

令和4年1月1日発行(毎月1回1日発行) 通巻848号 昭和15年4月18日第3種郵便物認可 CODEN:KAKYAU ISSN 0451-1964

C H E M I S T R Y

化学

JANUARY
2022
Vol.77



新春特集 • Special issue

化学者が思い描く 未来の社会

解説 • Research article

環境低負荷な
セルフスイッチ重合法



環境低負荷なセルフスイッチ重合法 —ポリエステル系ブロックポリマーをワンステップで合成

鈴木涼太¹・磯野拓也²・佐藤敏文²

¹北海道大学大学院総合化学学院・²北海道大学大学院工学研究院

合成に多段階のステップを要するブロックポリマーをワンステップで合成することに成功した。この手法は操作も簡単で、環境や生体への影響も考慮したクリーンな高分子合成法として期待される。

ブロックポリマーの簡便な合成法

高分子材料は安価かつ大量生産が可能な汎用材料として私たちの身のまわりで無数に利用されている。なかでもエステル結合の繰り返しで構成されるポリエステルは、衣類用繊維やペットボトルなどとして長らく使用されており、今や必要不可欠な存在である。また、一部のポリエステルは環境中や生体中で分解されることから、生分解性材料としての注目も高まっている。

高分子材料の応用範囲は汎用用途を超え、自己修復性材料やフレキシブル・ストレッチャブル有機電子デバイスなど最先端領域へと広がっており、目的とする用途に応じた精緻な分子設計が要求される。こうしたさまざまな機能性高分子の設計において、性質の異なる複数の高分子を共有結合で連結したブロックポリマーはとくに興味深い。ブロックポリマーは単一成分のポリマーあるいは複数のポリマーの混合物では

すずき・りょうた ● 北海道大学大学院総合化学学院修士課程、<研究テーマ>特殊構造ポリマーの新規合成法の検討

いその・たくや ● 北海道大学大学院工学研究院准教授、2014年北海道大学大学院総合化学学院博士課程修了、博士(工学)、<研究テーマ>重合触媒探索、特殊構造ポリマーの合成・構造物性研究、バイオベースポリマーの開発

さとう・としふみ ● 北海道大学大学院工学研究院教授、1996年北海道大学大学院工学研究科博士後期課程修了、博士(工学)、<研究テーマ>特殊構造高分子の精密合成と特性評価

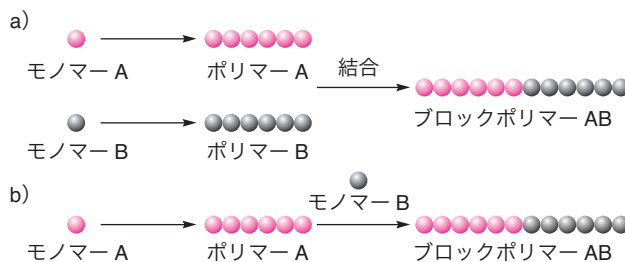


図1 ブロックポリマーの一般的な合成方法

a) 別べつに調製した複数の高分子間をカップリング反応によって結合させる方法、b) 複数の高分子を重合反応によって順に伸長させる方法。

見られないマイクロ相分離と呼ばれる特異な性質を示し、材料の力学的挙動などと密接に関連している。しかし、ブロックポリマーの合成には、一般的に複数のステップを要することから、多くのコストや時間を費やす欠点があげられる(図1)。また、合成プロセスの多くは大量の有機溶媒を必要とするため、環境への悪影響、除去・回収コストなども問題となってくる。以上の観点から、ブロックポリマーを簡便かつ環境に優しいプロセスで合成する手法の開発に興味をもたれていた。

筆者らの研究グループは、高機能ポリエステルのシンプルかつ汎用的な合成手法の開発を目指し、触媒にアルカリ金属カルボン酸塩を用いて、複数の異なるモノマーの重合が自動で切り替わる「セルフスイッチ重合」の開発に取り組んできた。ここではこのセルフスイッチ重合のしくみや利点、それにより得られる高分子材料について紹介する。

環境に配慮したポリエステル合成

セルフスイッチ重合を説明する前に、脂肪酸ポリエステルの合成法について触れておこう。脂肪酸ポリエステルの合成

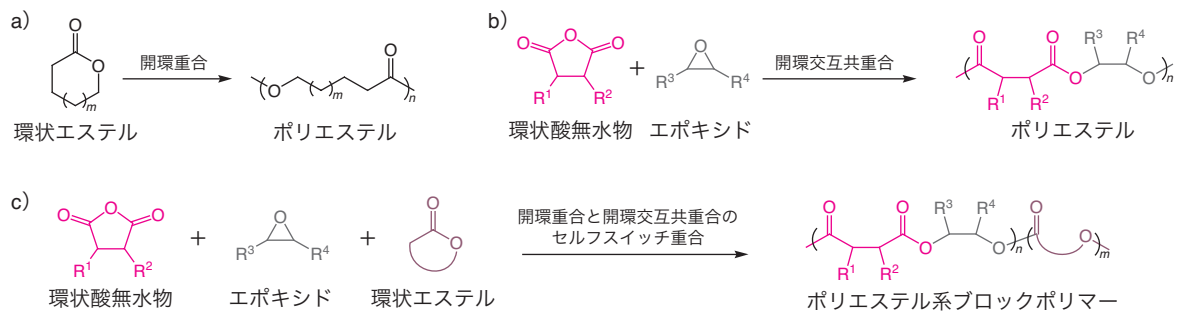


図2 ポリエステルの合成方法

a) 環状エステルの開環重合, b) 環状酸無水物とエポキシドの開環交互共重合, c) 開環重合と開環交互共重合のセルフスイッチ重合。

方法の一つである環状エステルの開環重合は、連鎖重合であるため分子量や分子量分散度の制御が容易である(図2a)。しかし、スズなどの有機金属化合物が触媒として用いられることが多く、触媒残渣による人体や環境への悪影響が懸念される。また、近年では金属元素を含まない有機触媒による開環重合も研究されているが、触媒が高価であることや触媒残渣の悪影響は依然として排除できていない。

筆者らの研究グループでは、これらの問題を解決するために「アルカリ金属カルボン酸塩」に注目してきた。アルカリ金属カルボン酸塩のなかで最も代表的な酢酸ナトリウムは食品添加物に使用されるほど安全なため、従来の触媒に比べて安心かつ安全だといえる。また、低コストで取扱いが容易なことから、工業的なポリエステル合成にも有用だと考えられる。実際にこの触媒を用いた環状エステルの開環重合について、筆者らは2018年に最初の報告を行った¹⁾。この合成法は、代表的な環状エステルであるラクチド、トリメチレンカーボネートなどのモノマーに対して適用可能である。

一方で、ポリエステルの別の合成方法として環状エステルとエポキシドの開環交互共重合が最近注目を集めている(図2b)。開環交互共重合は分子量や分子量分散度の制御が容易であるという特徴に加え、2種類のモノマーから繰り返し構造が構成されるため、バリエーションに富んだポリエステルの分子設計が可能となる。

2016年には環状酸無水物/エポキシドの開環交互共重合と環状エステルの開環重合を1段階で行うセルフスイッチ重合が、Williamsらによって報告された(図2c)²⁾。この方法は、開始剤と触媒に対して必要なモノマーをすべて混合しておくだけで、簡便にポリエステル系ブロックポリマーを合成でき、従来法のように逐次的にモノマーを追加するステップが不要になる。しかし、これまでに報告されたセルフスイッ

チ重合触媒は、調製や取扱いが困難なものが多い。このような背景を踏まえ、開環重合触媒としての実績があるアルカリ金属カルボン酸塩をセルフスイッチ重合の触媒として応用しようと考えた。

アルカリ金属カルボン酸塩を用いた開環交互共重合

まず、アルカリ金属カルボン酸塩が開環交互共重合の触媒として機能するかを検討した。過去の文献を紐解くと、カルボン酸塩を用いた開環交互共重合が1960年代に報告されていることがわかった^{3,4)}。しかし、それらの重合における役割などははっきりしておらず、筆者らであらためて精査する必要があった。開環交互共重合のモノマーとしてフタル酸無水物(PA)とエチルグリシジルエーテル(EGE)、重合開始剤としてベンゼンジメタノール(BDM)、触媒にアルカリ金属カルボン酸塩の一種であるピバル酸セシウムを用いて、無溶媒、100°Cの条件下で重合反応を行うと、目論見どおり開環交互共重合の進行が確認された。

筆者らがこれら一連の研究を論文にまとめている最中に、Wangらもアルカリ金属酢酸塩を用いた開環交互共重合を報告した⁵⁾。しかし彼らの論文では、酢酸塩が触媒としてではなく重合開始剤として作用すると主張しており、高分子末端の構造設計は限定的であった。これに対し筆者らの重合では、開始剤にアルコールを用いており、アルコール残基がほぼ定量的に高分子末端へ導入されるため、より汎用性の高い合成法といえる。また、さまざまな実験的検討の末、アルカリ金属酢酸塩が重合触媒として作用していることも突き止めた。

続いて、触媒の分子構造が触媒活性に与える影響を検討するため、カルボキシレート部位をアセテート(CH₃COO⁻)へ、カチオン種をセシウムからリチウム、ナトリウム、カリ

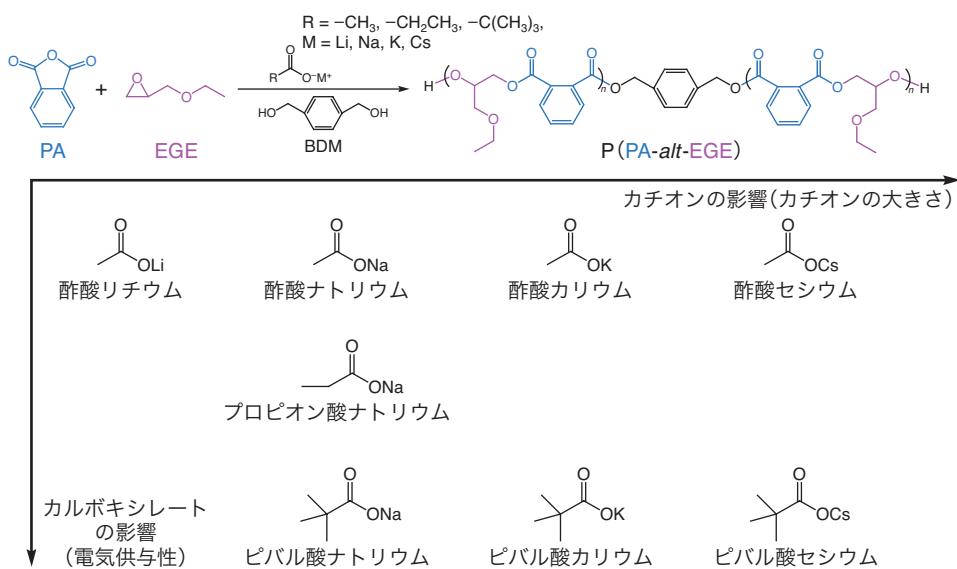


図3 アルカリ金属カルボン酸塩の触媒活性

ウムイオンへと変更して重合を試みた(図3)。その結果、高周期のカチオンをもつ触媒ほど高い活性を示すことがわかった。また、カルボキシレート部位が触媒活性に与える影響を明らかにするため、カチオンをナトリウムイオンに固定し、アセテート、プロピオネート(CH₃CH₂COO⁻)、ピバレート[(CH₃)₃CCOO⁻]に変更して重合を試みた。その結果、電子供与性基が存在すると触媒活性が向上することがわかった。これらの結果より、この触媒系はカチオン種やカルボキシレート部位を適切に選択することによって触媒活性の制御が可能であることを確認した。なかでも、ピバル酸セシウムはとくに高い触媒活性と反応制御能を両立しており、以後の検討ではこれを触媒として使用した。

ポリエステル系ブロックポリマーのワンステップ合成

以上の結果を受け、アルカリ金属カルボン酸塩を触媒に用

いたセルフスイッチ重合に挑んだ⁶⁾。PAとEGE、L-ラクチド(LLA)の混合物に、触媒であるピバル酸セシウムと二官能性開始剤であるBDMを加えて無溶媒条件下で重合を行った。この三成分モノマー混合系はPAとEGEの開環交互共重合、EGEの開環重合、LLAの開環重合という3種類の重合様式が考えられ、それらがどのような順序で起こるかによって生成ポリマーの構造がまったく異なってくる。

¹H NMRにより重合の進行を追跡したところ、開環交互共重合のみが先に進行し、PAがすべて消費されたあとにLLAの消費が始まることが確認された。一方、EGE単独での開環重合は生成ポリマーの構造解析からは確認できなかった。最終生成物についてDOSY NMR測定を行ったところ、開環交互共重合により生成するポリマー〔P(PA-*alt*-EGE)〕およびLLAの開環重合により生成するポリ乳酸(PLLA)のそれぞれに由来するプロトンシグナルが同一の拡散係数上に観測されることがわかった(図4)。このことは、P(PA-*alt*-

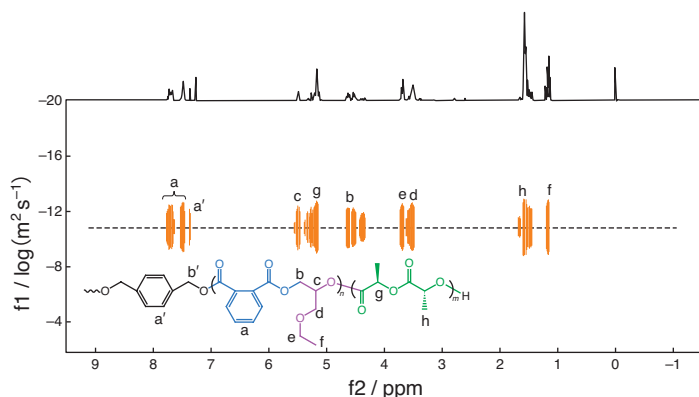


図4 PLLA-*b*-P(PA-*alt*-EGE)-*b*-PLLAのDOSY NMRスペクトル

開環交互共重合により生成するポリマーと開環重合により生成するポリマーの拡散係数が同じであるため、二つのブロックが共有結合で連結していることがわかる。

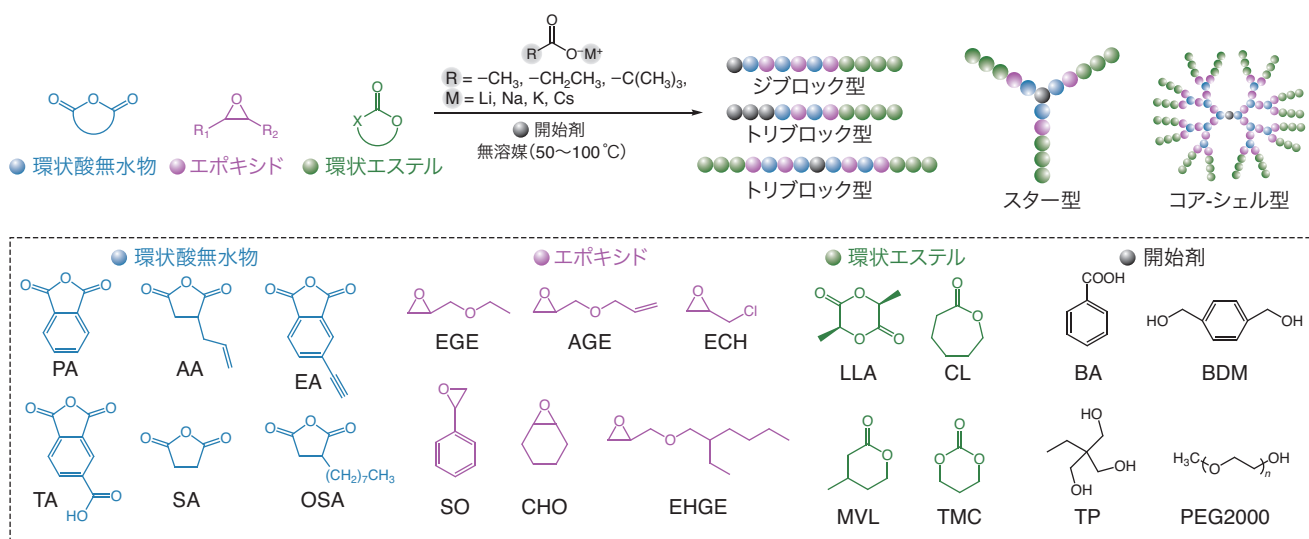


図5 セルフスイッチ重合に適用可能なモノマー群

開始剤やモノマーを変更することで、構造制御も可能になる。PA：フタル酸無水物，AA：アリルコハク酸無水物，EA：エチルフタル酸無水物，TA：トリメリット酸無水物，SA：コハク酸無水物，OSA：*n*-オクチルコハク酸無水物，EGE：エチルグリシジルエーテル，AGE：アリルグリシジルエーテル，ECH：エピクロロヒドリン，SO：スチレンオキシド，CHO：シクロヘキサノオキシド，EHGE：2-エチルヘキシルグリシジルエーテル，LLA：L-ラクチド，CL：ε-カプロラクトン，MVL：β-メチル-δ-バレロラクトン，TMC：トリメチレンカーボネート，BA：安息香酸，BDM：ベンゼンジメタノール，TP：トリメチロールプロパン，PEG2000：ポリエチレングリコール 2000。

EGE)と PLLA が共有結合で連結されていることを意味しており、開環交互共重合とラクチドの開環重合が自動で切り替わってブロックポリマーを与えたことが証明された。

今回の重合では二官能性の開始剤を用いているため、BDM の二つのヒドロキシ基からそれぞれ P(PA-*alt*-EGE)と PLLA の重合が順に進行する。そのため、生成ポリマーはトリブロックポリマー [PLLA-*b*-P(PA-*alt*-EGE)-*b*-PLLA] の構造をもっている。こうしたセルフスイッチ重合は、これまで金属サレン触媒のような高度に設計された有機金属触媒⁷⁾や有機超塩基触媒⁸⁾などで報告されているものの、カルボン酸塩というきわめて単純な触媒によって無溶媒条件で高度な重合制御が達成できたことは注目に値する。

このセルフスイッチ重合系の汎用性はきわめて高く、広範な環状酸無水物、エポキシド、環状エステルに適用できる。これによりさまざまな物性をもったポリマーの組合せからなるポリエステル系ブロックポリマーを得ることが可能となった(図5)。興味深いことに、側鎖にビニル基やエチニル基などの反応性官能基を含むモノマーでも副反応なくセルフスイッチ重合が進行した。これはマイルドな塩基であるにもかかわらず比較的温和な条件で重合できるこの触媒の特徴といえる。また、重合開始剤の選択次第でジブロック型、トリブロック型、スター型のブロックポリマーに加え、マクロ開

始剤 (PEG2000) を用いることで三成分系トリブロックポリマーのワンステップ合成もできる。さらに、環状酸無水物としてトリメリット酸無水物 (TA) を用いてセルフスイッチ重合を行えば、コア-シェル型ブロックポリマーを得ることもできる。TA は PA に重合開始点となるカルボキシ基が結合したかたちをしており、潜在的三官能性モノマーとして振る舞うことで、開環交互共重合ステップにおいて多分岐ポリマーを与える。TA を消費したあと LLA の重合が引き続き起こるため、コア-シェル型構造をワンステップで与えることができる。このように、セルフスイッチ重合はモノマーやブロック配列に加え、高分子の分子形状の制御も可能である。

セルフスイッチ重合法の応用

ブロックポリマーに有用な機能を付与するためには、ブロック配列の制御が非常に重要である。例として熱可塑性エラストマー (TPE) について考える。TPE はソフトおよびハードセグメントからなるトリブロックポリマーであり、マイクロ相分離しているハードセグメントがソフト鎖を物理架橋することで弾性を発現する。そのため、ハード-ソフト-ハード型のブロック配列となっていることが肝要である。TPE の代表例としてポリスチレン-*b*-ポリイソプレン-*b*-ポリスチレン (SIS) があげられ、スチレン→イソプレン→スチレンの順に

モノマー添加してアニオン重合を行うことでブロック配列の制御が達成される。

一方、ここで紹介しているセルフスイッチ重合を活用することで、SIS と類似したブロック配列をもつポリエステル系ブロックポリマーをワンステップで簡便に合成できる。環状酸無水物としてコハク酸無水物 (SA) またはオクチルコハク酸無水物 (OSA), エポキシドとしてエチルヘキシルグリシジルエーテル (EHGE), 環状エステルとして LLA を用いてセルフスイッチ重合を行うことで、ハード-ソフト-ハード型トリブロックポリマーの合成に挑んだ。3種類のモノマー混合物から想定どおりのセルフスイッチ重合が進行し、SA を用いて得られたポリマーは接着剤として、OSA を用いた場合は熱可塑性エラストマーとしての性質が確認された。このように、アルカリ金属カルボン酸塩によるセルフスイッチ重合は有用な機能性を備えたポリエステル系ブロックポリマーを簡便なプロセスで合成可能であることが実証された。

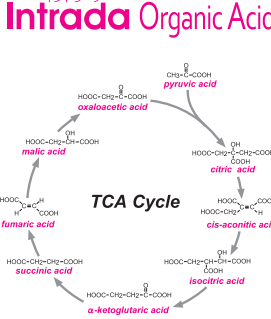
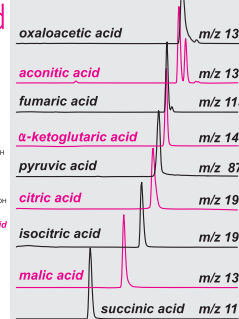
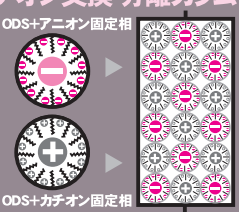
高分子材料は私たちの生活に不可欠な存在となっている

が、近年ではプラスチックにより環境汚染が深刻化しており、生分解性材料へのシフトが強く求められている。TPE をはじめとした高分子材料はビニル系ポリマーなど生分解性をもたない材料が多いが、ここで解説したセルフスイッチ重合で得られるポリエステル系ブロックポリマーの一部は生分解性が期待される。また、無溶媒かつワンステップという環境負荷の少ないプロセスで合成されるため、持続可能な社会に即した合成法としても有望である。このセルフスイッチ重合をさらに深化させていくことで、汎用材料から機能性材料まで、幅広い用途の生分解性材料の迅速な開発につながっていくものと期待している。

参考文献

- 1) T. Satoh et al., *Macromolecules*, **51**, 689 (2018).
- 2) C. K. Williams et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 4120 (2016).
- 3) K. Hamann et al., *Macromol. Chem. Phys.*, **51**, 53 (1962).
- 4) K. Hamann et al., *Macromol. Chem. Phys.*, **101**, 246 (1967).
- 5) B. Wang et al., *Macromolecules*, **54**, 713 (2021).
- 6) T. Satoh et al., *ACS Catal.*, **11**, 5999 (2021).
- 7) C. K. Williams et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 1607 (2014).
- 8) Y.-S. Li et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57**, 16888 (2018).

HPLCカラム インタクト 世界にはばたく Made in Japan のHPLCカラム専門メーカー

<p>選択性の異なる多機能ODSシリーズ</p> <p>塩基性化合物の卓越したピーク形状</p> <p>Cadenza CX-C18</p> <p>優れた分子認識/ペプチドなど多成分分離</p> <p>Cadenza CD-C18</p> <p>新発想、シラノール量制御 / CD-C18と対比</p> <p>Cadenza CL-C18</p> <p>血清直接注入/親水性高分子と薬物の分離</p> <p>Cadenza HS-C18</p> <p>ワイドポア / 抗生物質や高分子分離</p> <p>Cadenza CW-C18</p>	<p>シリカ系では世界初のLC-MS用有機酸分析カラム</p> <p>TCA (クエン酸) 回路などのポリカルボン酸が分析可能</p> <p>Intrada Organic Acid</p>  	<p>伝統的固定相の進化</p> <p>水100%系から非水系まで、優れた分離/バランス</p> <p>Unison UK-C18</p> <p>高~低極性、耐酸性C8、塩基性化合物</p> <p>Unison UK-C8</p> <p>卓越した耐酸性、ODSとは異なる選択性</p> <p>Unison UK-C1 NEW</p> <p>高~低極性、配位性化合物に最適</p> <p>Unison UK-Phenyl</p> <p>非水系から水系までの順相+カチオン交換</p> <p>Unison UK-Silica</p> <p>非水系から水系までの順相+アニオン交換</p> <p>水系移動相における卓越した耐久性</p> <p>Unison UK-Amino</p>
<p>RP+AX+CX / マルチモードODS</p> <p>イオン性高極性物質 / LC-MSに好適</p> <p>Scherzo SM-C18 弱イオン</p> <p>Scherzo SS-C18 強イオン・多</p> <p>Scherzo SW-C18 強イオン・少</p>	<p>逆相+アニオン交換+カチオン交換 分離カラム</p> <p>Scherzo C18 Family</p> <p>従来のODSカラムでは困難なイオン性の高極性化合物が簡単に保持・分離できます。</p> <p>アニオンもカチオンも同時に分析できる世界初のマルチモードODSカラム。LC-MS対応。</p> 	<p>ライフサイエンス分離</p> <p>LC-MS用 非誘導体化アミノ酸分析</p> <p>Intrada Amino Acid</p> <p>LC-MS用 非誘導体化有機酸分析</p> <p>Intrada Organic Acid NEW</p> <p>LC-MS対応 揮発性移動相 SEC</p> <p>Intrada SEC</p> <p>C4で溶出しにくい蛋白質などの逆相分離</p> <p>Intrada WP-RP</p>
<p>高分解能ノンポラス2μmODS</p> <p>ペプチド、蛋白質、高分子逆相分離</p> <p>Presto FF-C18</p> <p>シリカ/ポリマー Dual-Matrix ODS</p> <p>アルカリで使用可能なシリカ系ODSカラム</p> <p>DACAPO DX-C18</p>		
<p>Imtakt www.imtakt.com www.imtaktUSA.com PHONE: 075-315-3006 FAX: 075-315-3009 E-MAIL: info@imtakt.com</p> <p>〒600-8813 京都市下京区中堂寺南町 京都リサーチパーク インタクト株式会社</p>		