

ポリスチレンとポリ(ϵ -カプロラクトン)を側鎖に有する位置選択的セルロース系ボトルブラシの合成

(京大化研) ○石田久征, 黄瀬雄司, 榊原圭太, 辻井敬亘

【緒言】セルロースは半剛直でキラルな性質を有する高分子である。演者らは、セルロースを主鎖とし、異種側鎖を導入したボトルブラシが、その主鎖構造を反映した新しい高次構造を発現すると考え、研究を進めている。これまで、poly(ethylene glycol) (PEG) 鎖と polystyrene (PS) 鎖を 2, 3 位および 6 位にそれぞれ有するセルロース系ボトルブラシ¹を合成し、その溶液中での広がりを調べたところ、らせんみみず鎖モデルにより表現可能であることを見出した²。このボトルブラシが形成するミクロ相分離構造に興味を持たれるが、その化合物の合成は容易ではなく、具体的には、高置換度な導入が困難であったり、側鎖長が長くできなかったり、収率が低かったりといった課題があった。本研究では、上記合成上の課題を克服すべく、PEG 鎖に代わり poly(ϵ -caprolactone) (PCL) 鎖を導入した新規セルロース系ヤヌス型ボトルブラシを設計することで、各種構造・物性解析に耐えうるサンプル量を実現する合成経路の確立を目指した。

【実験】4-Methoxytritylcellulose (1) の 2, 3 位水酸基を起点とした ϵ -caprolactone の開環重合により、PCL 鎖をグラフトした 2 を得た。その acetyl 化後、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ による 6 位選択的脱保護を行い、4 を得た。6 位水酸基を pentynoyl 化した 5 と、原子移動ラジカル重合 (ATRP)・末端アジド化により合成したアジド化 PS との Click 環化付加反応により PS 鎖を導入し、6 を得た。

【結果・考察】 ϵ -Caprolactone の開環グラフト重合において生成する、残存 H_2O 開始由来の PCL フリーポリマーの数平均分子量 (M_n) と分子量分布指数 (PDI) はそれぞれ 25000 (PS 換算)、1.11 を示したことから、側鎖 PCL も同様に分子量分布が狭いと示唆された。次に、酸性条件下での 6 位脱保護について検討した。まず、HCl を酸に用いたところ、6 位脱保護だけでなく PCL 側鎖も加水分解されてしまった。これは、HCl 中に多量含まれる H_2O 分子の影響と考察した。次に、HBr-AcOH を用いたところ、6 位脱保護と同時に、PCL 側鎖の主鎖からの遊離を示す GPC 測定結果を得た。HBr-AcOH には H_2O の含有が少ないためエステル加水分解の進行が遅く、また、PCL 内部が 1 級アルキルエステルであるのに対し主鎖との結合部は 2 級アルキルエステルであるために、選択的な切断が起こったと考察した。この反応を利用し、HBr 切り出しにより得られたグラフト鎖は $M_n = 20000$ 、PDI = 1.30 を示した。これら結果より、PCL 側鎖の置換度は、PCL フリーポリマーおよび HBr 切り出しグラフト鎖の M_n からそれぞれ 1.5、1.8 と算出され、高置換度で PCL 側鎖が導入されたと判断した。一方、エステル加水分解を抑制した選択的 6 位脱保護を行うべくルイス酸の $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を用いたところ、反応前後で PCL 側鎖がほとんど切断されず、6 位脱保護のみを示唆する GPC 測定結果を得た。脱保護前後の GPC チャート (UV 検出器) におけるピーク面積の減少量から、脱保護の反応率は 88% と算出され、さらなる改善の余地はあるものの、選択的脱保護と判断した。5 とアジド化 PS ($M_n = 9000$ 、PDI = 1.12) の Click 反応前後の GPC 測定から算出した PS の置換度は 0.92 と高い値を示し、定量的な PS 側鎖導入を確認した。本合成経路は、PEG 鎖ボトルブラシの時よりも収率面で大きく向上しており、スケールアップも可能である。現在、合成条件の最適化を進めている。

【参考文献】1) K. Sakakibara, et al., "Synthesis of Cellulosic Bottlebrushes with Regioselectively Substituted Side Chains and Their Self-assembly". In *Cellulose Science and Technology: Chemistry, Analysis, and Applications*, T. Rosenau; et al, Eds. Wiley: New York, 2019; pp 49-65. 2) 黄瀬ら, 第 66 回高分子学会年次大会 (2017) .

【参考文献】1) K. Sakakibara, et al., "Synthesis of Cellulosic Bottlebrushes with Regioselectively Substituted Side Chains and Their Self-assembly". In *Cellulose Science and Technology: Chemistry, Analysis, and Applications*, T. Rosenau; et al, Eds. Wiley: New York, 2019; pp 49-65. 2) 黄瀬ら, 第 66 回高分子学会年次大会 (2017) .

Synthesis of Regioselective Cellulosic Bottlebrushes with Polystyrene and Poly(ϵ -caprolactone) Side Chains

Hisayuki ISHIDA, Yuji KINOSE, Keita SAKAKIBARA, and Yoshinobu TSUJII

Institute for Chemical Research, Kyoto University, Gokasho, Uji, Kyoto 611-0011, Japan.

Tel: +81-774-38-3168, Fax: +81-774-38-3170, E-mail: sakaki@scl.kyoto-u.ac.jp

Scheme 1. Synthesis of cellulosic bottlebrushes.

