により求められた3のエステル置換度は0.90であった。興味深いことに、2-bromoisobutyryl 化の条件検討を重ねたが、その置換度は常に1程度にとどまった。位置選択性を確認すべく、3の脱 trityl 化と続く propionyl 化して得た化合物の ^{13}C -NMR 測定より、2-bromoisobutyryl 基の2位への優先的な導入が確認された。これは、6位置置換基の立体障害により、完全な2置換体が生成し得ないことを示唆する結果であり、新たな位置選択的反応に成り得ると期待できる。さらに、3の濃厚溶液を偏光顕微鏡観察すると、コレステリック液晶のパターンが確認された。これは、位置選択的セルロース誘導体によるらせん状高次構造の獲得につながる結果と期待された。



図4. 偏光顕微鏡観察像

次に、3をマクロ開始剤としたスチレンの ATRP を行った。GPC 分析の結果、加水分解により切り出された PS 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 PS 側鎖が導入されたボトルブラシ4が合成し得たと判断した。

また、親水性ポリマーである PEG 鎖もミクロ相分離を誘発する側鎖として有望である。PEG 鎖はウィリアムソンエーテル化により化合物1の2,3位水酸基にほぼ定量的に導入でき、5を高収率で得た(図5)。

(2) 異種側鎖を有するボトルブラシの合成
化合物5は、PEG鎖が導入されたボトルブラシと見ることができる。そこで、残った6位水酸基にPS鎖あるいはpoly(ϵ -caprolactone) (PCL)鎖の導入を検討した。

まず、(1)で記述した手法と同様に、6位

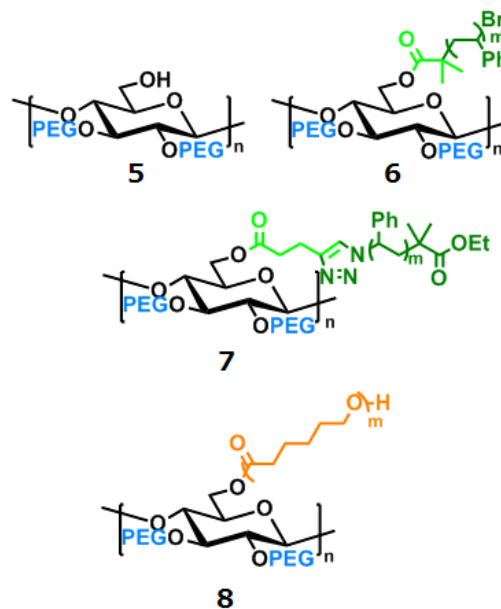


図5. PEG鎖を有するボトルブラシ5と異種側鎖を有するボトルブラシ6-8

に 2-bromoisobutyryl 基を導入し、続くスチレンの ATRP を試みた。ところが、重合においてわずか 1%の重合転化率にもかかわらずゲル化した。本手法と並行して、以下に述べる2つの合成ルートを検討することとした。

ここでは、本研究期間で確立できた合成ルートを示す。ヒュスゲン環化付加反応：化合物5の6位 pentynoyl 化と続く末端 azide 化 PS との反応により7を合成した。その ^1H -NMR スペクトルより、PS 鎖の導入量は AGU 当たり 1.2本と算出され、また、 ^{13}C -NMR スペクトルより6位にのみ導入されたことが確認されており、本研究が目指す構造明確なヤヌス型ボトルブラシの合成に成功したと判断した。開環重合：5の6位水酸基を起点とした ϵ -caprolactoneの開環重合により、一段階でPCL鎖とPEG鎖が導入されたヤヌス型ボトルブラシ8を得ることができた。簡便な手法であり位置選択性は期待通りであったものも、導入率と分子量制御の観点から、さらなる改良が必要であった。

(3) ヤヌス型ボトルブラシのキャラクタリゼーション

本研究で得られたボトルブラシ7および8は、溶液中ないしはバルク中でキラルな高次構造を形成すると我々は考える。特に、表1

表1. ボトルブラシ7の分子構造

PEG			PS			PEG-PS cellulose	
DS	M_n /10 ²	Volume Fraction	DS	M_n /10 ³	Volume Fraction	M_n /10 ⁴	PDI
1.8	7.50	31 %	1.2	2.30	69 %	4.06	1.60

にあるように、ボトルブラシ 7 は PEG 鎖と PS 鎖の分子量、体積分率が明確に規定されているため、キャラクタリゼーションに有用である。

7 の dn/dc 値を実測し (0.145 mL/g)、SEC-MALS 測定に供したところ、溶出時間 20 - 23 分に現れるブロードなピークの分子量および分子量分布は $M_w = 1.9 \times 10^5$ 、 $M_w/M_n = 1.5$ と求められた (図 6)。この分析を詳細に解析することで、ヤヌス型ボトルブラシのらせん状のコンフォメーションの解明を引き続き検討している。

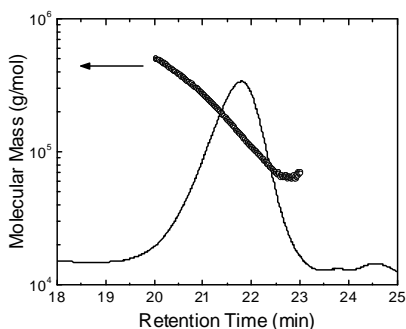


図 6. SEC-MALS チャート

一方、7 からキャスト膜を作製し、熱アニール後、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察に供したが、キラルなミクロ相分離構造の発見には至らなかった。しかし、その小角 X 線散乱測定により、ドメインサイズが推定され、確かに相分離していることが判明した (図 7)。今後、確立された合成ルートに従い、7 の分子デザイン (側鎖分子量) をコントロールすることで、目的とするキラルな高次構造に繋がるものと考えられる。

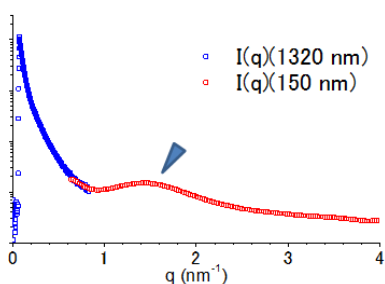


図 7. SAXS プロファイル

以上の結果から、反応中間体において置換基の立体障害を回避することにより、目的のセルロースを主鎖としたヤヌス型ボトルブラシの合成経路が確立できたことは特筆すべき成果である。これらヤヌス型ボトルブラシの成すキラルな高次構造形成の解明に向けた研究体制は十分整ったと判断した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 2 件)

榎原圭太, 辻井敬亘, "潤った濃厚ポリマーブラシの潤滑性", 高分子, 査読無, 63, 281-284 (2014).

榎原圭太, "ポリマーブラシの特性を活かしたセルロースナノファイバー複合材料の開発", SEN'I GAKKAISHI, 査読無, 70, 276-280 (2014).

〔学会発表〕 (計 4 件)

Keita Sakakibara, Yuji Kinose, Yoshinobu Tsujii, "Synthesis of cellulosic bottlebrushes with regioselectively substituted side chains and their self-assembly", ACS 249th National Meeting, 2015 年 3 月 25 日, デンバー (アメリカ合衆国).

黄瀬雄司, 榎原圭太, 大野工司, 辻井敬亘, 「位置選択的の反応を用いた両親媒性セルロース系ボトルブラシの合成」, セルロース学会第 21 回年次大会, 2014 年 7 月 18 日, 鹿児島大学群元キャンパス稲盛会館 (鹿児島県・鹿児島市).

黄瀬雄司, 榎原圭太, 大野工司, 辻井敬亘, 「ATRP による新規 hairy-rod 型セルロース誘導体の合成」, 平成 25 年度繊維学会秋季研究発表会, 2013 年 9 月 6 日, 豊田工業大学 (愛知県・名古屋市).

黄瀬雄司, 榎原圭太, 大野工司, 辻井敬亘, 「グラフト側鎖位置を制御したセルロース系ボトルブラシの合成」, セルロース学会第 20 回年次大会, 2013 年 7 月 19 日, 京都大学宇治キャンパスきはだホール (京都府・宇治市).

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.cpm.kuicr.kyoto-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

辻井 敬亘 (TSUJII, Yoshinobu)
京都大学・化学研究所・教授
研究者番号: 00217308

(2) 研究分担者

榎原 圭太 (SAKAKIBARA, Keita)
京都大学・化学研究所・助教
研究者番号: 20618649