

異なる PEG 側鎖間隔を有する炭素鎖ポリマーの合成と温度応答挙動

(北大理¹・北大院総化²・北大院理³) ○相内 達真¹・目野 泰地²・松岡 慶太郎^{2,3}・佐田 和己^{2,3}

Synthesis and thermo-responsive behavior of carbon chain polymers with different PEG side chain spacing (¹*School of Science, Hokkaido University*, ²*Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University*, ³*Faculty of Science, Hokkaido University*) ○ Tatsuma Aiuchi¹, Taichi Meno², Keitaro Matsuoka^{2,3}, Kazuki Sada^{2,3}

Polyethylene glycol (PEG) acrylates and metacrylates exhibit LCST-type thermo-responsiveness, which dissolved at low temperatures and become insoluble upon heating. However, they have been synthesized mainly by copolymerization of vinyl monomers, and the influence of the spacing of PEG side chains has rarely been investigated. We have previously developed malonic ester synthesis-type polymerization (MESP) based on the nucleophilic substitution reaction of malonates and haloalkanes. This method enables the synthesis of carbon chain polymers with precisely controlled spacing of the side chains. In this study, we systematically synthesized carbon chain polymers with different PEG side chain spacing using MESP and investigated the relationship between PEG side chain spacing and thermo-responsiveness.

Keywords : new polymerization; carbon chain polymers; polyethylene glycol; side chain polymers; thermo-responsiveness

主鎖が疎水的な炭素骨格で側鎖に親水的なポリエチレングリコール (PEG) を持つアクリレートは両親媒性を示し、低温時に溶解しある温度以上で不溶となる LCST 型温度応答性を示すことが知られている¹⁾。しかし、これらにおいて、側鎖に導入した PEG の間隔が物性に与える影響についてはほとんど議論されていない。当研究室では、エノラートとハロアルカンの求核置換反応を応用した重縮合としてマロン酸エステル合成型重合法 (MESP) を開発し、炭素鎖ポリマーの側鎖間隔を炭素 1 個単位で制御可能であることを報告している。

本研究では、MESP を用いて 2 本の PEG を側鎖に有する炭素鎖ポリマーを系統的に合成し、PEG 側鎖間隔と水中における温度応答性の関係性の解明に取り組んだ。メチル PEG (mPEG) ($M_n = 220, 400$) を有するジマロン酸エステルモノマーとジブロモモノマーを DMF 中 100 °C で反応させることで、 $M_n=1.2 \times 10^4$ 程度の 6 炭素おきに PEG 側鎖を有するポリマーが得られた。また、mPEG220 を用いた際、水中で LCST 型温度応答性が発現した。当日は側鎖間隔の系統的な検討について議論する。

1) Lutz, J. F. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 13046

