

令和 3 年 6 月 14 日現在

機関番号：34419

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05246

研究課題名(和文) 米糠成分イノシトールを原料とする反応性ラダー高分子の開発

研究課題名(英文) Development of Reactive Ladder Polymers from Inositol Originated from Rice Bran

研究代表者

須藤 篤 (Sudo, Atsushi)

近畿大学・理工学部・教授

研究者番号：20293053

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：米糠由来の天然化合物であるmyo-イノシトールを原料として用いることで、6員環骨格が連なることで形成された主鎖構造をもつ新しいラダー高分子の合成に成功した。このラダー高分子の立体構造は、対応するモデル反応の実施と、得られたモデル化合物の構造解析によって決定することができた。反応性をもつラダー高分子としては、側鎖にヒドロキシ基をもつものの合成に成功し、その反応性はイソシアナートとの付加反応により確認することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究によって、剛直な骨格をもつラダー高分子が開発できた。剛直で変形しにくい主鎖構造をもつ高分子の分子鎖は、集積して束状となり、互いに補強しあうことで高強度・高耐熱性材料になりうる。しかも、今回得られた側鎖にヒドロキシ基をもつラダー高分子は、ヒドロキシ基の反応性を利用して分子鎖どうしを化学的に結束することが可能であると考えられる。学術的には、米糠由来の原料を用いることで、これまで例の少ない反応性ラダー高分子が開発できたことに意義があり、社会的には新たな高強度・軽量素材を提供しうる方法が開発できたことに意義があると考えられる。

研究成果の概要(英文)：A new series of ladder polymers were successfully synthesized from naturally occurring myo-inositol obtained from rice bran. The polymers had main chains composed of six-membered rings fused with each other. The stereochemistry of the ladder polymers were elucidated by performing the relevant model reaction and analyzing the structure of the resulting model compound. The ladder polymers synthesized in this work include a hydroxy-functionalized one, of which reactivity was demonstrated by the addition reaction of the hydroxyl side chains with isocyanates.

研究分野：高分子化学

キーワード：天然化合物 myo-イノシトール 重縮合 ラダー高分子 高分子反応

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ラダー高分子は、それを構成する2本の主鎖の間が規則正しく架橋された高分子である。この架橋構造のため、2本の主鎖のコンホメーション変化は著しく抑制されており、高い耐熱性や機械的強度の発現が期待される。

現在、ラダー高分子に関する研究は、以下の3つの目的・方向性により展開されている。まず、

芳香環を自由回転のない状態で連結し、効果的に拡張された  $\pi$  共役系をもつ高分子の開発を目指した研究 (例: K. N. Plunkett ら、*J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 5801) 次に、剛直な折れ曲がり構造の固定により多孔質材料を目指した研究 (例: I. Pinau ら、*Macromolecules* **2015**, *48*, 6553–6561) さらに、配向集積可能な剛直棒状高分子の開発を目指した研究 (例: Y. Kaneko ら、*Polymer* **2016**, *92*, 250) である。

このうち、に関して、ラダー状のポリシルセスキオキサンが剛直棒状の構造をとり、一軸方向に配向して集積することが報告されている。このように、ラダー高分子はそれ自身の剛直性に加え、その配向集積により高い耐熱性・機械的強度を発揮することが期待される。

一方、我々はこれまで、米糠由来の天然化合物である *myo*-イノシトールを原料とする高耐熱性高分子の開発に取り組んできた。*myo*-イノシトールはシクロヘキサン骨格をもち、その各炭素原子上に一つずつヒドロキシ基をもつ (図1)。この複数のヒドロキシ基をオルトエステル化やケタール化等によって保護することで化合物 A や化合物 B および化合物 C が得られる。これらをコンホメーション変化が抑制された剛直なモノマーとして用いることで、ガラス転移温度が 200 °C を高分子が得られることを明らかにしている (例: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2017**, *55*, 3798、*J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2014**, *52*, 3498、*J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 3956)。

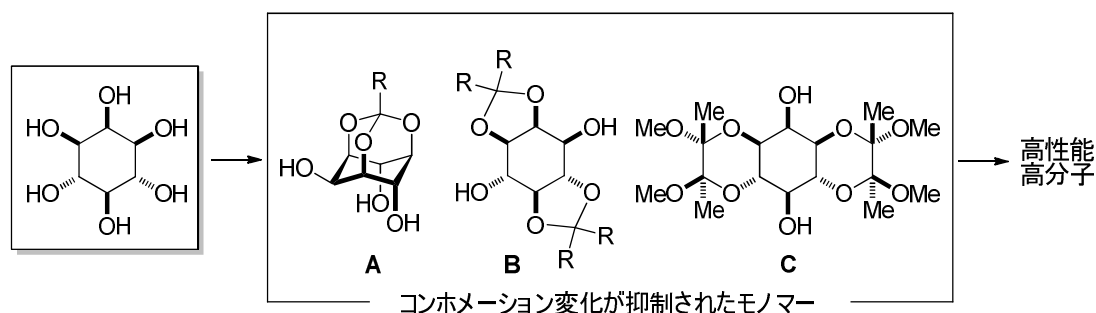


図1. 天然化合物 *myo*-イノシトールを原料とする高耐熱性高分子の開発

さらに、図1に示す化合物 B の構造から着想を得て、剛直ポリスピロケタールの合成に成功している (図2) (Sudo, A.; Sano, T.; Harada, M.; Ishida, D. *ACS Macro Lett.* **2014**, *3*, 808)。得られたポリスピロケタールのガラス転移温度は高く、さらに剛直棒状の高分子鎖が集積することで結晶性を示すことが示唆されている。このような研究成果をもとに、あらたな剛直高分子の分子設計を模索した結果、化合物 C が3つの6員環が連続した構造をもつことに着目し、この構造を延長することで新たなラダー高分子の設計に至った。特に、ポリスピロケタールの側鎖の R にアリル基といった反応性基を導入することに成功していることから、本研究においても反応性側鎖をもつラダー高分子の開発を目指した。

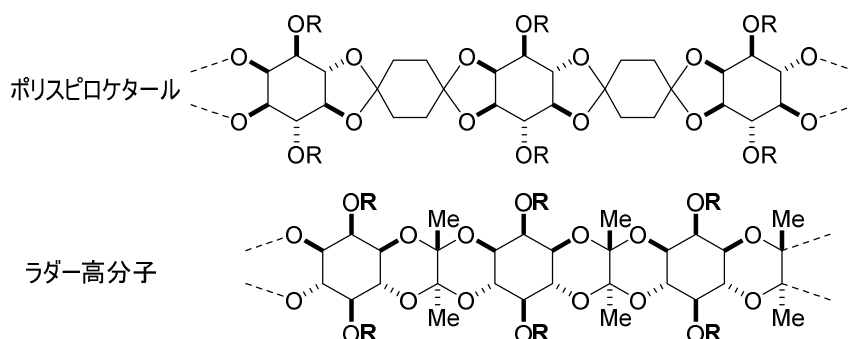


図2. 以前に開発したポリスピロケタールと本研究で開発したラダー高分子

## 2. 研究の目的

本研究では、第一に *myo*-イノシトールを原料とするラダー高分子の合成手法の確立を目指した。*myo*-イノシトールがもつ特徴的な構造、すなわち中心にシクロヘキサン骨格をもち、かつ種々の反応に活用可能な6つのヒドロキシ基をもつこと、を最大限に生かすことで、この目的の達成を目指した。

第二に、ラダー高分子の側鎖に反応性を付与することを目指した。

これらが達成されることで、将来的には剛直なラダー状の骨格をもつ種々の高分子への誘導が可能になるだけでなく、架橋反応によってラダー状の構造をネットワーク化することが可能になると考えられる。図3はその概念図であり、ラダー高分子が一軸配向しつつ集積する性質を示せば、その側鎖の反応性を利用して化学的な結束を施し、3次元的な秩序構造をもつポリマーネットワークの構築が期待できる。

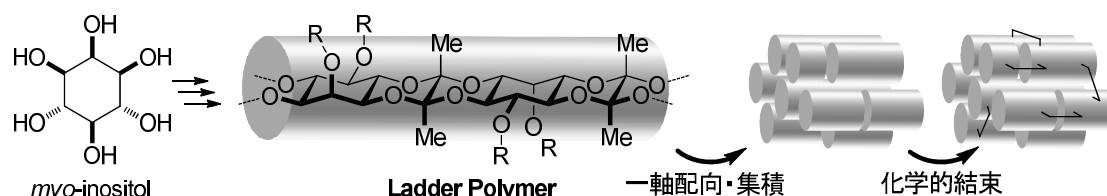


図3. 反応性ラダー高分子を利用した3次元秩序構造をもつポリマーネットワークの構築

## 3. 研究の方法

本研究では3つのサブテーマを設定し、円滑に研究が進捗するよう配慮した。

まず、サブテーマ1では、ラダー高分子の合成法の確立を目指した(図4)。モノマーとして用いるテトラオール類は、既報(J. M. Lehn ら, *Chem. Med. Chem.* **2011**, 6, 169)に従い合成した。まず、2,3-ブタンジオン(BDO)との反応により2つの *trans* ジオール部位をマスキングし、残った2つのヒドロキシ基のアルキル化、最後に脱保護してテトラオールを得た。なお、このルートは、既に自身らの他の研究にて活用済みであった(須藤 篤, 高分子論文集, **2015**, 72, 232)。得られたテトラオールとBDOの重縮合により、ラダー高分子の合成を検討した。

サブテーマ2では、熱重量分析や示差走査熱量測定によって、得られたラダー高分子の耐熱性を評価した。

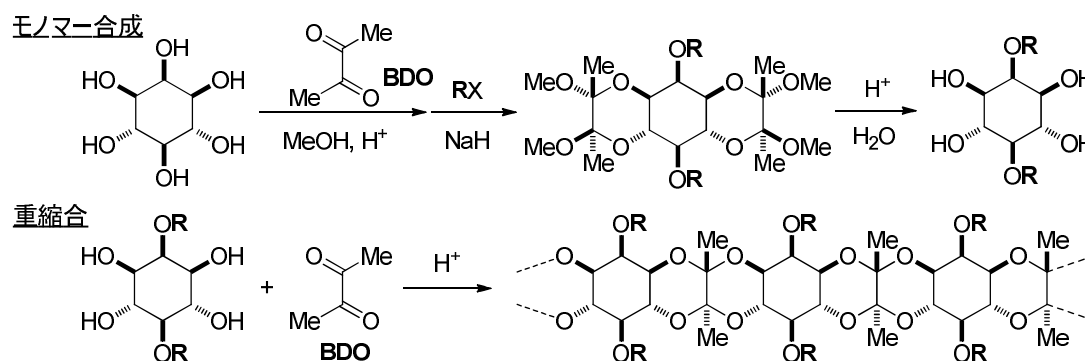


図4. ラダー高分子の合成方法

サブテーマ3では、サブテーマ1で確立されたラダー高分子の合成方法をもとに、側鎖に反応性置換基をもつラダー高分子の開発を検討した。具体的には、図5に示すとおり、アリル基やヒドロキシ基をもつラダー高分子の合成を目指した。

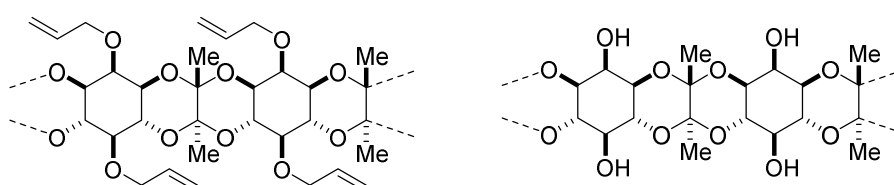


図5. 反応性ラダー高分子

## 4. 研究成果

### (1) テトラオール型モノマーの合成とその重縮合

前述の、研究の方法に記載した方法により、ラダー高分子を合成するうえでモノマーとなるテトラオール類 **1a-1d** を合成した。次に、得られたテトラオールと BDO の重縮合により、ラダー高分子の合成を検討した (図 6)。触媒として *p*-トルエンスルホン酸を用い、種々の溶媒中で加熱、さらには共沸による水の除去などを試みたが、重縮合は全く進行しなかった。

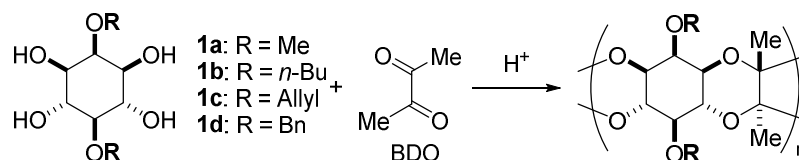


図 6 . *myo*-イノシトールから誘導したテトラオールと 2,3-ブタンジオン (BDO) の重縮合

### (2) テトラオール型モノマーの合成とその重縮合

上述のように、テトラオールとBDOの重縮合が進行しなかったため、Noyori らによって開発されたアセタール化の方法 (*Tetrahedron* **1981**, 37, 3899)、すなわちシリルエーテルの利用を検討した。定法にしたがいテトラオール1のヒドロキシ基を全てトリメチルシリルエーテル化し、テトラシリルエーテル2を合成した。2とBDOをクロロホルムに溶解し、そこにトリフルオロメタンスルホン酸トリメチルシリルを加えたところ、室温で重縮合が進行し、対応するラダー高分子3が得られた。サイズ排除クロマトグラフィーによる分析の結果、これらのラダー高分子の数平均分子量は6000以上であることが分かった。

ただし、アリル基をもつラダー高分子の合成は困難であった。テトラオール1cのシリル化によって対応するテトラシリルエーテルを合成することができたが、不純物との分離が困難であったため、重縮合への利用を断念した。

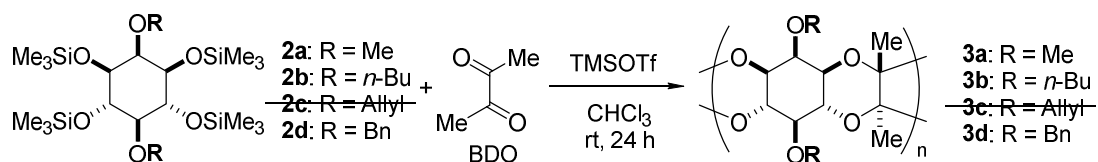


図 7 . *myo*-イノシトールから誘導したテトラオールと 2,3-ブタンジオン (BDO) の重縮合

### (3) ラダー高分子の立体構造

ラダー高分子3の立体構造を明らかにするため、図 8 に示すモデル反応を行った (1,2-*trans*-シクロヘキサジオールのシリル化体 + BDOの縮合反応)。この反応では、2種類の立体異性体**4a**と**4b**の生成の可能性があるが、**4b**のみが選択的に生成し、その収率はおよそ90%であった。なお、**4b**の構造は各種NMR解析により決定した。このモデル反応の結果より、得られたラダー高分子は、その6員環骨格が平面的に連なっているのではなく、図 9 に示すように折れ曲がりながら階段状に連なっていることが示唆された。

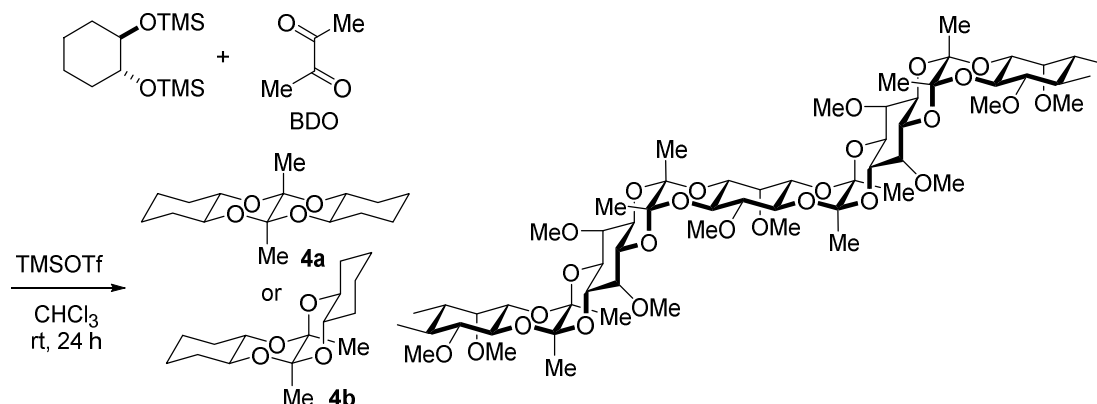


図 8 . 重縮合のモデル反応およびラダー高分子の立体構造

### (4) 反応性ラダー高分子の合成

上記の 4 - 2 で記載したとおり、テトラシリルエーテルとBDOの重縮合によって種々のラダー高分子を合成することができたが、側鎖にアリル基をもつラダー高分子は合成できなかった。

次に、側鎖にベンジル基をもつラダー高分子から、脱ベンジル化によってヒドロキシ基をもつラダー高分子の合成を試みた。種々の方法によって水素添加を試みたものの、残念ながら脱ベンジル化には至らなかった。

そこで、アセチル基で保護されたヒドロキシ基をもつテトラシリルエーテル2eを合成した。イノシトール誘導体Cから2eまでの合成ルートを図9に示す。

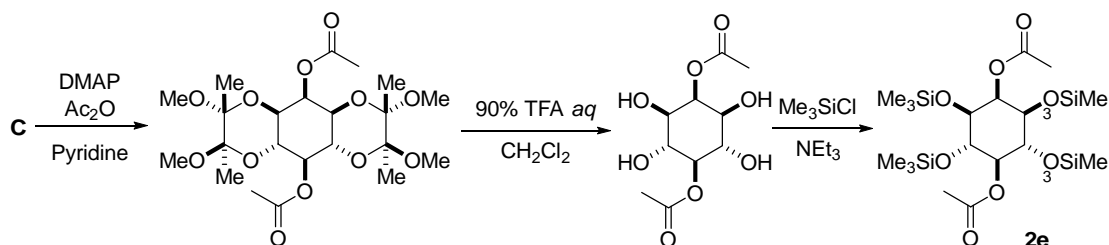


図9．アセチル基をもつテトラシリルエーテルの合成

次いで、2eとBDOの重縮合を検討した(図10)。その結果、他のラダー高分子と同様、数平均分子量がおよそ6000のラダー高分子3eが得られた。この3eに水酸化ナトリウム水溶液を作用させたところ脱アセチル化が進行し、側鎖にヒドロキシ基をもつラダー高分子3fが得られた。3fは透析により単離した。

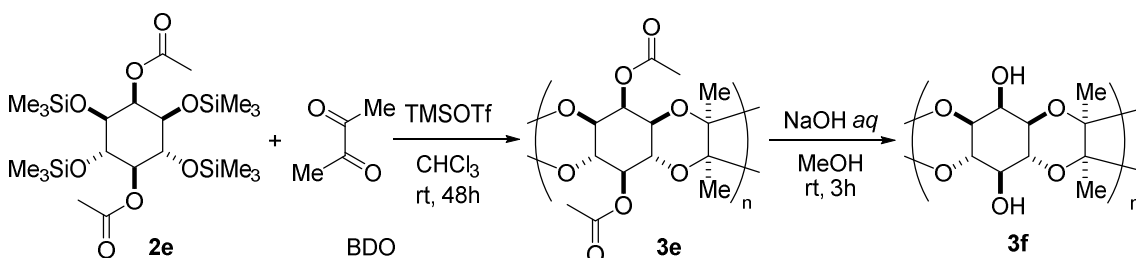


図10．アセチル基をもつラダー高分子の合成と脱アセチル化

最後に、2eとBDOの重縮合を検討した(図11)。その結果、他のラダー高分子と同様、数平均分子量がおよそ7000のラダー高分子3eが得られた。この3eに水酸化ナトリウム水溶液を作用させたところ脱アセチル化が進行し、側鎖にヒドロキシ基をもつラダー高分子3fが得られた。3fは透析により単離した。また、3fのヒドロキシ基はイソシアナートとの反応による高分子反応に利用することが可能であった。

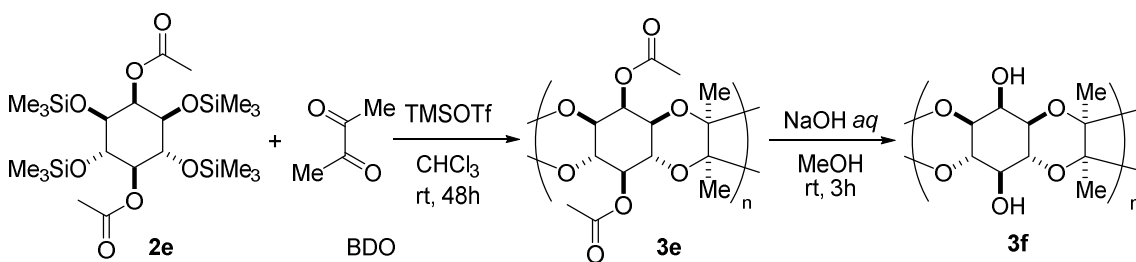


図11．アセチル基をもつラダー高分子の合成と脱アセチル化

以上、本研究を通じて、天然の化合物であるmyo-イノシトールを原料として使い、その環状骨格や複数のヒドロキシ基の存在を効果的に利用することで種々のラダー高分子を合成することに成功した。特に、側鎖にヒドロキシ基をもつラダー高分子が得られたことにより、これを反応性ラダー高分子として利用した高分子反応・架橋反応によって、天然物由来の新たな機能性・高性能高分子の開発につながることを期待できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 須藤 篤
2. 発表標題 天然化合物myo-イノシトールを原料とする高性能高分子材料の開発
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会」（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山崎 智輝・松本 優・須藤 篤
2. 発表標題 myo-イノシトールを原料とする側鎖にヒドロキシ基をもつ反応性ラダーポリマーの合成
3. 学会等名 高分子学会精密ネットワークポリマー研究会第13回若手シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松本 優・桐村 苑実・須藤 篤
2. 発表標題 myo-イノシトールから誘導したテトラシリルエーテルとジケトンの重縮合によるラダー高分子の合成
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Atsushi Sudo, Sonomi Kirimura, Shusuke Okamoto, Kimikatsu Ikeya
2. 発表標題 Development of Rigid Rod-like Polymers from Naturally Occurring myo-Inositol
3. 学会等名 The 12th SPSJ International Polymer Conference (IPC2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------