

平成21年 4月30日現在

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2007～2008

課題番号：19750091

研究課題名（和文） 植物由来フェニルプロパノイド類の水系での精密重合系の開発

研究課題名（英文） Development of Novel Precision Polymerization Systems for Naturally Occurring Phenylpropanoids in Aqueous Media

研究代表者

佐藤 浩太郎 (SATO H KOTARO)

名古屋大学・大学院工学研究科・講師

研究者番号：70377810

研究成果の概要：植物が作り出す有機化合物の中にも高分子を合成するために必要なビニル基を有するものが数多くの存在する。本研究では、植物油中に豊富に存在し、重合性官能基であるβ-メチルスチレン骨格を有するフェニルプロパノイド類の精密カチオン重合を検討した。とくに、フェノール性水酸基を有するもの水系でのリビングカチオン共重合について検討を行い、これまでに例のない交互重合体も得られることを見出した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,500,000	0	2,500,000
2008年度	900,000	270,000	1,170,000
総計	3,400,000	270,000	3,670,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：重合、リビング重合、カチオン重合、ラジカル重合、植物由来モノマー、水系反応、フェニルプロパノイド

## 1. 研究開始当初の背景

高分子合成は、石油化学産業の発展とともに、最も活発に行われてきた研究分野の一つである。高分子の合成反応である重合反応の中でも、開始と生長反応から成り、連鎖移動、停止などの副反応のない付加重合をリビング重合と呼び、生成する高分子の構造と分子量を制御するのに非常に有効な手段である。カチオン重合においても、これまでにいくつかのリビング重合系が見出されてきた。カチオン重合は、ラジカル重合と異なり水やアミン、水酸基などの塩基性、プロトン性の物質が副反応を起こすため、リビング重合系にお

いても、高度に精製した反応系が必要とされてきた。

申請者らは、これまでに、カチオン重合の反応系を設計し選択的な反応を見出すことで、不可能であると言われてきた水媒体中でのカチオン重合およびその制御の手法を見出した。この反応では、水に対して安定なルイス酸(BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>触媒)および水に含まれる成分であるヒドロキシルイオンを対アニオンとして用いることがリビング重合達成の鍵となることがわかった。さらに、この重合法を用いるとビニルフェノールなどの水酸基含有モノマーについても直接リビング重合

可能であることを明らかにした。

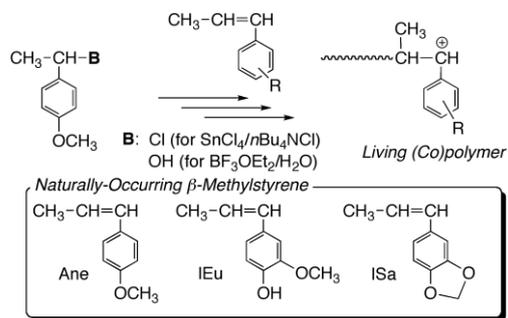
一方で、近年、循環型社会の形成や地球温暖化防止などに向けて、カーボンニュートラル、カーボンリデュースの観点から、天然の植物由来の再生可能資源の有効利用が重要視されている。天然に豊富に存在する有機化合物を高分子合成の原料であるモノマーとして用いることで、環境適応型の新規高分子材料の創出が期待できるだけでなく、精密重合系を開発することで従来の石油由来の高分子を凌ぐ新規機能性高分子の開発に繋がると考えられる。

## 2. 研究の目的

植物油中に存在するフェニルプロパノイド類の中には、重合性官能基であるβ-メチルスチレン骨格を有するものが多く存在する。β-メチルスチレン骨格を有する *trans*-アネトール (Ane)、イソオイゲノール (IEu)、イソサフロール (ISa) などのフェニルプロパノイド類は、香料や香辛料として用いられている豊富で安価な再生可能資源である。本研究では、これらのフェニルプロパノイド類の重合の制御について、水系での重合系をはじめとした種々のリビングカチオン重合の開始剤系を用いて検討し、新規バイオベースポリマーの創出を目的とした。

## 3. 研究の方法

フェニルプロパノイド類の中でも、反応官能基を持たない Ane および ISa については、従来よく知られている四塩化スズ (SnCl<sub>4</sub>) を用いた重合系を用いて、無水有機溶媒中で単独リビング重合性および石油由来モノマーとのリビング共重合性を評価した。また、得られるポリマーについて熱物性を評価した。さらに、これらのモノマーに加えて、フェノール性水酸基を有する IEu について、水系でのリビングカチオン重合および共重合について、BF<sub>3</sub>OEt<sub>2</sub> 開始剤系を用いて検討した。



式 1. フェニルプロパノイドの精密カチオン重合

## 4. 研究成果

### (1) 無水有機溶媒中でのリビング重合

R-Cl/SnCl<sub>4</sub>/nBu<sub>4</sub>NCl からなる開始剤系を用い、塩化メチレン中、水酸基を持たない Ane および ISa のリビング重合を検討した。

反応条件を適切に選択することで、Ane の重合は進行し、生成ポリマーの数平均分子量が開始剤 1 分子からポリマー 1 分子が生成すると仮定した計算値に一致し、分子量分布の比較的狭い、リビングポリマーが得られることを見出した (図 1 A)。また、同様の開始剤系を用いて *p*-メトキシスチレン (pMOS) とのブロック共重合体が合成できることが分かった (図 1 B)。一方、嵩高い置換基を有する ISa の重合においては、同様の条件下でオリゴマーのみ与えたが、pMOS との共重合においてはリビングランダム共重合が進行した。このことから成長末端とモノマーの嵩高さが重合制御に重要であることがわかった。さらに、このように Ane や ISa より得られたポリマーは、β-メチル基の効果によりガラス転移温度 ( $T_g$ ) が高く、植物由来モノマーから高耐熱性を有するポリスチレン誘導体が得られることがわかった (図 2)。

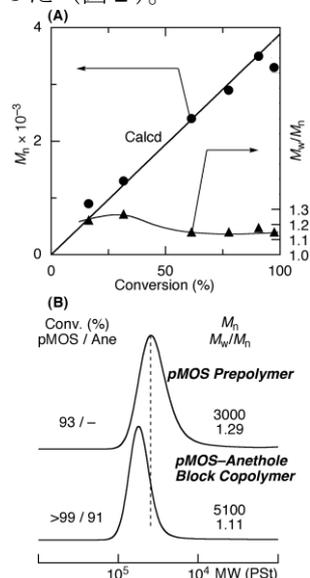


図 1.  $M_n$  and  $M_w/M_n$  curves of poly(Ane) obtained with Ane-Cl/SnCl<sub>4</sub>/nBu<sub>4</sub>NCl in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at -40 °C; [Ane-Cl]<sub>0</sub> = 20 mM, [SnCl<sub>4</sub>]<sub>0</sub> = 40 mM, [nBu<sub>4</sub>NCl]<sub>0</sub> = 60 mM (A) and SEC curves of pMOS-Ane block copolymers.

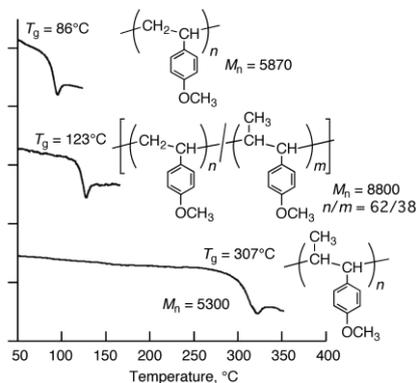
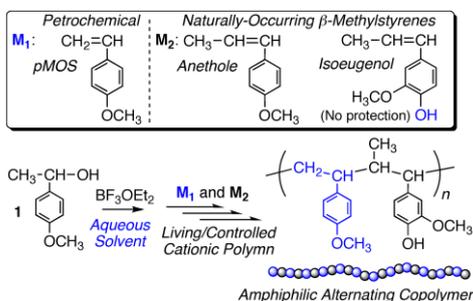


図 2. Differential scanning calorimetry analysis of poly(*trans*-anethole), its copolymer with pMOS prepared by the R-Cl/SnCl<sub>4</sub>/nBu<sub>4</sub>NCl or R-OH/BF<sub>3</sub>OEt<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O system.

(2) フェノール性水酸基を有する植物由来スチレン誘導体の水系での精密カチオン重合

フェノール性水酸基を有するポリマーは、フォトレジストなどの感光性材料や熱硬化性樹脂原料として有用なポリマーである。我々はこれまでに、カチオン重合の反応系を設計し、 $\text{BF}_3\text{OEt}_2$  の選択的な炭素—酸素結合活性化反応を見出すことで、不可能であると言われてきた水媒体中でのカチオン重合およびその制御の手法を見出した。<sup>5</sup>この重合系を用いるとフェノール性水酸基を有するヒドロキシスチレンを保護基を用いることなく直接リビングカチオン重合することが可能である。<sup>6</sup>ここでは、水酸基含有のコニフェリル基を有する IEu の  $\mu$ -メトキシスチレン (pMOS) との共重合を、水系でのアルコール/ $\text{BF}_3\text{OEt}_2$  開始剤系を用いて検討した(式2)。とくに、このようなポリマーは構造の明確なリグニン類縁体としても有用性があると考えられる。



式2. フェニルプロパノイド類の水系での制御カチオン重合

多量の水存在下 ( $[\text{M}]_0 = [\text{H}_2\text{O}]_0$ )、アルコールを開始剤とし、アセトニトリル/塩化メチレン (8/2) 中、 $\text{BF}_3\text{OEt}_2$  を用いて、アネトールおよびイソオイゲノールの水系でのカチオン重合を検討した。いずれのモノマーも単独重合は進行しなかったが、同様の条件下、pMOS との共重合を行うと、いずれも共重合は進行し、pMOS が完全に消費されると反応は停止した。このとき生成ポリマーの数平均分子量は、計算値に近く、比較的狭い分子量分布を保ったまま重合の進行とともに増加した。以上のことから、アネトールおよびイソオイゲノールは嵩高い  $\beta$  置換基の影響によって単独重合はしないが、水系での pMOS とのリビング共重合は進行し、分子量や分子量分布の制御された共重合体が得られることがわかった (図3)。

さらに、種々のモノマー仕込み比において共重合を行い、モノマー反応性比を求めたところ、pMOS とイソオイゲノールの共重合は交互的に進行し ( $r_1 = 0.15 \sim 0.40$ ,  $r_2 < 0.01$ )、カチオン重合においてはこれまでに例のない交互重合体が得られる系であることがわかった (図4)。

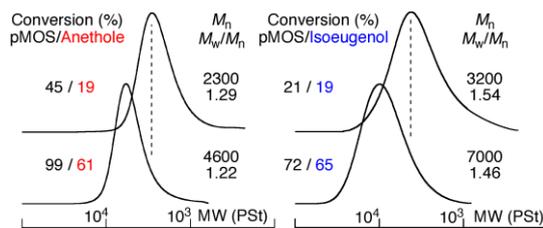


図3. SEC curves of pMOS and  $\beta$ -methylstyrene copolymers obtained with  $1/\text{BF}_3\text{OEt}_2$  in the presence of water in  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (8/2):  $[\text{pMOS}]_0 = [\beta\text{-methylstyrene}]_0$ .

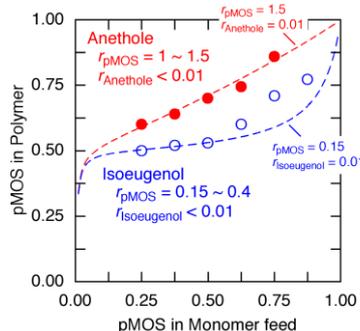


図4. Copolymer composition curves of pMOS with  $\beta$ -methylstyrene.

(3) 植物由来フェニルプロパノイドの精密制御ラジカル (共) 重合

豊富な再生可能資源のアニス油の主成分である Ane は、 $\beta$ -メチルスチレン骨格を有する化合物であるために、ラジカル単独重合性も低い。我々は、Ane と汎用ビニルモノマーとのラジカル共重合についても、種々の溶媒中で行うことで共重合の制御を検討した。さらに、RAFT 重合と組み合わせたリビング重合により、組成とともに分子量の制御についてもある程度可能であることを見出しつつある。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① 佐藤浩太郎, 上垣外正己, 齊藤翔一, "A Linear Lignin Analogue: Phenolic Alternating Copolymers from Naturally-Occurring  $\beta$ -Methylstyrene via Aqueous Controlled Cationic Copolymerization," *Journal of the American Chemical Society* **129**, 9586-9587 (2007). (査読有)

[学会発表] (計 15 件)

- ① 佐藤浩太郎「植物由来テルペンの精密重合によるバイオベースシクロオレフィンポリマー」、技術情報セミナー、2009年3月30-31日、東京都
- ② 佐藤浩太郎「制御カチオン重合を用いた新規バイオベースプラスチックの探索」、第38回関西バイオポリマー研究会、2009年3月6日、京都工芸繊維大学

- ③ Kotaro Satoh, Masami Kamigaito "Controlled/Living Cationic Polymerization for Well-Defined Bio-Based Vinyl Polymers", The IUMRS International Conference in Asia 2008, December 9-13, 2008, Nagoya, Japan.
- ④ 佐藤浩太郎「新規精密重合系の開発と再生可能資源の重合への展開」 関東高分子若手研究会 2008 ミニシンポジウム、2008年9月26-27日、奈良県
- ⑤ 佐藤浩太郎、杉山紘子、齊藤翔一、上垣外正己「制御カチオン重合を用いたバイオベースプラスチックの探索」、第57回高分子学会討論会、2008年9月24-26日、大阪市立大学
- ⑥ 齊藤翔一、佐藤浩太郎、上垣外正己「電子供与性基を有する植物由来β-メチルスチレン誘導体のリビングカチオン重合」、第57回高分子学会討論会、2008年9月24-26日、大阪市立大学
- ⑦ 齊藤翔一、佐藤浩太郎、上垣外正己「植物由来β-メチルスチレン誘導体のリビングカチオン重合」、第57回高分子学会年次大会、2008年5月28-30日、パシフィコ横浜
- ⑧ K. Satoh and M. Kamigaito, "Controlled/Living Cationic Polymerization of Naturally-Occurring Monomers," NU-UM Joint Symposium on Supramacromolecular Material Science and Engineering in the 21st Century, March 10-11, 2008, Nagoya, Japan
- ⑨ K. Satoh and M. Kamigaito, "Controlled/Living Cationic Polymerization of Naturally-Occurring Monomer for Bio-Based Cycloolefin Polymer," 18th Symposium of MRS-Japan, December 7-9, 2007, Nihon University, Tokyo, Japan.
- ⑩ K. Satoh, H. Sugiyama, S. Saitoh and M. Kamigaito, "Controlled/Living Cationic Polymerization of Naturally-Occurring Monomers," The 10th Pacific Polymer Conference (PPC 10), December 5-7, 2007, Kobe.
- ⑪ 佐藤浩太郎「植物由来テルペンの精密重合によるバイオベースシクロオレフィンポリマー」、分子ナノテクノロジー第22回研究会、2007年10月25日、住友ベークライト神戸基礎研究所
- ⑫ 齊藤翔一、佐藤浩太郎、上垣外正己「水酸基含有植物由来β-メチルスチレン誘導体の水系でのリビングカチオン共重合」、第56回高分子学会討論会、2007年9月19-21日、名古屋工業大学
- ⑬ K. Satoh, M. Kamigaito "High Performance Polymers from Naturally-Occurring

Renewable Resource via Controlled/Living Cationic Polymerization," The IUPAC International Symposium on Ionic Polymerization (IP'07), September 2-7, 2007, Bad Staffelstein, Germany.

- ⑭ 佐藤浩太郎「制御カチオン重合を用いたバイオベースシクロオレフィンポリマーの開発」、07-1 エコマテリアル研究会、2007年07月13日、東京工業大学百年記念館
- ⑮ 齊藤翔一、佐藤浩太郎、上垣外正己「植物由来β-メチルスチレン誘導体の水系でのリビングカチオン重合」、第56回高分子学会年次大会、2007年5月29-31日、京都国際会議場

〔図書〕(計 1件)

佐藤浩太郎、上垣外正己、"植物由来テルペンの精密重合によるバイオベースシクロオレフィンポリマー、" 植物由来プラスチックの高機能化とリサイクル技術;サイエンス&テクノロジー、2007、pp. 292-301.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1件)

名称: 共重合体、その製造方法及び共重合触媒

発明者: 上垣外正己、佐藤浩太郎、齊藤翔一  
権利者: 同上 (名古屋大学)

種類: 特許

番号: 特願 2007-031218

出願年月日: 平成 19 年 5 月 8 日

国内外の別: 国内

〔その他〕

〔一般誌掲載〕

佐藤浩太郎、"植物から高機能プラスチックをつくる、" *Newton*, (11), 4 (2008).

〔ホームページ〕

[http://www.sekisui.co.jp/csr/contribution/bio\\_mimetics/1190825\\_1621.html](http://www.sekisui.co.jp/csr/contribution/bio_mimetics/1190825_1621.html)  
にて紹介された。

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

佐藤 浩太郎 (SATOH KOTARO)

名古屋大学・大学院工学研究科・講師

研究者番号: 70377810