

令和 5 年 5 月 24 日現在

機関番号：13302

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2022

課題番号：21K14681

研究課題名（和文）天然クマル酸の高分子精密導入による高機能バイオベースポリマーの開発

研究課題名（英文）Synthesis of functional bio-based polymers by precise introduction of cinnamic acids

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・助教

研究者番号：10772171

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,900,000円

研究成果の概要（和文）：天然・バイオ由来であるとされ、ポリマーの機能化に有望なモノマーとしてクマル酸およびその誘導体に着目して、それらの高分子化の検討を行った。ポリアミドの重合系にクマル酸を添加することで、クマル酸誘導体を主鎖構造に有したポリアミドエステルを合成することができた。m-クマル酸を用いて合成されたポリアミドエステルは紫外線に対し凸変形を示し、当該ポリマーは光応答性を有していることを明らかにした。クマル酸を高分子末端に導入する場合は、官能基化率の定量化は達成できていないが末端が官能基化されることを確認している。本研究を通して、クマル酸の光反応性とその高分子構造中における相関性に関する知見が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまでは主鎖型のポリクマル酸（ホモポリマー）で光変形の検討が行われていたが、本研究成果のように共重合でクマル酸が一部導入されたブロックポリマーであっても、同様の変形挙動を示すという事は新たな発見であり、今後クマル酸系ポリマーの光変形挙動と分子形態との関係解明において重要な知見となった。光によって応答・変形する材料は、大掛かりな電源設備を要せずに材料の特性を著しく変化させることができるため、デバイスの小型化や省エネルギー化技術への応用が期待される。当研究で扱うクマル酸は、バイオベースで得られる物質でありこれらの材料化及び実用化は持続可能な開発に資するものである。

研究成果の概要（英文）：Coumaric acids which expected as natural or bio-derived monomers having the functional groups in its molecules were polymerized to develop functional materials. By adding coumaric acid to the polymerization system of polyamide, polyamide-esters having cinnamate units in the main chain structure were synthesized. m-Coumaric acid-based polyamide-esters showed convex deformation in response to ultraviolet light, indicating that the polymer has photoresponsive properties. When coumaric acid was introduced into the polymer chain end, it was confirmed that the polymer is end-functionalized, although quantification of the functionalization efficiency has not been achieved. Through this study, we have gained insight into the photoreactivity of coumaric acids and its correlation in the polymer structure.

研究分野：高分子化学

キーワード：桂皮酸 光応答材料 バイオベースポリマー

1. 研究開始当初の背景

官能基を側鎖および末端に有した高分子は、それ自身の特異的な性質を示すことに加え、化学変換により物性の転換や機能の付与が可能である。これら機能性高分子は制御された構造に基づいてその特性を発揮するため、一般的にリビング重合により精密合成される。しかしながら、リビング重合はその重合条件の過酷さや、立体障害による反応性の観点から、1つの官能基を有したモノマーの利用が一般的であり官能基を有した合成例もまた少ない。一方で植物由来であるクマル酸類は、石油ベースの化学合成では困難な官能基を2つ以上有した構造であり、広義で見ればアクリル酸エステル誘導体である。クマル酸類は構造中に二重結合、カルボキシル基があると同時に芳香環上にそれぞれ水酸基、メトキシ基を有しており、更なる変換でアミンやハロゲンなどのヘテロ原子系の官能基にすることも可能である。このことから上記クマル酸類を鍵材料とした高分子合成系を確立することで、新規なバイオベース高分子材料開発が期待できる。

2. 研究の目的

本研究では、クマル酸誘導体をもちいた高分子合成系を検討し、その構造を精密制御することで新たな機能性材料を創製することを目的としている。本研究は、クマル酸の持つ構造的特徴をフルに活用した材料開発を行う。さらにはその合成方法も金属フリーな方法を用いることで、バイオベースポリマーを合成するだけでなく環境低負荷な合成法としての展開も期待できる。

3. 研究の方法

本研究では、研究代表者らが開発してきたポリマー合成技術を、バイオ由来物質であるクマル酸誘導体に応用し、その構造を精密制御することで新たな機能性材料を創製することを目的としている。具体的には、下記2テーマに関して研究を行った。

① クマル酸誘導体のポリマー化

クマル酸は、構造中にカルボン酸COOHと水酸基OH（重合するにはアセトキシ基OAcとしている）を有するため、ポリエステル化が可能である。これらクマル酸を主鎖に有するポリマーのフィルムは、光（紫外線）に対して変形する挙動を示す。本研究ではこれらクマル酸をポリマー中に精密に導入するために、主鎖に直接クマル酸を組み込む方法A、クマル酸をポリマー末端に導入する方法Bを試みた（図1）。主鎖にクマル酸を組み込む方法Aでは、同じくバイオ由来であるイタコン酸系ポリアミドの合成に混ぜ合わせることで、ポリアミドエステルの合成を検討した。また、重縮合法では、クマル酸の精密導入という観点からは制御困難であるため、クマル酸を有したポリアミドエステルモノマーの合成も別途行った。これにより、クマル酸の主鎖導入量を制御することができる。

クマル酸誘導体をポリマー末端に導入する方法Bでは、代表者らが過去に特許化している技術を用いて、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ジアルキルアクリルアミドの重合に対し、それぞれクマル酸誘導体である、*p*-クマル酸、*m*-クマル酸、3-メトキシ-4-ヒドロキシ桂皮酸（フェルラ酸）、3,4-ジヒドロキシ桂皮酸（カフェ酸）、4-ニトロ桂皮酸を停止剤として用いて検討を行った。また、クマル酸の微生物生産を専門とする研究者ともコンタクトを取り、クマル酸のバイオ供給の共同開発体制の構築を試みた。

② クマル酸によって官能基化されたポリマーによる光応答性材料の開発

上記方法Aにより得た、ポリアミドエステル（クマル酸を有したブロックポリマー）に対して紫外線照射試験を行い、その光応答性を評価した。

上記方法Bにより得られたクマル酸末端ポリマーについては、現段階では合成とその構造解析を行っている段階であり、光応答ポリマーとしての評価は行っていない。しかしながら、これらポリマー末端にクマル酸由来の構造を有していることは確認できていることから、今後の検

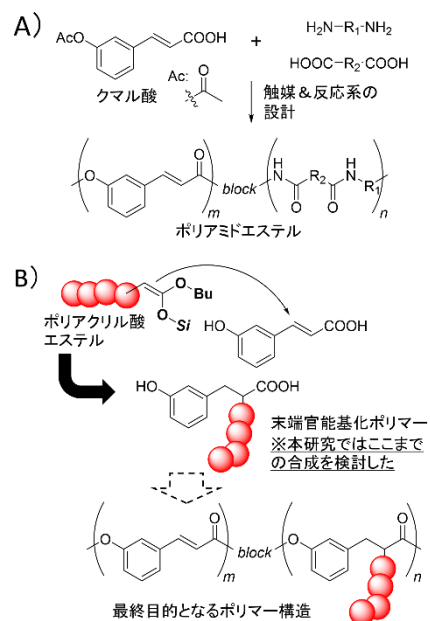


図1 ポリマーへのクマル酸導入の検討
A: ポリアミドとの共重合化 (R1はC6~C10のアルキル鎖、R2はアルキル鎖や二重結合を有したイタコン酸など)
B: ポリマー末端官能基化 (Si=トリイソプロピルシリル基)

討でこれらの光応答挙動の評価を行う予定である。

4. 研究成果

① クマル酸誘導体のポリマー化

方法 A に関して：ポリアミドは通常、アミノ基 NH_2 +カルボン酸 COOH の縮合反応によりアミド結合 -NHCO- を形成することで合成される。クマル酸を用いたポリエステルの場合は、水酸基をアセチル保護したアセトキシ基 OAc +カルボン酸 COOH のエステル交換反応により合成される。これらポリアミドとポリエステルは素反応が異なるため通常では合成が困難であるが、2段階の重合法 (1st step: 高温で攪拌して各原料を十分に反応させる、2nd step: オリゴマー化した反応物を精製し 1st step とは違う触媒を添加して高温条件下&減圧することで反応を促進させる方法) により適切な重合触媒と段階的な重合法を新たに設計することで、ポリアミドエステルの共重合化が可能であることを明らかにした (図 2)。また、ポリアミドエステルモノマーの合成に関しても、高純度のモノマーの合成手法を確立することができた。これらモノマーを重合することで、同様にポリアミドエステルが得られることを確認した。

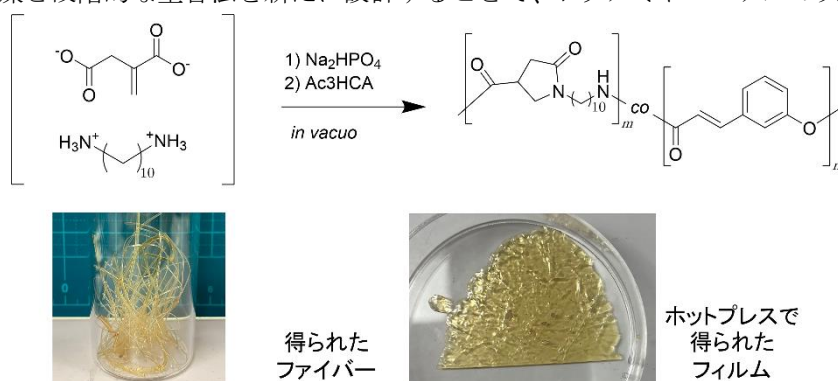


図2 ポリアミドエステルの合成とその成型物

方法 B に関して：クマル酸をビニル重合系のポリマー合成に組み込むことで、クマル酸誘導体により末端官能基化されたポリアクリル酸エステル類が得られたことを確認している。例えば、*p*-クマル酸の水酸基およびカルボン酸をトリイソプロピルシリル基で保護したものをアクリル酸ブチルのアニオン重合に用いると、見かけ上はアクリル酸ブチルの重合のみが進行しているように見えたが、分取精製されたポリマーのスペクトルからは芳香環に由来するピークがわずかに検出された。これは、末端官能基化されたポリマーのスペクトルと酷似しているため、詳細な構造解析のために、マトリックス支援レーザー脱離イオン化飛行時間型質量分析 (MALDI-TOF MS) により詳細な構造解析を行った。結果として、MALDI-TOF MS スペクトルからは、合計 3 種類のピークが検出され、異なる末端のポリアクリル酸ブチルが得られており、定量的な官能基化は達成されていない。また、検出されたピークの m/z も想定の分子量とは異なる数値だったことから、測定条件の最適化が不十分であることが示唆された。

② クマル酸によって官能基化されたポリマーによる光応答性材料の開発

クマル酸を主鎖に有したポリアミドエステルブロックポリマーの成型加工技術を確認し、フィルム化することに成功した。この得られたフィルムに対してキセノンランプによる紫外線 (UV) を照射することで、フィルムが凸変形することを見出した。また、興味深い結果として、クマル酸を部分的に有する当該ポリマーでは二量化反応の速度は遅く、少なくとも光変形後 (照射 30 秒程度) のポリマーは有機溶媒に溶解した (図 3)。従来、クマル酸単独で重合したポリエステルは、UV 照射により、*trans-cis* 異性化が起きると同時に、二重結合同士との [2+2] 環化付加反応も起きてしまい、ポリマーは不溶化してしまう問題があった。本結果は、クマル酸の導入量を制御することで二量化反応を抑える、つまり、UV 反応性を制御できる可能性を強く示唆する結果である。引き続きこれらクマル酸の主鎖導入量による光応答性の評価を行い、これら変形性とクマル酸導入量の関係性の解明を進める。

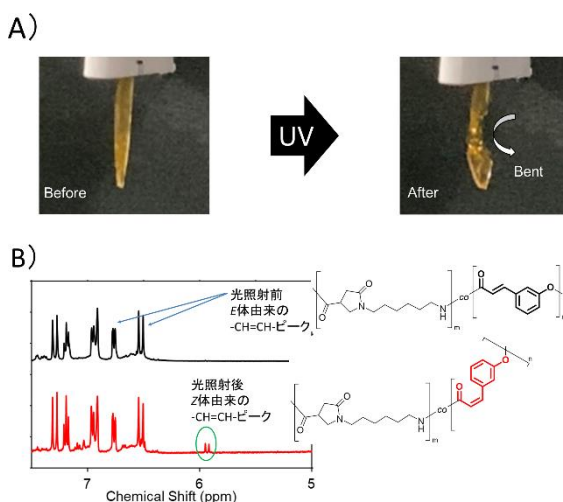


図3 A) ポリアミドエステルのUV変形性
B) *trans(E)*体から*cis(Z)*体への異性化を伴って変形していることを ^1H NMRで確認

上記により、クマル酸がそれぞれの形式でポリマー構造中に導入できる技術が発展したと考
えている。しかしながら、現状は「ポリアミドへの導入」、「ポリアクリル酸エステル末端への導
入」の2種である。今後は、これら対象となるポリマーを拡大し、様々なバイオ由来光変形材料
が合成可能であること、並びにそれら相方のポリマー種を変更したことによる光変形性の変化
などの評価を行いたい。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Funahashi Yasuyoshi, Yoshinaka Yohei, Takada Kenji, Kaneko Tatsuo	4. 巻 -
2. 論文標題 Self-Standing Nanomembranes of Super-Tough Plastics	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.langmuir.1c02193	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する
1. 著者名 Noda Takumi, Iwasaki Takuma, Takada Kenji, Kaneko Tatsuo	4. 巻 54
2. 論文標題 Soluble Biobased Polyimides from Diaminotruxinic Acid with Unique Bending Angles	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 10271 ~ 10278
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.macromol.1c01273	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Takada Kenji, Noda Takumi, Kobayashi Takuya, Harimoto Toyohiro, Singh Maninder, Kaneko Tatsuo	4. 巻 53
2. 論文標題 Synthesis of pH-responsive polyimide hydrogel from bioderived amino acid	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 1223 ~ 1230
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41428-021-00509-8	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Phanthuwongpakdee Jakkapon, Harimoto Toyohiro, Babel Sandhya, Dwivedi Sumant, Takada Kenji, Kaneko Tatsuo	4. 巻 188
2. 論文標題 Flame retardant transparent films of thermostable biopolyimide metal hybrids	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymer Degradation and Stability	6. 最初と最後の頁 109571 ~ 109571
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.polymdegradstab.2021.109571	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Chou Li-Chieh, Takada Kenji, Kaneko Tatsuo, Asakawa Naoki, Kakuchi Ryohei	4. 巻 1
2. 論文標題 Acrolein-free synthesis of polyacrolein derivatives via the chemo-selective reduction of polyacrylates	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 RSC Sustainability	6. 最初と最後の頁 439 ~ 445
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2SU00143H	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計18件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 高田健司、小林拓也、金子達雄
2. 発表標題 pH応答性を有したバイオベースポリイミドハイドロゲルの合成
3. 学会等名 第33回 高分子ゲル研究討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 高田健司、金子達雄
2. 発表標題 天然由来ポリクマル酸フィルムの光変形性の評価
3. 学会等名 第70回高分子学会北陸支部研究発表講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高田健司、金子達雄
2. 発表標題 光膨張：時間分解測定によるポリクマル酸の光変形性の評価
3. 学会等名 第30回ポリマー材料フォーラム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kenji Takada, Tatsuo Kaneko
2. 発表標題 Mechanistic Analysis of Photodeformable Polycinnamates by Time-resolved Measurement
3. 学会等名 The 38th International Conference of Photopolymer Science and Technology (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高田健司、金子達雄
2. 発表標題 紫外線によって変形するバイオベースポリエステルの変形機序の解明
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐藤拓実、野田拓海、高田健司、金子達雄
2. 発表標題 カテコール基を側鎖に有したバイオベースポリアミドの合成
3. 学会等名 第29回 日本ポリイミド・芳香族系高分子会議
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 柿崎 翔、Huaiyu Wang、Maninder Singh、Ali Mohammed Asif、高田 健司、金子 達雄
2. 発表標題 イタコン酸由来バイオベースポリアミドとナイロン11のポリマーコンポジットの合成
3. 学会等名 第70回高分子学会北陸支部研究発表講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐藤拓実、野田拓海、高田健司、金子達雄
2. 発表標題 カテコールを側鎖に有したバイオベースポリアミドの合成
3. 学会等名 日本化学会近畿支部 北陸地区講演
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐藤拓実、野田拓海、高田健司、金子達雄
2. 発表標題 カフェ酸二量体を用いたバイオベースポリアミドの合成
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 柿崎翔、Yin Hongrong、高田健司、金子達雄
2. 発表標題 イタコン酸/桂皮酸からなる光応答性を有したポリアミドエステル合成
3. 学会等名 第30回日本ポリイミド・芳香族系高分子会議
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 玉垣里菜、柿崎翔、Yin Hongrong、高田健司、金子達雄
2. 発表標題 イタコン酸/クマル酸由来の光応答性バイオポリアミドエステル合成
3. 学会等名 第71回高分子学会北陸支部研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 高田健司
2. 発表標題 桂皮酸の光反応性を利用した材料開発
3. 学会等名 令和4年度北陸地区高分子若手研究会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kenji Takada, Tatsuo Kaneko
2. 発表標題 Photoexpansion: Mechanistic Analysis for Photodeformation of Polycinnamates by Time-Resolved Measurements
3. 学会等名 International Congress on Pure & Applied Chemistry Kota Kinabalu (ICPAC KK) 2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 舟橋靖芳、高田健司、金子達雄
2. 発表標題 4-アミノ桂皮酸由来バイオポリアミド共重合体の合成および高力学物性ファイバーと薄膜の作製
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 柿崎翔、高田健司、金子達雄
2. 発表標題 光応答性を有したイタコン酸/桂皮酸からなるポリアミドエステル合成
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 高田健司、金子達雄
2. 発表標題 水溶性ポリイミド水ゲルをベースとしたpH応答水ゲルの合成
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kenji Takada, Tatsuo Kaneko
2. 発表標題 Synthesis of main-chain type polycinnamates for evaluation a photodeformation mechanism by time-resolved measurements
3. 学会等名 The 5th International Union of Materials Research Societies International Conference of Young Researchers on Advanced Materials (IUMRS-ICYRAM 2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 高田健司、金子達雄
2. 発表標題 光膨張するバイオベースポリエステル：時間分解測定による評価
3. 学会等名 第71回高分子年次大会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 ポリアミド系ポリマー	発明者 高田健司、野田拓海、佐藤拓実、金子達雄	権利者 国立大学法人 北陸先端科学技術大学院大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-132518	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 光応答性ポリアミド	発明者 高田健司、柿崎翔、インコウエイ、金子達雄	権利者 国立大学法人 北陸先端科学技術大学院大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2022-129081	出願年 2022年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

研究室HP (北陸先端科学技術大学院大学・金子研究室)
<https://www.jaist.ac.jp/~kaneko/>

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		
タイ	VISTECH		