

報告番号	甲 第 13584 号
------	-------------

## 主論文の要旨

**論文題目** Precision Polymerization and Macromolecular Design of Novel *exo*-Methylene Conjugated Dienes Based on Terpenoids  
(テルペノイドを基軸とした新規 *exo*-メチレン脂環式共役ジエンの精密重合および高分子設計)

**氏名** 西田 竹徳

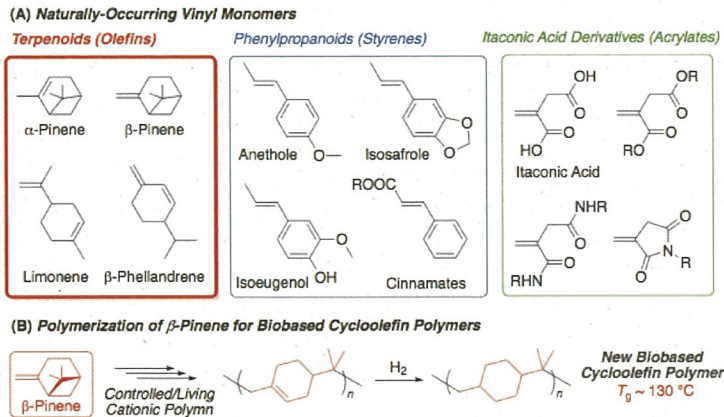
## 論文内容の要旨

### 緒言

近年、石油資源の枯渇や環境問題を背景に、再生可能資源である植物由来化合物の有効利用が重要視され、高分子の分野においては種々のバイオベースポリマーが開発されている。これまでに私の所属する研究室においても、天然の植物から抽出される様々なビニル化合物が石油由来ビニルモノマーと同様にいくつかの種類に分類可能であること

に着目し、精密重合の知見を活かした様々な重合系を適用することで、従来にはない植物由来特有の骨格をもつ新規バイオベースポリマーを開発してきた (スキーム 1A) <sup>1)</sup>。

脂環式テルペノイドは環状骨格を持つ植物由来ビニル化合物であるため、高耐熱性ポリマーの原料として有用であると考えられる。マツ科の植物から豊富に採取されるβ-ピネンは、反応性の高い *exo*-メチレン基を有する脂環式オレフィンである。所属研究室では、β-ピネンのリビングカチオン重合により高分子量のポリマーを得ることに成功す



**Scheme 1.** Naturally-Occurring Vinyl Monomers and Polymerization of β-Pinene for Biobased Cycloolefin Polymer

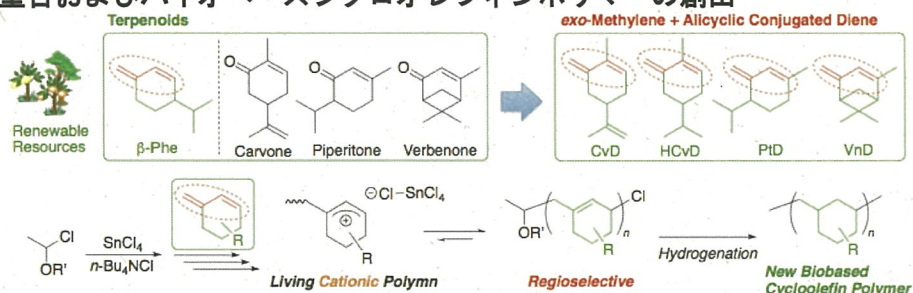
るとともに、生成ポリマーを水素添加することで、優れた耐熱性や透明性をもつバイオベースシクロオレフィンポリマーとなることを報告している（スキーム 1B）<sup>2)</sup>。

テルペノイドには共役ジエン骨格を有する化合物も豊富に存在する。直鎖型の共役ジエンであるβ-ミルセンは、同様に直鎖型共役ジエンであるブタジエンやイソプレンのように様々な活性種により重合可能であり、生成ポリマーは柔らかいゴム状の性質を示す<sup>3)</sup>。一方、アンジェリカから抽出されるβ-フェランドレン（β-Phe）は、6員環の *exo*-メチレン型共役ジエン骨格を持つ脂環式テルペノイドである。最近、我々の研究室では、β-Phe が *exo*-メチレン基に加え共役ジエン骨格を有するため、β-ピネンよりも高いカチオン重合性を示し、同様のシクロオレフィンポリマーとなることを明らかにしている<sup>4)</sup>。このような高反応性の *exo*-メチレン型脂環式共役ジエン骨格を軸とすれば、置換基により様々な反応性や物性を示すモノマー設計が可能であると考えられる。

本研究では、テルペノイドとして天然に豊富に存在する種々の環状α,β-不飽和カルボニル化合物の Wittig 反応により、一連の新規 *exo*-メチレン型脂環式共役ジエンへと誘導し、重合することで、天然由来特有の骨格に基づく新規バイオベースシクロオレフィンポリマーの開発を目的とした。さらに、これらのモデル化合物を合成し、置換基がモノマーの反応性や生成ポリマーの物性に与える影響を明らかにすることで、テルペノイドを基軸とする *exo*-メチレン型脂環式共役ジエンの精密重合と高分子設計の確立をめざした。

本論文は、三編四章より構成される。第一編ではテルペノイド由来の種々の *exo*-メチレン型脂環式共役ジエンのリビングカチオン重合を、第二編ではそのラジカル重合を検討した。第三編では、モデル化合物を合成し、*exo*-メチレン型共役ジエンのカチオンおよびラジカル重合における反応性や、生成ポリマーの物性評価を行った。

## 第一編：テルペノイド由来 *exo*-メチレン型脂環式共役ジエンの位置選択性リビングカチオン重合およびバイオベースシクロオレフィンポリマーの創出



Scheme 2. Synthesis and Regioselective Living Cationic Polymerization of a Series of Terpenoid-Derived *exo*-Methylene Conjugated Dienes

### 第一章 カルボン由来 *exo*-メチレン型共役ジエンの位置選択性および立体特異性リビングカチオン重合

第一章では、スペアミントやキャラウェイの精油に豊富に含まれる環状α,β-不飽和カルボニル化合物の carvone から誘導される *exo*-メチレン型脂環式共役ジエン、CvD および HCvD のリビングカチオン重合を検討した（スキーム 2）。

まず、(-)-carvone の Wittig 反応により、側鎖に非共役オレフィンをもつ (-)-CvD が比較的高収率で合成できた。また、(-)-carvone の側鎖オレフィンを選択的に水素添加したのちに Wittig 反応を行うことで、側鎖オレフィンを持たない (-)-HCvD も合成可能であった。同様に、光学異性体の (+)-HCvD、および、(+)-体と (-)-体を等量混合した (±)-HCvD も得た。



得られたモノマーのカチオン重合を、石油由来ビニルエーテルのリビングカチオン重合に有効な R-Cl/SnCl<sub>4</sub>/nBu<sub>4</sub>NCl に基づく開始剤系を用いて行った (図 1)。(-)-CvD では、重合初期に反応性の高い共役ジエン部位の選択的なリビング重合が進行したが、重合後期にはポリマーの側鎖オレフィンの反応によりポリマー鎖同士が架橋することがわかった。一方、側鎖オレフィンを持たない(-)、および(+)-HCvD は 10 秒で重合が完結するものの、ゲルとは異なる有機溶媒に不溶なポリマーが得られた。しかし、ラセミ体である(±)-HCvD の重合では可溶性ポリマーが得られ、生成ポリマーの SEC 曲線は狭い分子量分布を保ったまま重合の進行とともに高分子量側へとシフトした。これら生成ポリマーの NMR 解析より、主鎖のオレフィンプロトンが観測されなかったこと、および、開始基に由来するピークが観測されたことから、1,4-選択的なリビングカチオン重合が進行していることがわかった。さらに、キラルな HCvD からは側鎖のイソプロピル基の影響により高立体規則性のポリマーが得られ、X 線解析によりラメラ構造を形成していることが確認された。

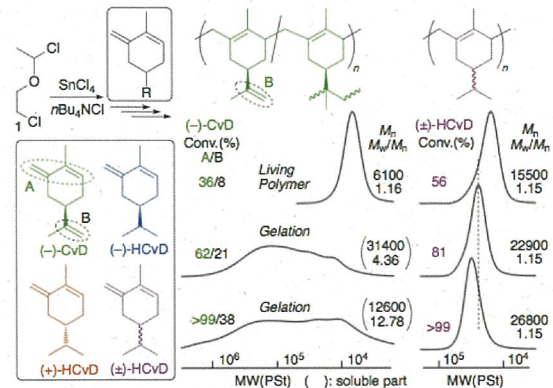


Figure 1. Living cationic polymerization of carvone-derived *exo*-methylene conjugated dienes: [M]<sub>0</sub>/[I]<sub>0</sub>/[SnCl<sub>4</sub>]<sub>0</sub>/[nBu<sub>4</sub>NCl]<sub>0</sub> = 100/1.0/5.0/4.0 mM in toluene/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1/1) at -78 °C.

## 第二章 種々のテルペノイド由来 *exo*-メチレン型共役ジエンの位置選択性リビングカチオン重合およびビニルエーテルとの共重合

第二章では、ユーカリの精油に含まれる piperitone、および、バーベナの精油に含まれる vervenone より、*exo*-メチレン型共役ジエン PtD および VnD をそれぞれ合成し、6 員環上に様々な置換基を持つモノマーのリビングカチオン重合を行うとともに、生成ポリマーの熱物性を評価した。さらに、石油由来ビニルエーテルとの共重合を行った (スキーム 2)。

PtD および VnD のカチオン重合を、R-Cl/SnCl<sub>4</sub>/nBu<sub>4</sub>NCl に基づく開始剤系を用いて行った。いずれのモノマーも重合は瞬時に完結し、HCvD やβ-Phe よりも速く重合が進行したことから、置換基がモノマーの反応性に影響を与えることがわかった。

また、PtD と VnD の重合を、モノマーと開始剤の仕込み比を変えて行ったところ、生成ポリマーの数平均分子量 (M<sub>n</sub>) は比較的狭い分子量分布を保ったまま仕込み比に比例して直線的に増加したことから、分子量制御が可能であることがわかった (図 2)。さらに、生成ポリマーの NMR 解析より、1,4-選択的なリビングカチオン重合が進行したことが示された。

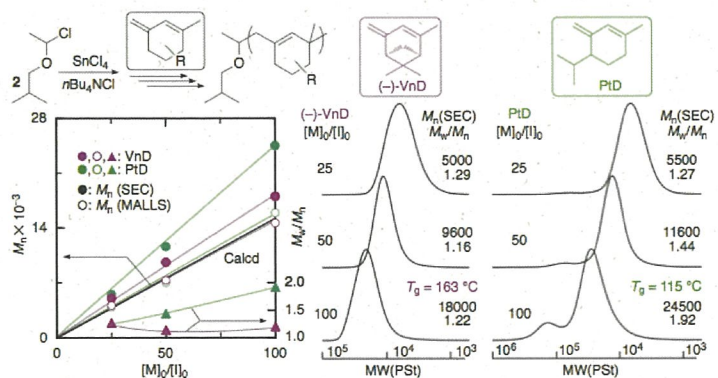
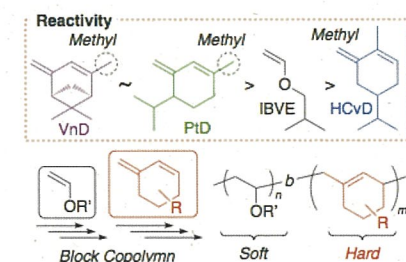


Figure 2. Living cationic polymerization of (-)-VnD and PtD: [M]<sub>0</sub>/[I]<sub>0</sub>/[SnCl<sub>4</sub>]<sub>0</sub>/[nBu<sub>4</sub>NCl]<sub>0</sub> = 100/1.0-4.0/5.0/4.0 mM in toluene/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1/1) at -78 °C.

得られた種々の置換基を有する脂環式ポリマーの熱物性を DSC により評価した。い

いずれも従来の poly( $\beta$ -ピネン)や poly( $\beta$ -Phe)よりも高いガラス転移温度 ( $T_g$ ) を示し、とくに、poly(VnD)は縮環骨格に起因した非常に高い耐熱性を示した ( $T_g \sim 160 \text{ }^\circ\text{C}$ )。poly(HCvD)と poly(PtD)は水素添加可能であり、耐熱性が向上した ( $T_g \sim 120 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{d5} > 340 \text{ }^\circ\text{C}$ )。

さらに、テルペノイド由来 *exo*-メチレン型共役ジエンと石油由来ビニルエーテルとのカチオン共重合を検討した (スキーム 3)。とくに、4位にメチル基を有する VnD や PtD は、イソブチルビニルエーテル (IBVE) よりも速く消費され、*exo*-メチレン型脂環式共役ジエンが高いカチオン重合性を示すことがわかった。また、ブロック共重合も可能であり、生成ポリマーは脂環式骨格に基づくハードなセグメントとビニルエーテルに基づくソフトなセグメントからなる機能性高分子材料として有用であることが示唆された。



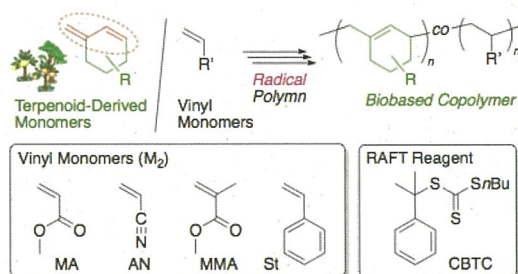
Scheme 3. Cationic Random and Block Copolymerization with Vinyl Ethers

## 第二編：テルペノイド由来 *exo*-メチレン型脂環式共役ジエンのラジカル重合

### 第三章 テルペノイド由来 *exo*-メチレン型共役ジエンのラジカル重合によるバイオベースポリマーの開発

第三章では、これまでに得られた種々のテルペノイド由来 *exo*-メチレン型共役ジエンについて、工業的にも広く用いられているラジカル重合を検討し、その反応性および生成ポリマーの熱物性の評価を行った (スキーム 4)。

一連のテルペノイド由来 *exo*-メチレン型共役ジエン (VnD、PtD、HCvD、 $\beta$ -Phe) のラジカル単独重合を行った。VnD の重合はまったく進行しなかったが、他のモノマーについては、重合は非常に遅いものの、比較的高分子量のポリマーが得られることがわかった ( $M_n > 10000$ )。



Scheme 4. Radical (Co)polymerization of Terpenoid-Derived *exo*-Methylene Conjugated Dienes

次に、種々の石油由来汎用ビニルモノマーとのラジカル共重合を検討した。アクリル酸メチル (MA)、アクリロニトリル (AN)、メタクリル酸メチル (MMA)、スチレン (St) との共重合はいずれもスムーズに進行した。とくに、AN、MMA、St との共重合により得られた共重合体は、それぞれ対応する汎用ポリマーと同程度の熱物性を示したことから ( $T_g \sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$ )、熱物性を損なうことなく植物由来脂環式ユニットが導入されたバイオベースコポリマーが得られることがわかった。さらに、*exo*-メチレン型共役ジエンのモノマー反応性比の値は、AN との場合 0 に近く、St との場合では 0.5-1.0 であったことから、これら共役ジエンは電子供与性モノマーとみなせることがわかった。

また、HCvD と汎用ビニルモノマーの共重合制御を、トリチオカーボネート型の RAFT 試薬 (CBTC) を用いて検討した。生成ポリマーの分子量は比較的狭い分子量分布を保ったまま重合率に比例して直線的に増加したことから、*exo*-メチレン型共役ジエンと汎用ビニルモノマーの共重合において分子量制御可能であることがわかった。

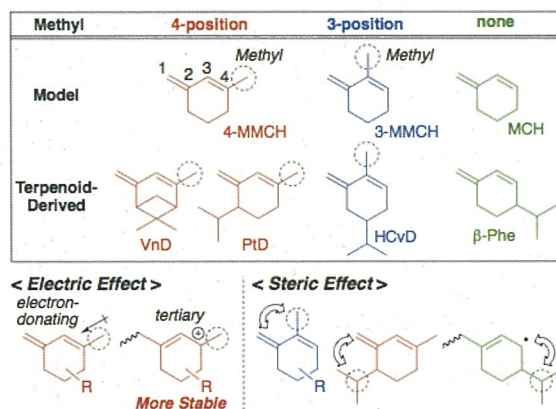
### 第三編：置換基に基づく *exo*-メチレン型脂環式共役ジエンの反応性評価および高分子設計



#### 第四章 モデルおよびテルペノイド由来 *exo*-メチレン型共役ジエンの体系的な反応性評価および高分子設計

第四章では、*exo*-メチレン型共役ジエンの6員環上の置換基に着目し、置換基が重合性や生成ポリマーの熱物性に与える影響を評価することで、*exo*-メチレン型共役ジエンを基本骨格とする高分子設計の確立をめざした(スキーム5)。これまでも *exo*-メチレン型共役ジエンに関する報告はいくつかあるが体系的な知見はない<sup>5-7)</sup>。

*exo*-メチレン型共役ジエン上の異なる位置にメチル基のみを有する単純なモデルモノマーについて、汎用ビニルモノマーとカチオンおよびラジカル共重合を行い、テルペノイド由来モノマーと比較することで、*exo*-メチレン型共役ジエン骨格に起因する反応性と、植物由来特有の複雑な構造に基づく反応性を評価した。まず、IBVE とのカチオン共重合により、モデルおよびテルペノイド由来モノマーともに、4位にメチル基をもつモノマーが最も高い反応性を示すことがわかった。これは、4位のメチル基の電子供与性に起因すると考えられる。また、3位にメチル基があると立体障害となるため、反応性が低下することが示唆された。ラジカル共重合性については、MA または St との共重合より、コモノマーから *exo*-メチレン型共役ジエンへの反応性は、ブタジエンなど一般的な共役ジエンと類似していることがわかった。さらに、共役ジエン上のメチル基、および、6員環上のイソプロピル基が、立体障害の観点から単独連鎖の形成に影響を与えることが明らかとなった。



Scheme 5. Systematic Evaluation on Reactivity of a Series of *exo*-Methylene Conjugated Dienes in Cationic and Radical Polymerization

以上、本論文では、種々のテルペノイド由来 *exo*-メチレン型脂環式共役ジエンが高いカチオン重合性、および、ラジカル共重合性を示し、いずれもリビング重合が可能であるとともに、剛直な脂環式骨格を有する高耐熱性のバイオベースポリマーとなることを明らかにした。さらに、ビニルモノマーにおける *exo*-メチレン型共役ジエンの反応性、および、置換基が及ぼす影響についても明らかにした。今後、*exo*-メチレン型共役ジエンの反応性、および、脂環式骨格に起因する物性に基づいた高分子設計により、新しい機能性材料の創出につながると期待される。

#### References

- 1) Satoh, K. *Polym. J.* **2015**, *47*, 527.
- 2) Satoh, K.; Kamigaito, M. *et al. Green Chem.* **2006**, *8*, 878.; *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 3222.
- 3) Kamigaito, K.; Satoh, K. Sustainable vinyl polymers via controlled polymerization of terpenes. In *Sustainable polymers from biomass*; Tang, C., Ryu, C. Y., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2017, pp 55–90.
- 4) Satoh, K.; Kamigaito, M. *et al.* WO 2015/060310 A1, filed Oct. 21, 2014 and issued Apr. 30, 2015.
- 5) Furukawa, J. *et al. Makromol. Chem.* **1965**, *81*, 112.
- 6) Higashimura, T. *et al. Makromol. Chem.* **1974**, *175*, 1761.
- 7) Hillmyer, M. A. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7960.