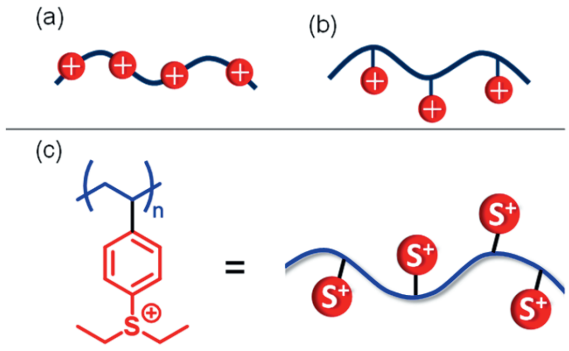
スルホニウム塩含有高分子の合成と応用

東京理科大学 創域理工学部 先端化学科 嘱託助教 今井 智大（いまい ともひろ）

1 機能性高分子

私たちは普段，「新しい材料」と聞くと，まったく新しい物質を想像しがちです．しかし実際の高分子化学では，分子骨格に結合した原子や原子のまとまり（官能基），あるいはそれらの結合様式をわずかに変えるだけでも，材料の機械特性や耐熱性，化学的安定性など様々な特性が大きく変化します．このように，分子構造を精密に設計することで特定の機能をもたせた高分子は，「機能性高分子」と呼ばれています．

機能性高分子は，すでに私たちの身の回りで数多く利用されています．例えば，網目状の高分子骨格に水と親和性の高い官能基を導入した高分子は，大量の水を素早く吸収・保持することができ，おむつや生理用品などに用いられています．このほかにも，電気を流す，優れた耐熱性や強度を示す，特定のものだけを透過する，といった様々な機能をもつ高分子が，私たちの生活や産業を支えています．では，高分子に「電荷をもつ官能基」を導入するとどのような機能が生まれるのでしょうか．正電荷をもつ官能基（カチオン性官能基）を導入した高分子は「カチオン性ポリマー」と呼ばれ，その電荷を利用した様々な機能性高分子が研究されています．水中の微粒子を集めて除去しやすくする凝集剤や，水の浄化などに用いられる陰イオン交換樹脂も，カチオン性ポリマーの一種です．高分子に固定された正電荷を利用して，周囲に存在する陰イオンを取り込み，交換することができます．このように，「正電荷をもつ」という一見単純な特徴から，様々な機能を引き出すことができます．このようなカチオン性ポリマーの性質を左右する重要な要素の一つが，正電荷を担う「カチオン」の分子構造です．本稿では，カチオン部位として，正電荷を帯びた硫黄原子「スルホニウム（S^+）」構造をもつ高分子で，「エネルギー問題」，「薬剤耐性菌問題」の解決に挑む研究についてご紹介します．

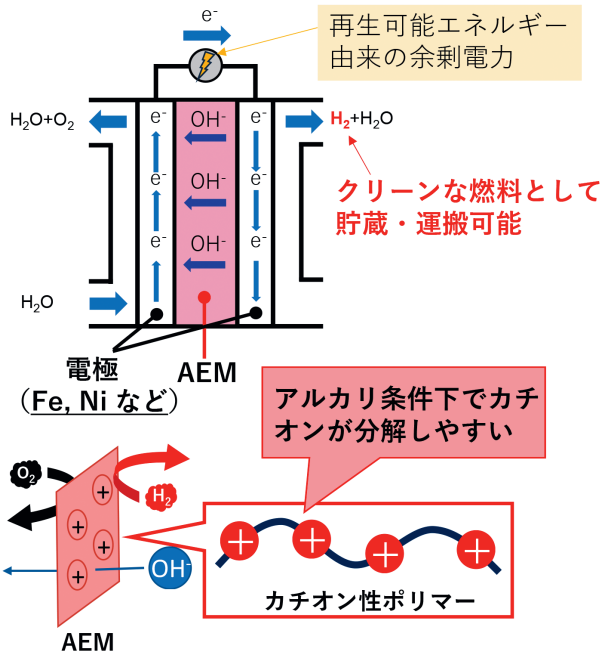


【図 1】 (a)主鎖型および(b)側鎖型カチオン性ポリマーの模式図と(c)スルホニウム含有高分子の一例

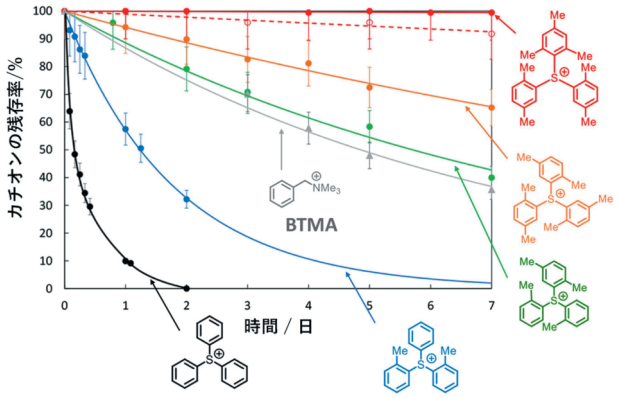
2 安価に水素を製造するための機能性高分子

近年，地球温暖化や環境問題への対策として「カーボンニュートラル」の実現が世界的に求められています．そのなかで，水素が，次世代のエネルギーを支える物質として注目されていることは皆さんも一度は耳にしたことがあるかもしれません．しかし，水素は自然界からそのまま得られるわけではなく，「つくる」必要があります．そこで期待されているのが，再生可能エネルギー由来の電力を利用して，水から水素をつくる「水電解」です．水電解技術の一つに，「アニオン交換膜（AEM）型水電解」があります．AEM 型水電解はアルカリ性環境で作動するため，従来の水電解で電極触媒として用いられる希少で高価な貴金属（プラチナやイリジウムなど）ではなく，極めて安価な金属（鉄やニッケルなど）を利用でき，製造コストが極めて安くなることが期待されています．

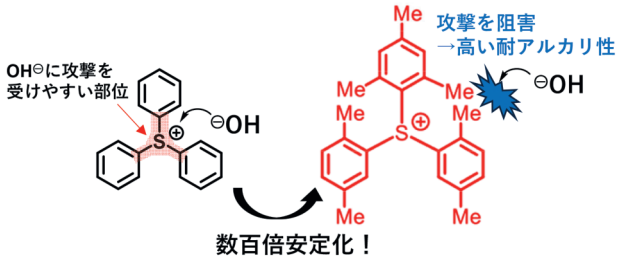
では，安価に水素をつくる装置と機能性高分子に，いったいどのような関係があるのでしょうか．この装置の心臓部ともいえる AEM は，正電荷をもつ官能基を導入したカチオン性ポリマーから構成され，膜中で水酸化物イオン（OH^-）を選択的に透過・輸送することで水電解を進行させています．



【図 2】　アニオン交換膜（AEM）型水電解装置と AEM の模式図



【図 3】　トリアリールスルホニウムの塩基性条件下（実線；1 M, 破線；2 M KOH/CD_3OH 中，80 °C）の残存率



【図 4】　トリアリールスルホニウムの耐アルカリ性

このように安価かつ高効率で水素を製造する AEM 水電解装置ですが，いまだに十分な普及に至っていない理由として，膜中の正電荷をもつ構造が OH^- によって分解され，性能が低下するという課題があります．例えば，AEM 構造中のカチオン部位として最も広く用いられる第四級アンモニウム（N^+）カチオンは塩基性条件下で，S_N2 反応やホフマン脱離という反応により分解されることが一般的に知られています．

そのため，「高耐アルカリ性カチオンの開発」と「それを骨格中に含むポリマーの開発」が渇望されています．

2.1　高耐アルカリ性スルホニウムカチオン

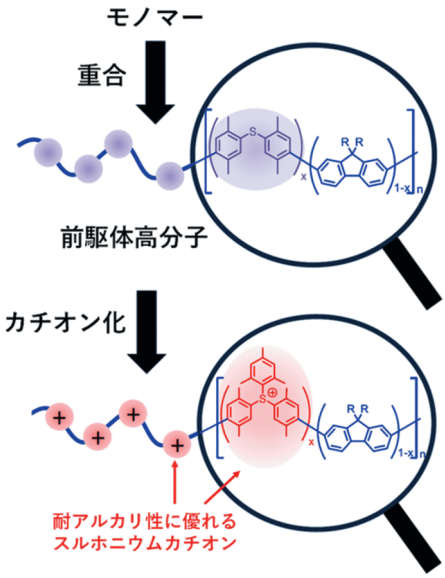
高いアルカリ耐性を示すカチオンの開発を目的に，私たちはスルホニウム（S^+）カチオンに注目しています．特に，前述の反応が起きない全芳香族置換されたトリアリールスルホニウムカチオンに注目しました．しかし，単にトリアリールスルホニウムにすれば安定になるわけではありません．最も単純な構造のトリアリールスルホニウム塩であるトリフェニルスルホニウムカチオン（Ph_3S^+）では塩基性条件下で素早く分解してしまいます【図 3 黒線】．一方で，多くの立体障害を付与したスルホニウムカチオンは同条件でほとんど分解しないことが明らかになりました【図 3 赤線】．このようにカチオン中心原子や周辺の分子骨格（芳香族置換基）が同じであっても，そこに置換基を追加するだけで耐アルカリ性などの分子の性能は劇的に変化します[1),2)]．

これは，トリアリールスルホニウムの弱い部分が，立体障害であるメチル基（–Me=–CH_3）によって「武装」されたことで耐アルカリ性が強化されたと考えるとイメージしやすいと思います．もっとも立体障害が多く導入されているスルホニウムはトリフェニルスルホニウムと比較して数百倍，一般的に用いられるアンモニウムカチオン（BTMA）と比較しても数十倍耐アルカリ性が強化されています【図 4】．

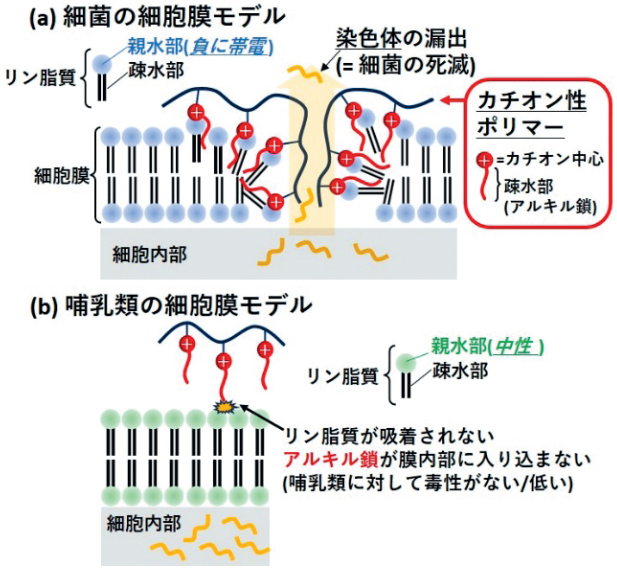
2.2　高分子骨格への導入

低分子で見いだした「壊れにくい構造」を，高分子という実際の材料へと組み込むことで，分子レベルの発見を膜材料へとつなげることができます．私たちは，このような「耐アルカリ性の高いカチオン」を高分子骨格中に導入したカチオン性ポリマーの合成にも成功しています．

これは，①重合によって高分子の骨格中にスルフィド部位（S）をもつ前駆体高分子の合成，②スルフィド部位をスルホニウムに変換する二段階で合成できます【図 5】．耐久性だけでなく，OH^- を多く，素早く輸送する能力（イオン伝導率）を向上させるなどのさらなる分子設計の最適化を行うことで，次世代の高耐



【図 5】 高耐アルカリ性スルホニウムを有する高分子の合成



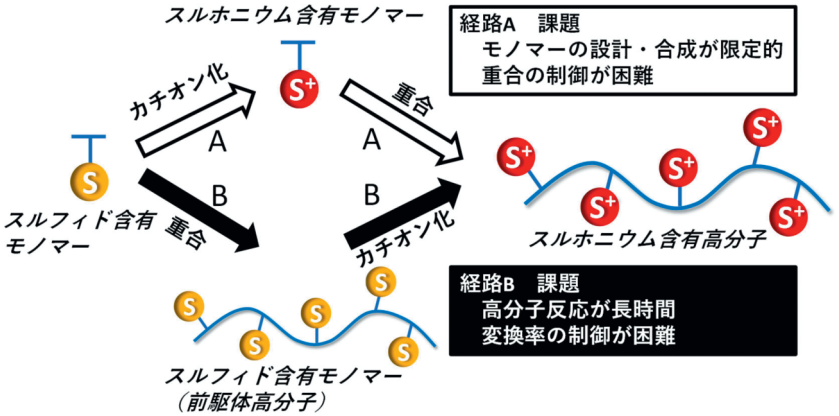
【図 6】 カチオン性ポリマーの(a)細菌細胞膜および(b)哺乳類細胞膜への作用機序

アルカリ性 AEM の構築が期待されています.

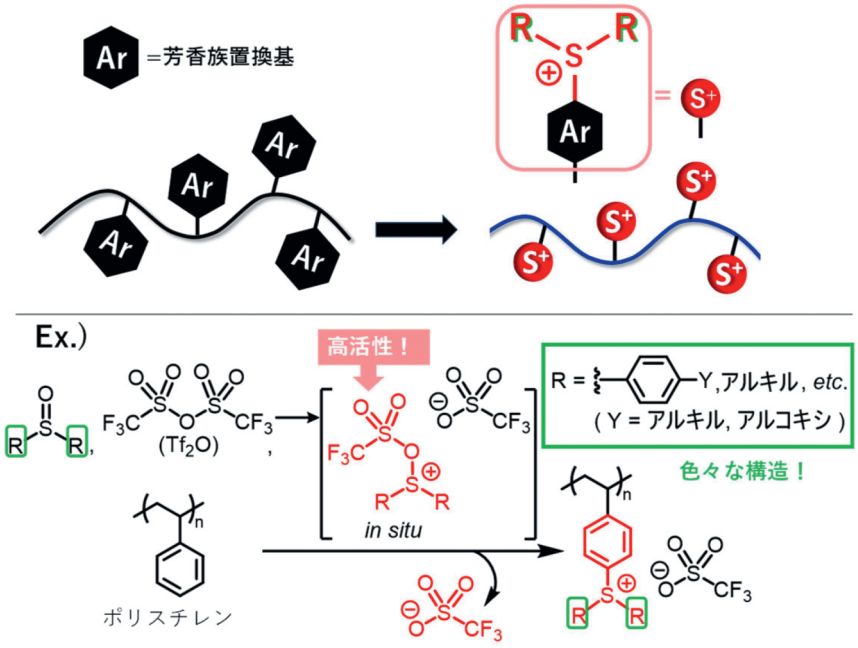
❸ 世界的な脅威「薬剤耐性菌問題」と機能性高分子

抗菌薬，抗生物質，合成抗菌剤，抗微生物剤が効かなくなる，あるいは効きにくくなることを「薬剤耐性(AMR: Antimicrobial Resistance)」といい，AMR 菌の問題は，「サイレントパンデミック」とも呼ばれ，世界的な脅威として認識されつつあります．このまま対策を打たない場合，2050 年には全世界で AMR 関連の死亡者数は毎年 1,000 万人に上るとも言われています[2]．従来の抗菌薬とは異なる作用機序をもつ新たな抗菌材料の開発が求められています．その候補の一つが，抗菌性を示す機能性を付与した高分子です．この機能性高分子の設計としては，正電荷を持つカチオン性官能基と疎水的な構造を持つことが重要です．この機能性高分子の代表的な作用機構の一つとして，アニオン性（−）成分に富み全体として負に帯電した細菌の細胞表層に対して，①カチオン性官能基（+）が静電的に吸着し，②疎水的な置換基（アルキル鎖）が脂質二重層の疎水部に入り込む，いわばスパイクのように働き，膜を「物理的に破壊」することで，細胞膜の構造や機能を損なわせることで抗菌作用を示すと考えられています【図 6】.

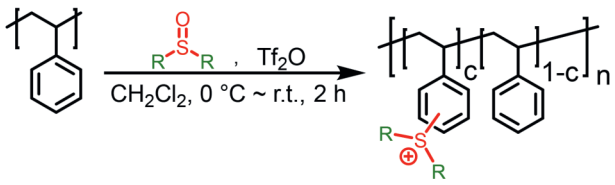
この仕組みは，薬剤耐性が獲得されない，されにくいことが期待されています．その一方で哺乳類細胞への攻撃性（生体毒性）の低さを両立する分子の設計がとても重要です．近年，カチオン中心原子が硫黄，すなわち S^+ である高分子が細菌への高い抗菌性を示す一方で，哺乳類に対しても高い細胞毒性を示すことが報告されました[4]．細菌に対する高い抗菌性と哺乳類細胞に対する低い細胞毒性を両立するには，カチオン中心 S^+ 周辺の置換基 R を最適化していく必要があります．S^+ を持つポリマーの合成は，一般的に，スルフィド部位（S）を持つモノマーから 2 つのルートで合成されます．一つ目は，「S 含有モノマーをから S^+ モノマーを合成し，それをつなぎ合わせる（重合す



【図 7】 スルホニウム含有高分子の従来の合成法



【図 8】 芳香族置換基に対する S^+の直接導入法



R	Et		OX	N		
X			C_2H_5	C_4H_9	C_6H_{13}	
導入率(%)	30	42–100	75	50	30	27–32
収率(%)	42	72–98	96	60	88	87–91

【図 9】 様々なスルホニウム骨格含有高分子の合成

る)」方法【図 7 経路 A】で，二つ目は，「S 含有モノマーから S 含有ポリマーを作り，後から S 部分を S^+ に変える」方法【図 7 経路 B】です．しかし，これらはポリマー中のスルホニウム部分に多彩な構造を導入しづらい，合成が長時間，反応のコントロールが困難という欠点があります．

色々な構造のスルホニウムを簡便に導入する新たな合成方法として，私たちは，非常に反応性の高い S^+ 中間体を用いることで，芳香族置換基を有する高分子の骨格中に後から直接 S^+ 骨格を導入するという手法に注目しました．

この反応に基づき，ポリスチレン骨格に様々なジアリールスルホキシド化合物を作用させると，様々な構造をもつスルホニウムカチオンを，様々な導入率で導入したポリマーを短時間で合成できます．

これは，ポリスチレンのように，我々の身の回りにあふれる汎用高分子を一段階で分子レベルの修飾をすることで，機能性材料に変換できるようになったことを意味していると考えてもいいかもしれません．

4 おわりに

本稿では，正電荷をもつ「スルホニウム」を分子骨格に導入した機能性高分子の合成について紹介しました．同じスルホニウムであっても，その周囲の分子構造を変えることで，アルカリに対する「耐久性」や細菌に対する「抗菌性」など，引き出せる性質は大きく変化します．こうした，社会から求められる材料の機能から逆算して「分子を設計し，機能を引き出す」ことこそ，高分子化学の大きな魅力の一つです．本稿を通して，この研究分野に興味や関心をもっていただければ嬉しいです．

参考文献

1) T. Imai *et al., J. Org. Chem.*, 2025, *90*, 3420
2) T. Imai *et al., ChemSusChem.*, 2025, *18*, e202402366
3) 厚生労働省，薬剤耐性（AMR）対策，https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/0000120172.html
4) C. Fu *et al., ACS Appl. Polym. Mater.*, 2024, *6*, 6966