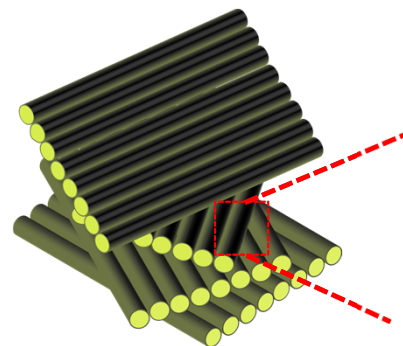
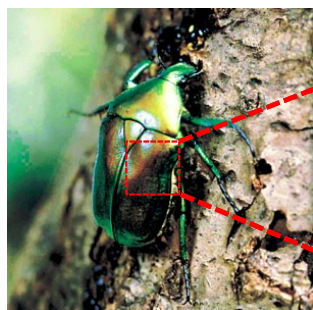


立体規則性を精密に制御した新規有機―無機 ハイブリッド材料の開発とその機能評価

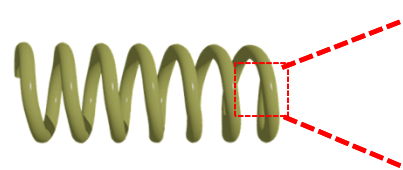
2019.9.13

工学部 応用化学科
特任准教授 平井 智康

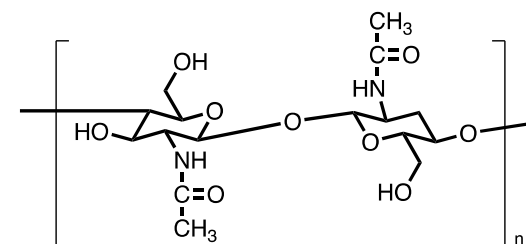
■ 天然高分子が形成する階層的螺旋構造



階層的螺旋構造形成

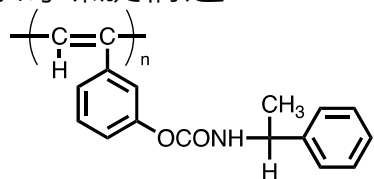


天然高分子の螺旋構造形成



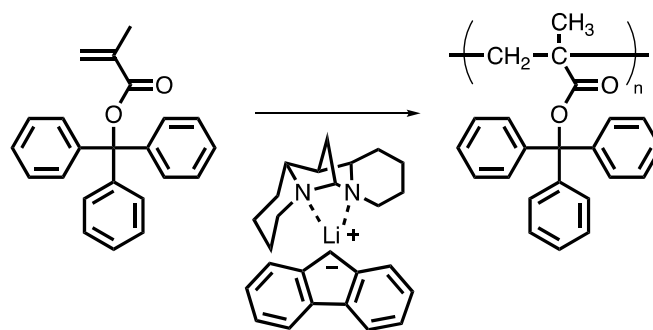
■ 合成高分子に対する螺旋構造付与（一方巻螺旋構造）

静的螺旋構造



キラルモノマより得られる
高分子

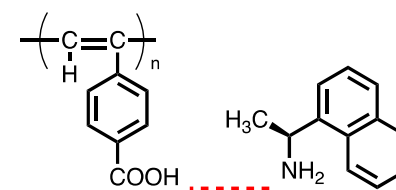
Yashima et al.,
Macromolecules **1995**, 28,
4148.



キラル開始剤より得られる高分子

Okamoto et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 4763.

動的螺旋構造



アキラルな高分子に対して
キラル分子を添加

Okamoto et al., *Nature*.
1999, 399, 449.

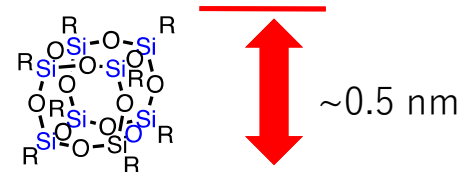
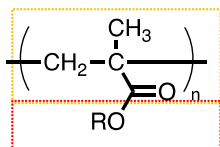
柔軟な主鎖骨格からなるアキラルな**ビニル系高分子**に対して**キラル分子を添加**すること
による動的螺旋構造の制御は成し遂げられていない。

分子設計指針

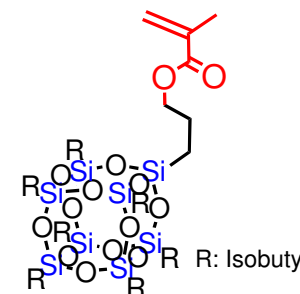
立体規則性の制御が比較的容易な
メチルメタクリレートを選択

立体規則性

立体障害

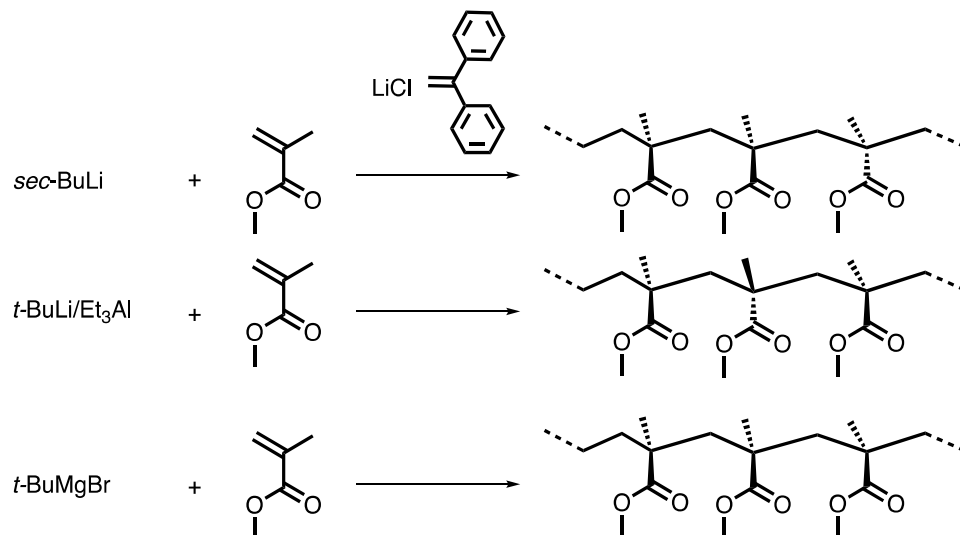


ポリヘドラルオリゴメリック
シルセスキオキサン(POSS)



POSS含有メタクリレート(MAPOSS)

リビングアニオン重合法に基づくポリメタクリル酸メチル(PMMA)の調製



Atactic PMMA
rr: ~ 80%

Syndiotactic PMMA
rr: < 90%

Isotactic PMMA
mm: < 97%

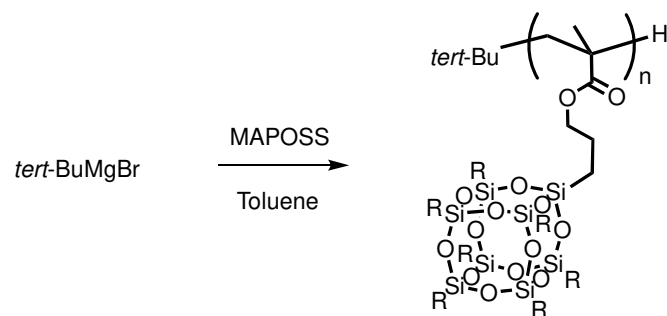
Kitayama et al., *Polym. Bull.* **2011**, 66, 917

Kitayama et al., *Polym.* 1982, 23, 1256.

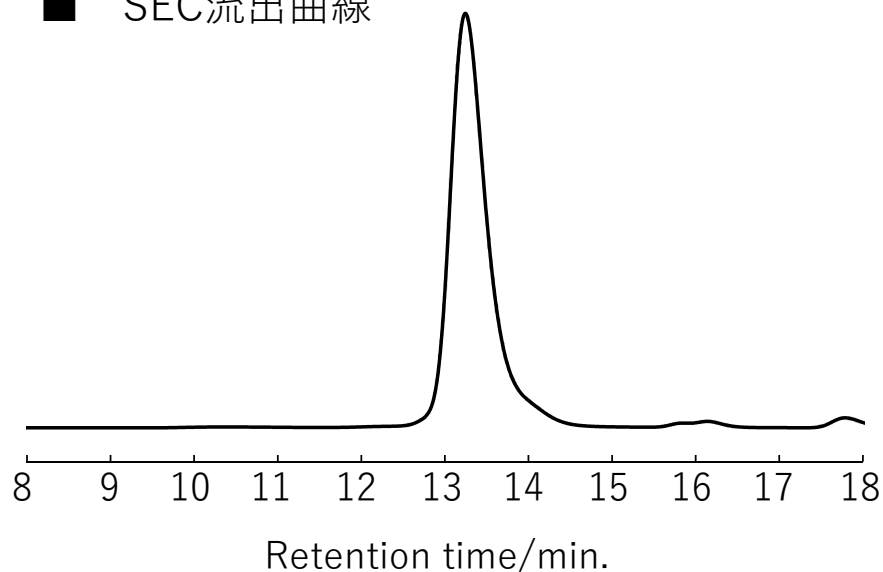
精密重合法に基づき立体規則性を制御したPOSS含有高分子を調製し、高分子の立体規則性が分子鎖凝集構造に及ぼす影響を明らかにする。

PMAPOSSの一次構造解析

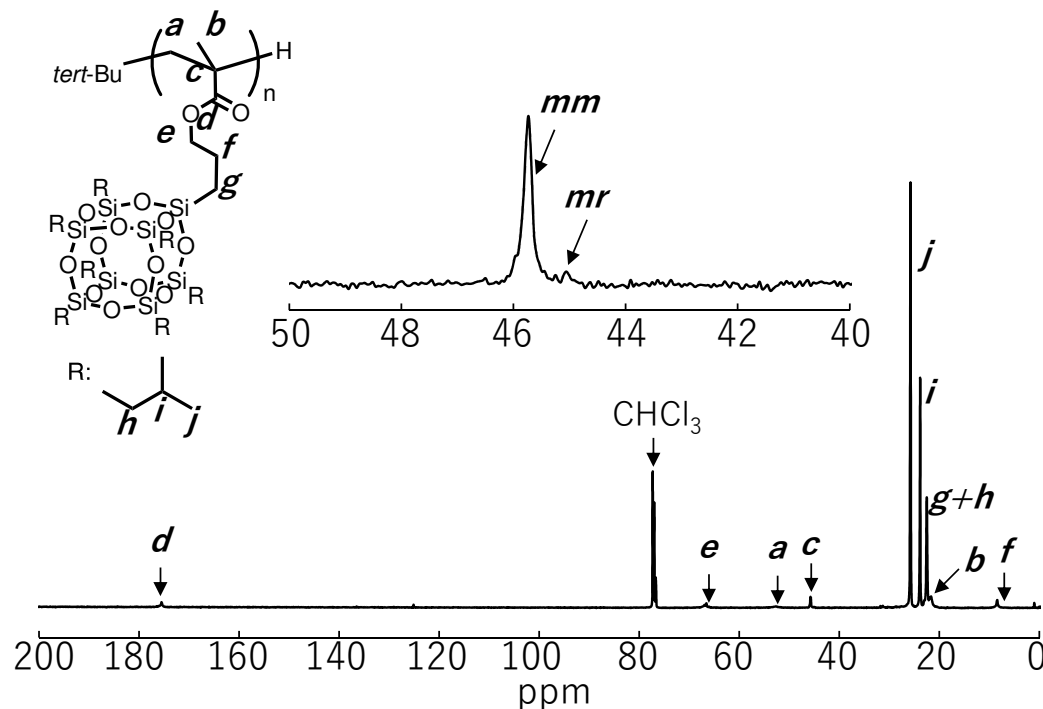
■ PMAPOSSの合成



■ SEC流出曲線



■ ^{13}C NMR 測定

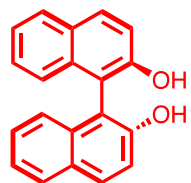


■ 一次構造のまとめ

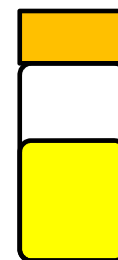
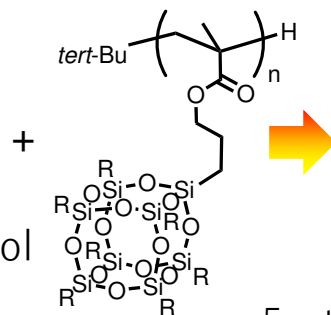
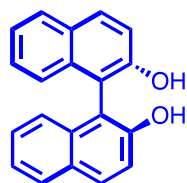
Polymer	M_n	PDI	tacticity		
			mm	mr	rr
PMPOSS ₇	6,600	1.17	94	6	0
PMPOSS ₁₀	9,000	1.12	94	6	0
PMPOSS ₂₅	27,600	1.11	96	4	0
PMPOSS ₃₁	28,800	1.11	99	1	0

PMAPOSSの二次構造解析

成膜（溶媒キャスト法）



or



アニーリング 110° C



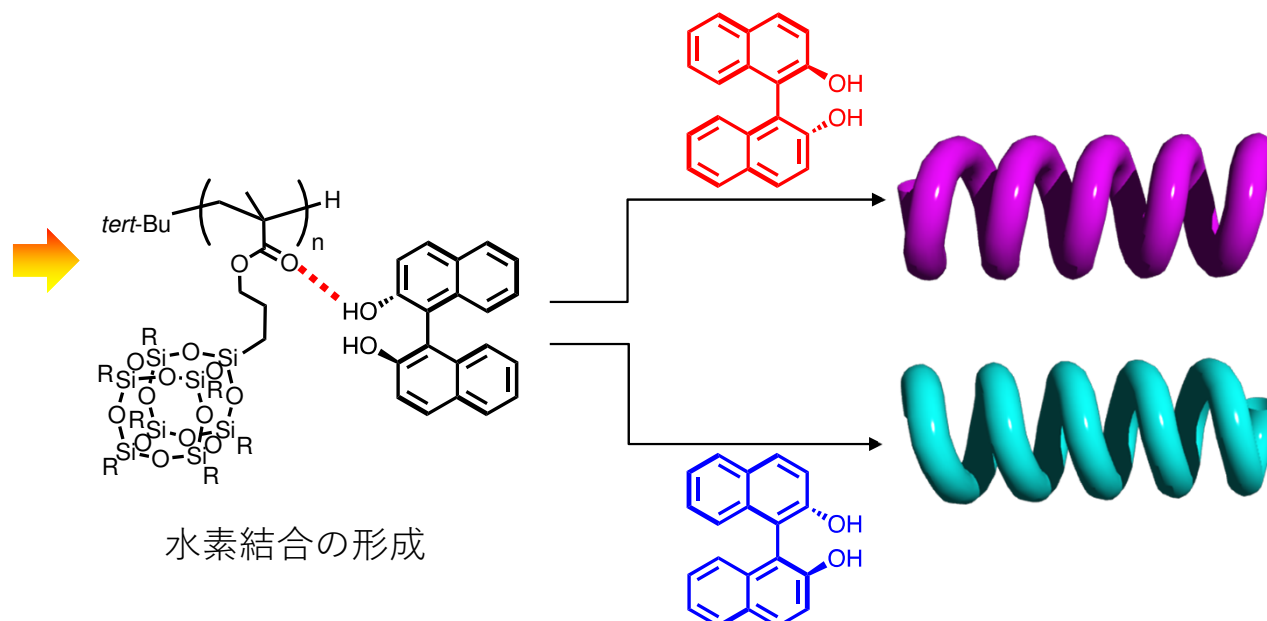
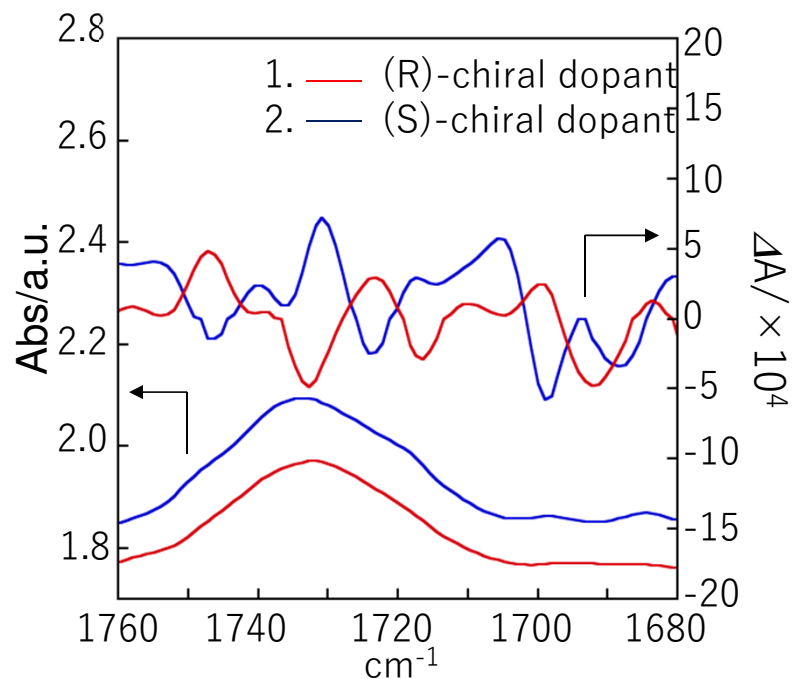
12 h



シリコン基板

5 wt% toluene solution
1,1'-bi-2-naphthol/PMAPOSS = 1/10 (mol/mol)

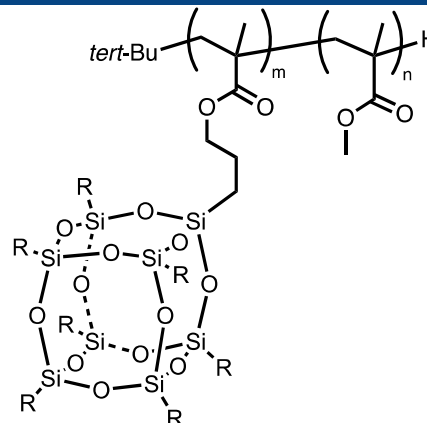
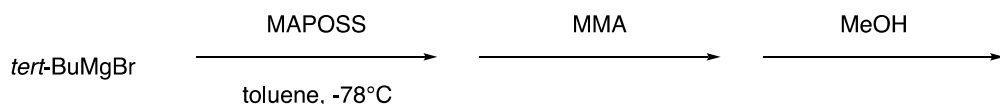
■ VCD測定



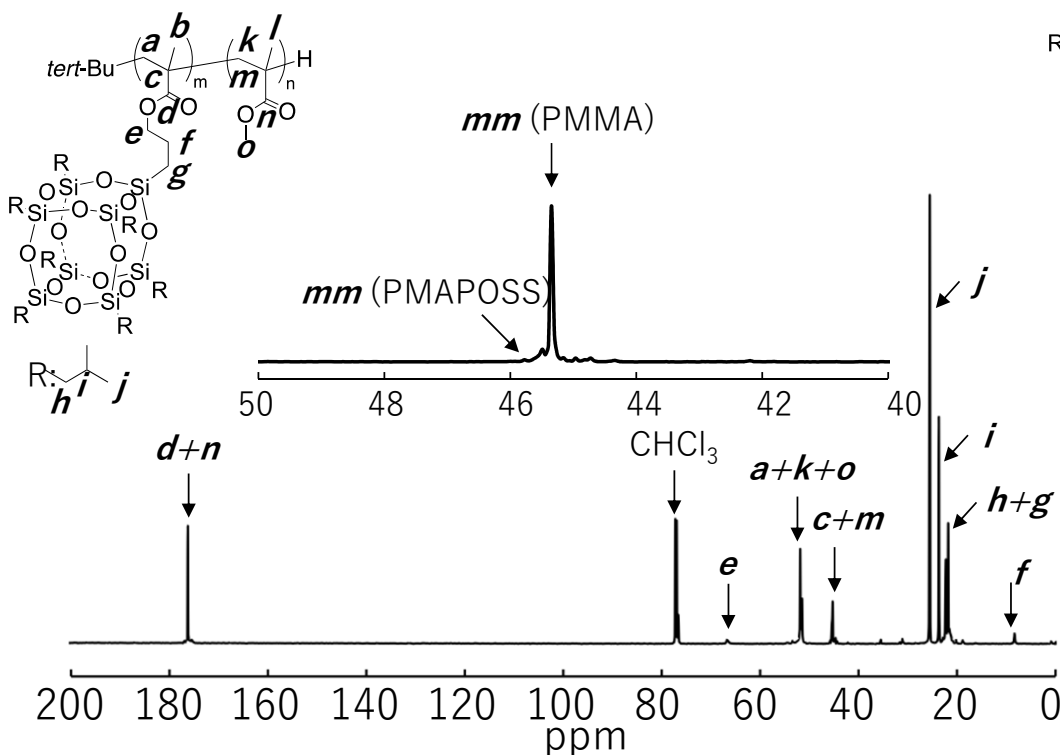
一方巻に制御された動的螺旋構造制御を立体規則性PMAPOSSを用いることで達成

ブロック共重合体への展開

PMAPOSS-*b*-PMMA の合成

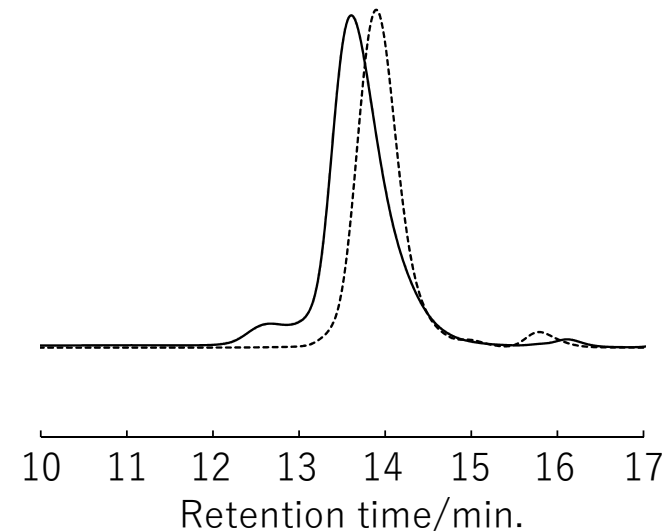


¹³C NMR 測定



SEC流出曲線

1. PMAPOSS
2. — PMAPOSS-*b*-PMMA

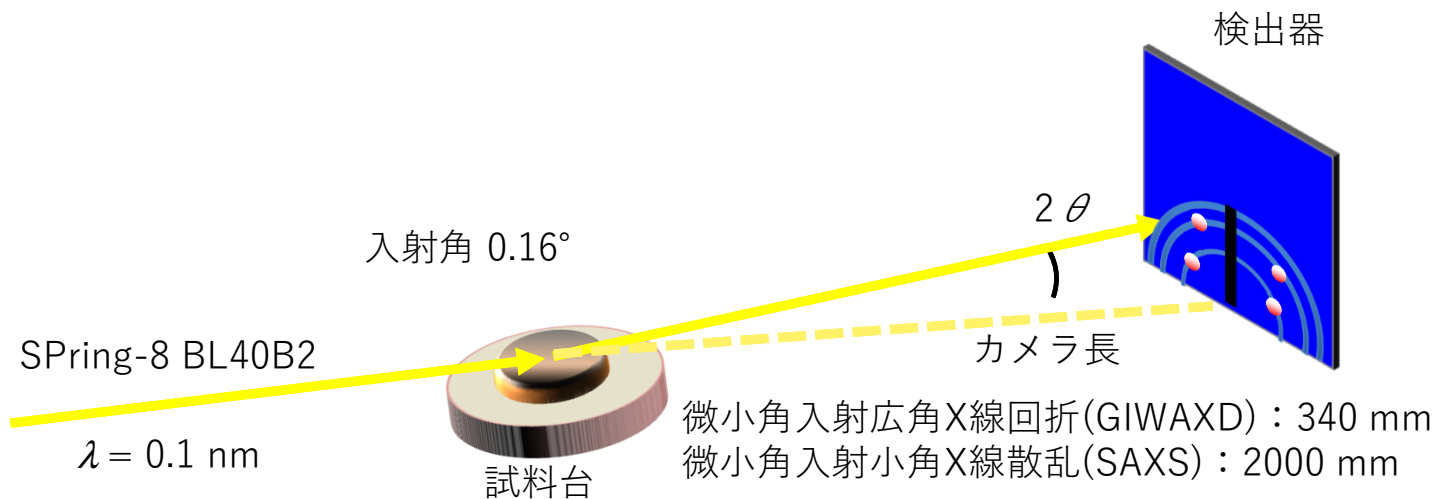
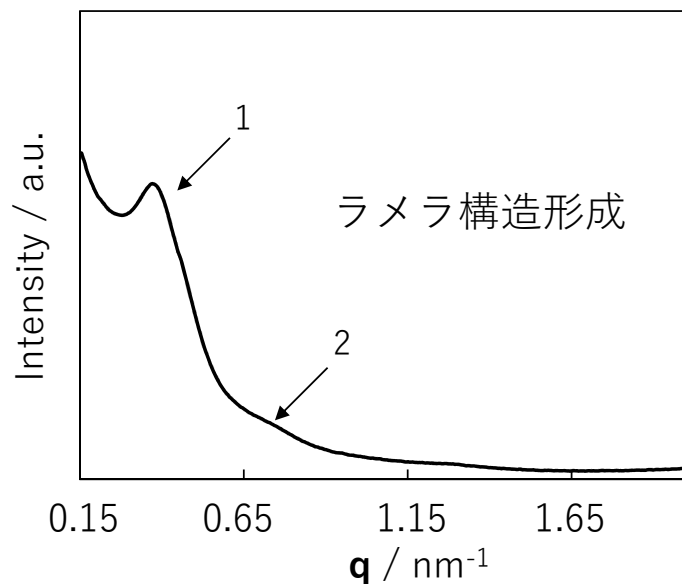


一次構造のまとめ

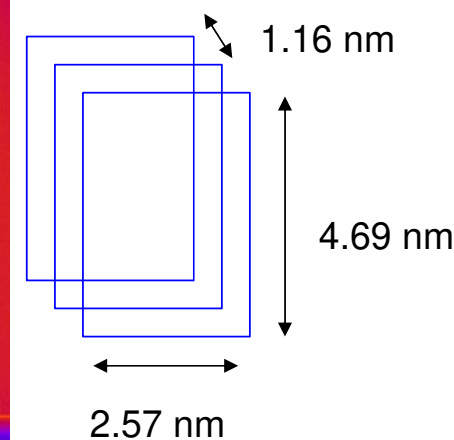
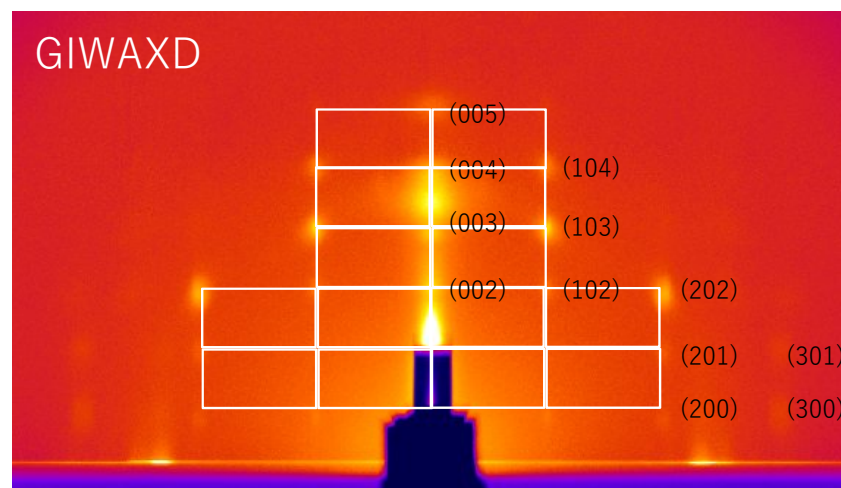
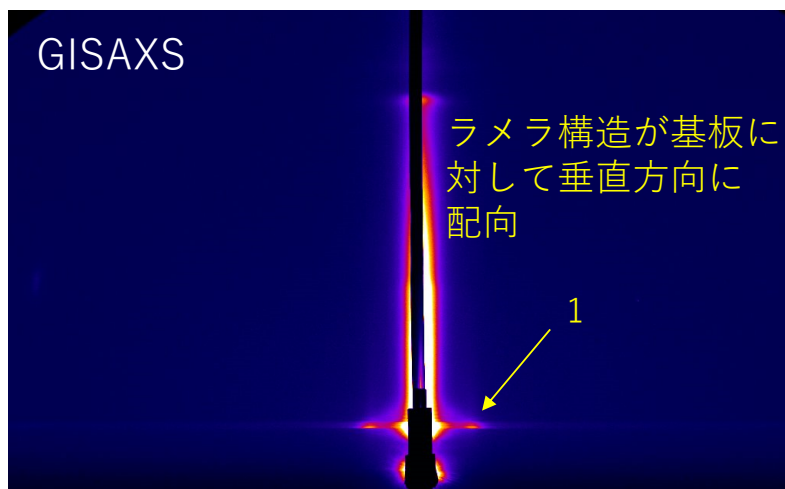
Polymer	Mn	Fraction of PMAPOSS		PDI
		Mol	Weight	
PMAPOSS ₈ - <i>b</i> -PMMA ₄₂	12,000	0.16	0.65	1.3
PMAPOSS ₁₃ - <i>b</i> -PMMA ₉₃	21600	0.12	0.57	1.3

ブロック共重合体中でのPMAPOSSの分子鎖凝集構造

SAXSラインプロファイル



$a = 2.57 \text{ nm}$
 $b = 1.16 \text{ nm}$
 $c = 4.69 \text{ nm}$



リビングアニオン重合法に基づき新規立体規則性を精密に制御したPOSS含有メタクリレートポリマーを調製した。

MAPOSSモノマーの重合反応はリビング的に進行する。

立体規則性PMAPOSSに対してキラルドーパントを添加することで、動的らせん構造形成にともなう一方巻制御が可能となる。

立体規則性PMAPOSS-b-PMMAはミクロ相分離構造を形成し、その内部には斜方晶からなる階層的な秩序構造が形成される。