JAIST Repository
https://dspace.jaist.ac.jp/

Title	イオン液体を触媒とした新しい環境低負荷型リビング重合系の確立
Author(s)	高田，健司
Citation	科学研究費助成事業研究成果報告書：1-5
Issue Date	2018-05-23
Type	Research Paper
Text version	publisher
URL	http://hdl.handle.net/10119/15409
Rights	
Description	若手研究(B)，研究期間：2016～2017，課題番号：16K17911，研究者番号：10772171，研究分野：高分子化学

JAIST
JAPAN
ADVANCED INSTITUTE OF
SCIENCE AND TECHNOLOGY

Japan Advanced Institute of Science and Technology

様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９－１、Ｚ－１９　（共通）

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

平成　３０　年　　５　月　２３　日現在

機関番号：　１３３０２
研究種目：　若手研究(B)
研究期間：　2016～2017
課題番号：　１６Ｋ１７９１１

研究課題名（和文）イオン液体を触媒とした新しい環境低負荷型リビング重合系の確立

研究課題名（英文）Eco-friendly polymerization by using ionic liquid

研究代表者
高田　健司（Takada, Kenji）

北陸先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・特任助教

研究者番号：１０７７２１７１

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　3,000,000円

研究成果の概要（和文）：触媒機能を有するといわれている、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム系イオン液体を触媒としてメタクリル酸メチルの重合を行い高分子量のポリマーを得た。触媒にアニオン種の異なるイオン液体を使用したが重合性を示したものはアセテートアニオンを有したイオン液体のみであった。イオン液体の触媒機能を利用してセルロースの修飾反応を検討したところ、非常に高効率にエステル化が進行した。さらに反応後の溶液からイオン液体を分離（リサイクル）し、もう一度同様の反応を行ったところ、リサイクル前と同等の反応性を示した。このことから本研究は環境低負荷な手法であり、かつ天然由来の材料を合成できる新たな反応系となるといえる。

研究成果の概要（英文）：Ionic liquid catalyzed polymerization was carried out by using methyl methacrylate and 1-ethyl-3-methylimidazolium type ionic liquid as a monomer and catalyst, respectively. Although ionic liquids different in anionic species were used as catalysts, those that showed polymerization ability were only ionic liquids with acetate anions of 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate. By using the catalytic activity of 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate, the transesterification reaction of cellulose proceeded very highly efficiently. Further, the ionic liquid was separated (recycled) from the solution after the reaction, and the same reaction was carried out once again, and it showed reactivity equivalent to that before recycling. From these results, it can be said that this research is an eco-friendly method and a new reaction system that can synthesize naturally occurring materials.

研究分野：　高分子化学

キーワード：　リビング重合　有機分子触媒　イオン液体　セルロース

１．研究開始当初の背景

近年グリーンケミストリーの観点から有機合成化学ではもちろん、高分子化学の分野においても環境低負荷な高分子合成法の開発が盛んにおこなわれてきた。特に、高分子合成においては生成ポリマー中に触媒として利用した金属系化合物が残存した場合、生成ポリマーに金属触媒由来の毒性が残存してしまうことや、機械的性質の低下などの問題があることから今もなお、金属を全く使用せず、より環境に負担のかからない高分子合成法の確立が求められている。しかし、現存する有機触媒による重合系は芳香族系有機溶媒やハロゲン系有機溶媒中での重合を必要とすることや多量の触媒を必要とするため、重合系の工業的な運用や材料としての利用を視野に入れた場合、実用化には程遠いものであるという問題がった。一方でイオン液体は溶媒としての使用に加え、触媒としての利用も最近注目されており、空気中でも安定、かつ再利用可能な触媒としてその応用範囲には非常に興味が持たれる物質である (Takahashi, K. *et al. RSC Adv.,* **2015**, *5*, 72071-72074.)。

本研究で展開する、“イオン液体中で生成する触媒”を用いたリビング重合系の構築はこれら環境低負荷な高分子合成を取り扱う分野において、空気中で不安定かつ取り扱いが困難な触媒を使用しない新たな重合系の確立となる。

２．研究の目的

本研究ではイオン液体中で生成する触媒を利用したリビング重合系および高分子反応系を確立し、イオン液体とモノマー、重合開始剤のみでの重合や、これを利用した材料開発に展開するための研究を進める。具体的には以下の項目の達成を目指した。

(1) イオン液体系内で生成した有機分子触媒を用いた高分子合成反応を行い、その反応機構を明らかにする。
(2). 重合の汎用性を拡大・確認するため、本重合系に適用可能なモノマーの種類を検討し多彩なポリマー合成が可能であることを示す。
(3). バイオリファイナリーへの応用を目的として、イオン液体の特徴の一つである“セルロースを可溶化させる”という点に着目して、イオン液体の触媒能を利用したセルロースの修飾反応系を確立させる。
(4). イオン液体は回収・再利用できるという点でグリーンケミストリーへの利用が強く期待できる化合物であるため、本反応系においても回収・再利用ができるか、イオン液体を繰り返し触媒として利用し、その反応効率が変化しないことを証明する。

３．研究の方法

近年、注目されているイオン液体を触媒とした反応においては系内で生成される N-ヘテロサイクリックカルベン (NHC) が触媒として作用していることが考えられている。そこで本研究では、イオン液体系内から実際にどのような機構でどんな触媒が生成されているかを改めて確認し、イオン液体を触媒とし、下記の反応系の確立を行った。

(1). イオン液体を利用したグループトランスファー重合 (GTP) の確立および重合中の触媒の作用、重合機構の解明

イオン液体系内で生成されている触媒が高分子合成反応 (グループトランスファー重合、以下 GTP) に適用可能であることを明らかにする (図 1)。イオン液体は有機・高分子合成の分野において溶媒として用いられることはあるが重合の触媒として使用された例はごく最近でありビニルモノマーの重合には用いられたことはない。本研究では、まずイオン液体から生成されている有機分子触媒が GTP の素反応である Mukaiyama-Aldol 反応を触媒することを確認する。この時、イオン液体中の不純物や副反応により目的の反応が進行しないことが考えられるため反応に用いるシリルケテンアセタール (GTP の開始剤となる化合物) の構造がかさ高いものなどを合成し、反応の最適化を行うことで GTP 系への展開を行う。重合は ^{1}H NMR 測定による反応率の算出やサイズ排除クロマトグラフィー (SEC) 測定、質量分析などによる分子量測定を通して、その重合系がどの程度制御されているか (生成ポリマーの分子量が目的の分子量に近いか、分子量の分布は小さいか) を明らかにする。

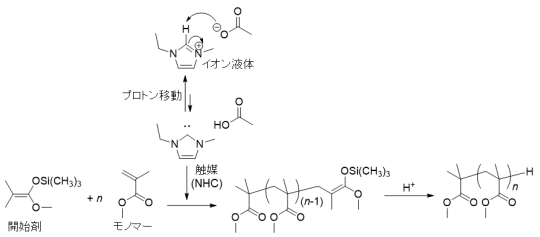


図 1. イオン液体の系内で生成する *N*-ヘテロサイクリックカルベン (NHC) を触媒とした重合系の開発

(2).イオン液体の特性を利用したセルロースの修飾反応の検討とその材料開発

(1)の検討により得られた知見をもとに、環境低負荷材料を開発するため、イオン液体を用いたセルロースの修飾反応を検討する (図 2)。セルロース構造中の水酸基へ対する化学修飾をイオン液体で行い、その官能基を重合開始点としたイオン液体による反応系を構築できればセルロースベースの新規材料をワンポッド合成できる系を新たに構築でき

る。したがって本研究ではセルロースエステル誘導体の合成を行う。エステル構造を導入し、その後さらなる化学修飾を施すことで重合の開始剤構造へと変換が可能である。また各種アルキル鎖の長さが異なるセルロースもまた得られるため、その熱物性(熱分解温度、ガラス転移温度、軟化温度など)の性質についても調査する。

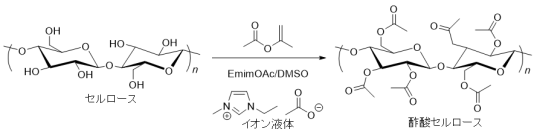
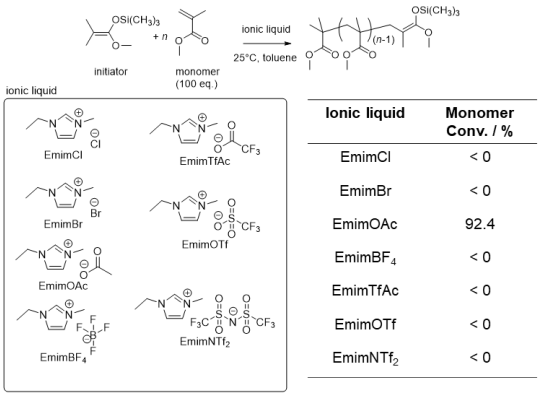


図 2. イオン液体を利用したセルロースのエステル化反応

４．研究成果

(1). イオン液体を利用したグループトランスファー重合 (GTP) の確立および重合中の触媒の作用、重合機構の解明

有機分子触媒的作用を示すといわれる 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムカチオン系のイオン液体を用いて重合性の検討を行った。重合は、1-メトキシ-1-トリメチルシロキシ-2-メチル-1-プロペンを開始剤とし、メタクリル酸メチル (MMA) をモノマーとして室温でアルゴン雰囲気下にて行った。用いたイミダゾリウム系イオン液体はそれぞれ、塩素アニオン、臭素アニオン、酢酸アニオン、四フッ化ホウ素アニオン、トリフルオロ酢酸アニオン、トリフルオロメタンスルホン酸アニオン、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)アミドアニオンを有したものであり、そのうち MMA の重合性を示したものは酢酸アニオンを有したイオン液体、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムアセテート (EmimOAc) のみであった (図 3)。また、得られた高分子の ^{1}H NMR 測定を行ったところ、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) であることが確認された。SEC 測定を行ったところ単峰性のピークが得られ、副反応は起こっていないことが示唆された。この時、イオン液体中の酢酸アニオンが重合を触媒していることが考えられるため、イオン液体の代わりに酢酸ナトリウムを用いて重合を行ったが進行しなかったため、EmimOAc が反応系内で自発的に GTP の触媒である NHC を放出していることが強く示唆された。また、得られた PMMA の分子構造をマトリックス支援レーザ脱離イオン化法質量分析 (MALDI) により解析したところ、開始剤由来の構造とモノマーである MMA 由来の構造に起因するピークが観測された。しかしながら質量分析の結果では、帰属不明なピークもまたいくつか観測され、重合終了後もしくは重合開始時に何らかの副反応が起きていることが考えられる。また、アクリル酸 tert-ブチルの重合についても検討を行ったが、重合は 1 週間かけてもモノマー転化率は向上せずモノマーの多様性については明らかにすることができなかった。しかしながら、イオン液体を触媒とした重合系はこれまで達成されておらず、今後も本研究を継続し、副反応の制御及び適用モノマー軍の検討を進め更なる展開を図る。



Ionic liquid	Monomer Conv. / %
EmimCl	< 0
EmimBr	< 0
EmimOAc	92.4
$EmimBF_4$	< 0
EmimTfAc	< 0
EmimOTf	< 0
$EmimNTf_2$	< 0

図 3. 各種イオン液体を利用した重合の検討及びその反応性

(2).イオン液体の特性を利用したセルロースの修飾反応の検討とその材料開発

イオン液体に触媒機能があることが確認されたため、イオン液体を触媒かつセルロースを溶解させる溶媒として利用しその修飾反応を検討した。過去に達成されたセルロース修飾反応は微結晶性セルロースを用いたものであったが、本研究ではより分子量の高いパルプ由来のセルロースを用いた。これはセルロースを材料として利用することを念頭に置いた場合、より分子量の高いものが求められるためである。また、セルロースと同類の多糖の修飾反応についても検討した。EmimOAc を触媒兼溶媒とし、共溶媒として *N*,*N*-ジメチルスルホキシドを用いてセルロースのエステル交換反応を行ったところ、非常に効率よく反応が進行しそのエステル化率はセルロースの置換度にして 2.95 であった (反応率にして 98 %)。さらに、イオン液体の持つ「繰り返し使用できる」という特徴を利用して、反応に使用した溶媒を減圧留去することで残存したイオン液体を、再度セルロースの修飾反応に使用し、5 回セルロースのエステル交換反応が可能か検討した (図 4)。その結果、いずれのリサイクル回数においても高い置換度を示し、SEC 測定により得られた分子量もほぼ同値を示した。さらにイオン液体の回収量はいずれも 95%以上を示し高い回収量であった (表 1)。このことからイオン液体を用いた環境低負荷な反応プロセスを確立することができた。また、キシランやデキストリン、プルランなどの多糖類に同様の反応を行ったところ高いアセチル化率を示した。以上のことから、多糖類のように水酸基を有したポリマーの環境低負荷な化学修飾法を確立した。

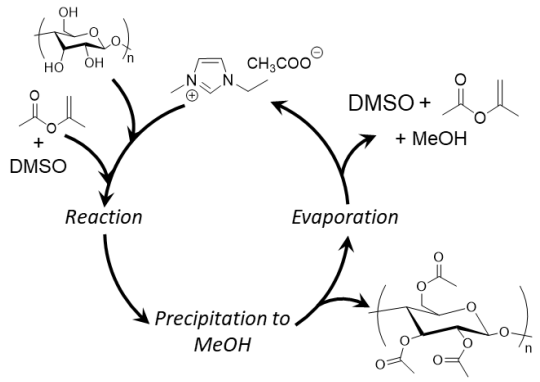


図 4. イオン液体（EmimOAc）を用いたセルロースの修飾反応およびそのサイクル実験

表 1. イオン液体を繰り返し使用した場合のセルロースの置換度とイオン液体の回収量

サイクル数	置換度	イオン液体回収量 / wt%	数平均分子量	分子量分散度
0	2.95	99.2	31,700	3.58
1	2.96	98.1	32,200	4.33
2	2.87	96.2	33,200	3.43
3	2.88	96.8	31,500	3.33
4	2.86	97.7	29,900	5.69

このように、セルロースをイオン液体により化学修飾可能になったことで「セルロース→化学修飾セルロース→リビング重合によるセルロースグラフトポリマー」の反応経路を一貫して行える可能性を見出すことができた。本研究ではその検討を行うまでに至らなかったが、化学修飾セルロースをマクロ開始剤とした有機触媒的 GTP が進むことは確認できたため、新たな研究の領域へ広げられる知見が得られたと考えられる。しかしながら、EmimOAc を用いた GTP やセルロースの修飾反応を検討してもなお、その詳細な触媒機構を明らかにするには至らなかったため、引き続き検討を進め、詳細な触媒機構の解明を行う予定である。

５．主な発表論文等
（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 8 件）

① Hiroki Sakai, Kosuke Kuroda, Shiori Muroyama, Takayuki Tsukegi, Ryohei Kakuchi, Kenji Takada, Ayano Hata, Ryosuke Kojima, Tomoki Ogoshi, Masaaki Ohmichi, Kazuaki Ninomiya, and Kenji Takahashi “Alkylated lignin for compatibilizing agents of carbon fiber reinforced plastics with polypropylene” *Polym. J.* **2017**, *50*, 281-284. doi:10.1038/s41428-017-0009-3

② Kenji Takada, Hongrong Yin, Tomoaki Matsui, Tatsuo Kaneko “Bio-based mesoporous sponges of chitosan conjugated with amino acid-diketopiperazine through oil-in-water emulsions” *J. Polym. Res.* **2017**, *24*, 216. DOI: org/10.1007/s10965-017-1372-7

③ Mohammad Asif Ali, Hiroshi Shimosegawa, Aniruddha Nag, Kenji Takada, Tatsuo Kaneko “Synthesis of thermotropic polybenzoxazole using 3-amino-4-hydroxybenzoic acid” *J. Polym. Res.* **2017**, *24*, 214. DOI: org/10.1007/s10965-017-1362-9

④ Quy Van Nguyen, Shuhei Nomura, Rina Hoshino, Kazuaki Ninomiya, Kenji Takada*, Ryohei Kakuchi*, and Kenji Takahashi “Recyclable and Scalable Organocatalytic Transesterification of Polysaccharides in a Mixed Solvent of 1-Ethyl-3-methylimidazorium Acetate and Dimethyl Sulfoxide” *Polym. J.*, **査読あり**, **2017**, *49*, 783-787. DOI. 10.1038/pj.2017.49

⑤ Kosuke Kuroda, Kai Shimomura, Tatsuo Ishijima, Kenji Takada, Kazuaki Ninomiya, Kenji Takahashi, “ Effective Dissolution of Biomass in Ionic Liquids by Irradiation of Non-Thermal Atmospheric Pressure Plasma”, *Australian Journal of Chemistry*, **2017**, *70*(6), 731-734. DOI: org/10.1071/CH16554

⑥ eri Satria, Kosuke Kuroda, Takatsugu Endo, Kenji Takada, Kazuaki Ninomiya, Kenji Takahashi “Efficient hydrolysis of polysaccharides in bagasse by in situ synthesis of an acidic ionic liquid after pretreatment” *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2017**, 5, 708-713. Impact Factor, 5.267 DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b02055

⑦ Kodai Watanabe, Ryoto Tanaka, Kenji Takada, Myung-Jin Kim, Jae-Suk Lee, Kenji Tajima, Takuya Isono, Toshifumi Satoh 「Intramolecular olefin metathesis as a robust tool to synthesize single-chain nanoparticles in a size-controlled manner」 *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 4782-4792. Impact Factor, 5.687 DOI: 10.1039/C6PY00795C

⑧ Kosuke Kuroda, Kyohei Miyamura, Heri Satria, Kenji Takada, Kazuaki Ninomiya, Kenji Takahashi 「Hydrolysis of cellulose

using an acidic and hydrophobic ionic liquid, and subsequent separation of glucose aqueous solution from the ionic liquid and 5-(hydroxymethyl)furfural」 *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2016**, *4*, 3352-3356. Impact Factor, 5.267 DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b00420

〔学会発表〕（計 8 件）

① Kenji Takada, Toyoji Kakuchi, Tatsuo Kaneko 、 Eco-friendly organocatalytic precise synthesis of polyacrylates、The 3rd Symposium of the Center for Nature-derived Materials (Excellent Core) & The 4th International Symposium for Green-Innovation Polymers (GRIP2017)、**招待講演、2017 年 9 月 26 日、北陸先端科学技術大学院大学 (石川県・能美市)**

② Kenji Takada, Tatsuo Kaneo, Toyoji Kakuchi、Strong Organic Acid-Catalized Precise Synthesis of Acrylated、Satellite Symposium Todai、2017 年 8 月 2 日～3 日、東京大学 (東京都・文京区)

③ **高田健司、星野莉奈、川島尚大、前波拓貴、覚知亮平、大道正明、高橋憲司、溶融性形成に優れたセルロース誘導体の合成と複合樹脂への応用、第 66 回高分子年次大会、2017 年 5 月 29 日～31 日、幕張メッセ(千葉県)**

④ Shuhei Nomura, Makoto Yamaguchi, Ryo Ito, Ryohei Kakuchi, Kenji Takada, Tomoyuki Ikai, Kazuaki Ninommiya, Katsuhiro Maeda, Kenji Takahashi 、 Transesterification reactions of cellulose in a mixture of ionic liquid and dimethyl sulfoxide 、 The 11th SPSJ International Polymer Conference (IPC2016)、2016 年 12 月 13 日～16 日、福岡コンベンションセンター (福岡県・福岡市)

⑤ **野村周平、山口誠、伊藤僚、覚知亮平、高田健司、井改知幸、仁宮一章、前田勝浩、高橋憲司、イオン液体の有機分子触媒能を活用したセルロースのエステル交換反応の最適化、第 7 回イオン液体討論会、2016 年 10 月 24 日～25 日、金沢市文化ホール (石川県・金沢市)**

⑥ Shuhei Nomura, Makoto Yamaguchi, Ryo Ito, Ryohei Kakuchi, Kenji Takada, Tomoyuki Ikai, Kazuaki Ninommiya, Katsuhiro Maeda, Kenji Takahashi 、 Optimization of ionic liquid-catalyzed transesterification reactions of cellulose、6th International IUPAC Conference on Green Chemistry、2016 年 9 月 4 日～8 日、Centro Culturale Candiani、ヴェネツィア(イタリア)

⑦ **野村周平、山口誠、伊藤僚、覚知亮平、高田健司、井改知幸、仁宮一章、前田勝浩、高橋憲司、イオン液体の有機分子触媒能を活用したセルロースのエステル交換反応に及ぼす共溶媒の効果、セルロース学会第 23 回年次大会、2016 年 7 月 13 日～15 日、つくばカピオ (茨城県・つくば市)**

⑧ **高田　健司、覚知　亮平、仁宮　一章、高橋　憲司、溶融成形性に優れたセルロース誘導体の合成と熱物性の評価、セルロース学会第 23 回年次大会、2016 年 7 月 13 日～15 日、つくばカピオ (茨城県・つくば市)**

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

６．研究組織

(1)研究代表者
高田　健司（TAKADA KENJI）
北陸先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・特任助教
研究者番号：10772171

(2)研究分担者

研究者番号：

(3)連携研究者

研究者番号：

(4)研究協力者