

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 20 日現在

機関番号：34419

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550262

研究課題名(和文)単糖類を原料とする剛直・易分解性高分子の開発

研究課題名(英文)Development of Rigid and Degradable Polymers from Monosaccharides

研究代表者

須藤 篤(SUDO, Atsushi)

近畿大学・理工学部・准教授

研究者番号：20293053

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：単糖類縁体の一つであるmyo-イノシトールを出発原料として用い、その6つのヒドロキシ基のうち2つを選択的にアルキル化することでテトラオールを合成し、これと1,4-シクロヘキサジオンの重縮合反応を行った。この反応は1,2-ジオール構造とケトンの脱水縮合反応によるアセタール化を基盤としており、アセタール化によって生成した剛直な5,6,5-縮環構造およびスピロ構造からなる剛直高分子が得られた。得られた高分子は、主鎖の剛直性から高い耐熱性を示し、なおかつ酸の作用により主鎖分解性を示した。

研究成果の概要(英文)：With using myo-inositol, a monosaccharide analogue, as a starting material, regioselective alkylation of two hydroxyl groups of myo-inositol was achieved to afford a tetraol-type monomer. The tetraol underwent polycondensation with 1,4-cyclohexanedione to afford the corresponding polymer, whose main chain consisted of a rigid 5,6,5-fused ring system and spiro structure formed by condensation of 1,2-diol with ketone. The resulting polymer exhibited excellent heat resistance because of the rigid main chain structure as well as degradable nature upon treatment with acid.

研究分野：高分子合成化学

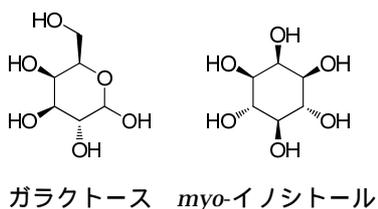
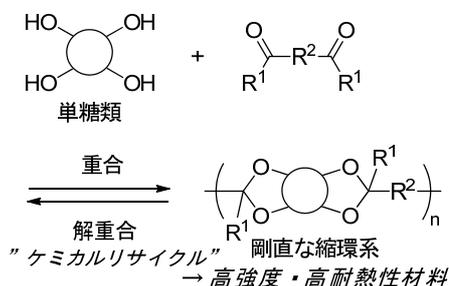
キーワード：単糖類 イノシトール ポリスピロアセタール 剛直高分子 主鎖分解

1. 研究開始当初の背景

剛直な骨格を有する高分子は強度や耐熱性が高く、高強度の接着剤、コーティング材料や、航空機・自動車等のための軽量・高強度コンポジット材料の樹脂成分として重要性を増している。剛直な骨格を形成するためには環状骨格の導入が有効であり、特に紫外光への耐性が求められる場合には脂環式骨格の導入が有効であることが知られている。

さらに、主鎖そのものが剛直で棒状の形態をもつ「剛直棒状高分子」が注目を集めている。たとえば Bailey らによるポリスピロアセタールの合成に関する先駆的研究 (*ACS Symposium Series* **1982**, 195, 391) や Yaghi らによるポリスピロオルトカーボナートに関する研究 (*J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 4942) が知られている。しかしながら、それ以降は新規骨格に関する報告はない。さらに、これら棒状高分子は合成の対象として、さらにそれらの棒状構造のパッキングによる一軸配向挙動が研究の対象となってきたが、その主鎖分解挙動や、そのような挙動もとづく機能性材料としての応用、さらには高分子のケミカルリサイクルへの展開についての検討はなされていなかった。

このような背景から、本研究では剛直かつ分解可能な高分子の開発をめざした。特に、ポリスピロアセタールに着目し、これを新規モノマーから合成することにした。一般にポリスピロアセタールを合成する際にはテトラオールとジケトンの重縮合反応が有用であり、これまでテトラオールとして用いられてきた化合物は、ほぼペンタエリスリトールに限定されてきた。そのため構造上のバリエーションに乏しく、溶解性・耐熱性・機械的特性などの制御はほとんどなされていなかった。そこで、多数のヒドロキシ基をもつ単糖類 (グルコースや *myo*-イノシトールなど) に着目し、これを出発原料として新規テトラオール型モノマーを合成し、それらの重縮合によってポリスピロアセタールを開発する、という着想に至った。



2. 研究の目的

本研究の目的は、単糖類を原料として用い、剛直でありながら、必要に応じて容易に分解可能な主鎖をもつ高分子を開発することである。

この目的を達成することで、(1) 高強度・高耐熱性と易分解性を両立可能な高分子の提供が可能となり、かつ(2) 材料開発における単糖類の新たな利用法の開拓、につながると考えられる。

より具体的には、高強度・高耐熱性と易分解性を併せ持つ高分子は、使用時には強度と耐熱性に優れ、使用後にはモノマーへとケミカルリサイクルが可能な高性能材料となりうる。さらに、光酸発生剤との組み合わせによって新しいレジスト材料としても利用できると思われる。

また、これまで高分子合成において糖を利用する場合、生体適合性・生分解性・生体分子認識機能をもつ材料の開発に主眼がおかれていた。一方、本研究では「糖 = 生体関連物質」という概念から離れ、「糖 = 環状骨格をもち、かつ多数の水酸基を有するモノマー」ととらえる点に新規性がある。糖の環状骨格をうまく高分子の主鎖に取り入れることで、高強度・高耐熱性材料のための新しい原料として利用していく上での基盤的な研究となることを期待した。

3. 研究の方法

以下の4つのサブテーマを設定し、それらを順次達成した。

まず、サブテーマ1では、糖のジオール部位とモノケトンの反応を行うことで位置選択性や反応効率を明らかにした。この検討において、単糖の一種である *myo*-イノシトールが6つのヒドロキシ基をもつことに着目し、その位置選択的アルキル化によってテトラオールへと誘導した。これにより、アルキル基の種類の異なるいくつかのテトラオール型モノマーの入手が容易となった。

次に、サブテーマ2では、*myo*-イノシトールから誘導したテトラオールとジケトンの重縮合によって、縮環系 (糖由来の環 + 重合によって生成する環状アセタール) を主鎖にもつ高分子を合成した。本系は脱水縮合反応であり、アセタール化によって生じる水を除去するためにシクロヘキサンとの共沸を用いた。得られた高分子の構造は $^1\text{H-NMR}$ や $^{13}\text{C-NMR}$ によって決定し、さらに繰り返し単位の構造や末端構造を MALDI-TOF 質量分析によって明らかにした。

つづいて、サブテーマ3では、得られた剛直高分子の耐熱性を熱重量分析や示差走査熱分析装置によってしらべた。特に後者によるガラス転移点の測定により、高分子主鎖の剛直性を評価した。

最後に、サブテーマ4では、主鎖の環状アセタール部位の酸加水分解による主鎖切断を検討した。

4. 研究成果

<サブテーマ1>

myo-イノシトールとシクロヘキサノンの反応を行ったところ、6つのヒドロキシ基のうち4つがアセタール化され、ジオールが生成した(図1)。このジオールはいくつかの位置異性体の混合物として得られるものの、再結晶によって単一の異性体を得られた。そこで、2つのヒドロキシ基をアルキル化し、さらにアセタール部位を脱保護することでテトラオール型モノマー1が得られた。

このようにして得られたテトラオールのヒドロキシル基はもともとアセタール化されていた部位であるため、これに改めてシクロヘキサノンと作用させるとケタール化が円滑に進行することがわかった。

なお、アセタール化によって得られるスピロ環状骨格をもつジオールをモノマーとして用いた高分子合成とその物性解析により、スピロ骨格の導入が高分子の耐熱性向上に有用であることを明らかにした。

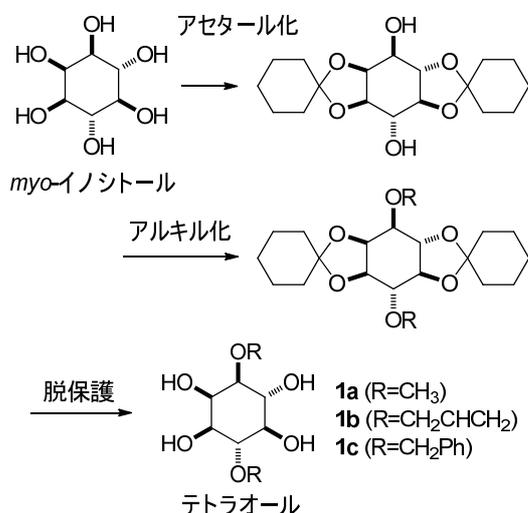


図1. *myo*-イノシトールのアセタール化を介したテトラオール型モノマーの合成

<サブテーマ2>

まず、テトラオール **1a** を用いて1,4-シクロヘキサンジオンとの重縮合を検討した(図2)。酸触媒の存在下、テトラオールが溶解するジメチルスルホキシド(DMSO)を溶媒として用いて重合を行った。

ここでケタール化は水の生成を伴うため、その円滑な進行のためには水を系外に除去する必要がある。そこで、DMSOとは相溶しないシクロヘキサンを加えて加熱還流したところ、水がシクロヘキサノンと共沸することで効率よく除去されることがわかった。

テトラオール **1b** および **1c** を用い、同様の方法で重縮合を行うことで、側鎖に異なるアルキル基をもつポリスピロケタールが得られた。表に、得られたポリスピロケタールの収率と分子量を示す。

得られたポリスピロケタールの構造は、¹H-および ¹³C-NMR によって確認した。特に、¹³C-NMR では、主鎖のスピロ骨格中の4級炭素に帰属できるシグナルが明確に現れた。

さらに、MALDI-TOF 質量分析を行ったところ、A~Cの3つの系列のピークが現れた(図3)。それぞれの系列におけるピークの間隔はポリスピロケタールの繰り返し単位の分子量と一致した。

ここでそれぞれの系列を詳しく調べたところ、系列Aは片方の末端にジオール、もう片方の末端にケトンをもち、系列Bは両末端にケトンを、そして系列Cは両末端にジオールをもつことが明らかになった。このように、全てのピークがいずれかの系列に帰属できることから、本重縮合系は副反応を伴うことなく進行することが分かった。また、両末端の縮合反応によって生成する環化物の存在を示すピークはなく、ポリスピロケタールの主鎖の剛直さのために両末端が反応可能な距離にないことが示唆された。なお、重縮合中にポリスピロケタールは沈殿することがないため、より効果的に水を除去することができればさらなる分子量増大が見込まれる。その他のポリスピロケタールについても、MALDI-TOF 質量分析によって構造に欠陥がないことを確認した。

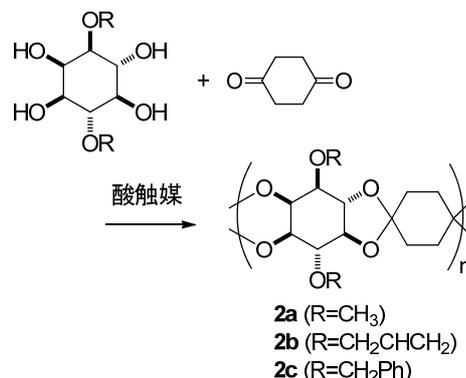


図2. ポリスピロアセタールの合成

表. 得られたポリスピロアセタールの分子量およびガラス転移点

2	M_n	M_w	T_g (°C)
2a	2100	4000	130
2b	1400	2600	90
2c	1400	2400	123

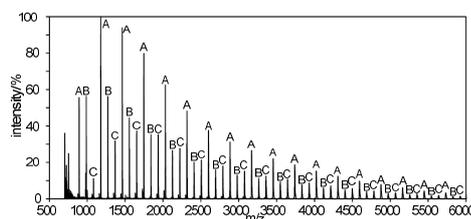


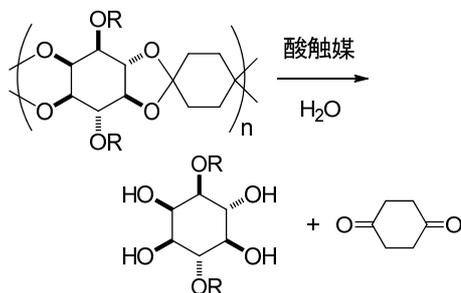
図3. 得られたポリスピロアセタールのMALDI-TOF MS スペクトル

<サブテーマ3>

得られたポリスピロケタール2の示差走査熱分析(DSC)を行ったところ、ガラス転移が検出できた。それらの温度(T_g)を上記の表中に示す。数平均分子量から見て生成物はオリゴマー程度であったものの、高いガラス転位点を示した。このことから、スピロ環状骨格の導入は高分子鎖のコンホメーション抑制に効果的であることが明らかになった。

<サブテーマ4>

ポリスピロケタール2をDMSOに溶解し、そこに水とスルホン酸触媒を加えて加熱することで主鎖の加水分解が進行することが分かった。反応の進行とともにテトラオールの生成量が増大し、さらにIR分析によりケトンの吸収が増大していく様子が観察された。また、このような加水分解だけでなく、シクロヘキサノンを加えてアセタール交換を行うことでも主鎖分解が進行することが明らかになった。すなわち、本研究で得られたポリスピロアセタールは、剛直で高い耐熱性を示すだけでなく、主鎖分解性も併せ持つ高分子であることが明らかになった。



以上のように、本研究を通じて「単糖類を出発原料として用い」「剛直な骨格をもつがゆえに高い耐熱性を示すポリスピロアセタールを合成し」「その主鎖分解性を示す」という当初目標を達成することができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

Atsushi Sudo; Taichi Sano; Makoto Harada; Dai Ishida, "Synthesis of Oligo(spiroketal)s from Naturally Occurring *myo*-Inositol" *ACS Macro Lett.* **2014**, 3(8), 808-812. 査読有
DOI: 10.1021/mz500353y

Atsushi Sudo; Yoshiya Shibata; Ayano Miyamoto, "Synthesis of High Performance Polyurethanes with Rigid 5-6-5 Fused Ring System in the Main Chain from Naturally Occurring *myo*-Inositol" *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2013**, 51(18), 3956-3963. 査読有
DOI: 10.1002/pola.26805

〔学会発表〕(計 7 件)

須藤 篤 "myo-イノシトールを出発原料とするネットワークポリマーの合成" (招待講演) 高分子学会精密ネットワークポリマー研究会(東京理科大学森戸記念館、東京都) 2014年11月12日

石田 大・吉田 新・佐野 太一・原田 誠人・須藤 篤 "myo-イノシトールを原料とする側鎖にアリル基をもつポリスピロケタールの合成と架橋反応" 合成樹脂工業協会 第64回ネットワークポリマー講演討論会、予稿集 p77 (関西大学、大阪府) 2014年10月24日

須藤 篤 "天然の環状化合物を原料とする高性能高分子の開発" (招待講演) 高分子学会 第82回高分子若手研究会 [関西] (六甲 YMCA、兵庫県) 2014年7月26日

佐野 太一・原田 誠人・石田 大・須藤 篤 "myo-イノシトールを原料とする剛直なポリスピロケタールの合成" 高分子学会 第63回高分子学会年次大会、講演番号 2D18 (名古屋国際会議場、愛知県) 2014年5月29日

佐野 太一・須藤 篤 "myo-イノシトールを原料とするスピロ構造をもつ剛直高分子の合成" 未踏科学技術協会 未踏科学サマー道場講演番号 P1 (湘南国際村センター、神奈川県) 2013年8月28日

Atsushi Sudo; Shibata Yoshiya; Ayano Miyamoto, "Synthesis of High Performance Polyurethanes with Rigid 5-6-5 Fused Ring System in the Main Chain from Naturally Occurring *myo*-Inositol" 10th IUPAC International Conference on Advanced Polymers via Macromol. Engineering (Durham, UK) 2013年8月20日

須藤 篤・柴田 佳哉・宮本 彩野・立岡 優佳 "myo-イノシトールを原料とした主鎖に縮環系をもつ高分子の合成" 高分子学会 第62回高分子学会年次大会、講演番号 2Pd041 (京都国際会館、京都府) 2013年5月30日

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.apch.kindai.ac.jp/polymer-folider/theme.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

須藤 篤 (SUDO, Atsushi)

近畿大学・理工学部・准教授

研究者番号: 20293053