

報告番号	甲 第 12750 号
------	-------------

主論文の要旨

論文題目 **Synthesis and Living Polymerization of Plant-Derived Functional Styrenes for Novel Bio-Based Polymers**
 (新規バイオベースポリマーに向けた植物由来機能性スチレン誘導体の合成とリビング重合)

氏 名 竹嶋 久晶

論文内容の要旨

[緒言]

近年、循環型社会の構築に向けて、再生可能な植物由来資源の有効利用が重要視されてきている。高分子合成の分野においても、カーボンニュートラルの概念に基づいて、さまざまな植物由来資源によるバイオベースポリマーが開発されてきた。

我々の研究室でも、天然のテルペノイド類やフェニルプロパノイド類に数多く存在する植物由来ビニル化合物の精密重合を検討することで、植物由来特有の骨格を有する新しいバイオベースビニルポリマーの開発を行ってきた(図 1)。中でも、フェニルプロパノイド類には、 β -メチルスチレン誘導体や、桂皮酸誘導体など共役二重結合をもつものも多く、これらの化合物と種々の石油由来ビニルモノマーとの共重合により新規の植物由来スチレン誘導体としての可能性を示してきた¹⁾⁻³⁾。しかし、これらの 1,2 二置換スチレン誘導体は、 β -置換基の立体障害により反応性が低く、単独重合によりポリマーを得ることは困難である。

一方、 β -置換基をもたないスチレン誘導体は、アニオン、カチオン、ラジカルいずれの活性種においても単独重合可能であり、リビング重合も達成されている。とくに、フェノール性水酸基を有するヒドロキシスチレン誘導体など、芳香環上に置換基をもつ種々のスチレン誘導体は、さまざまな機能性高分子材料の原料として工業的にも広く用

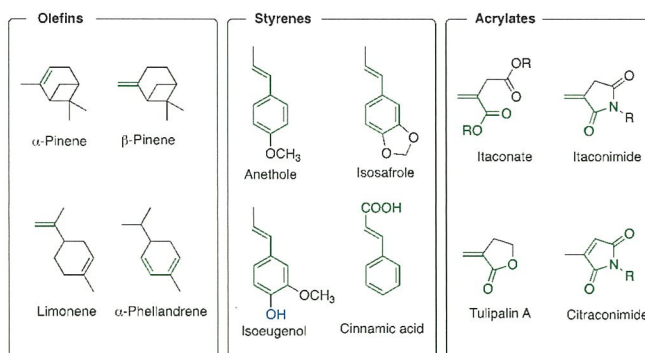


Figure 1. Various bio-based vinyl monomers.

いられている。このような置換基をもつスチレン誘導体を植物由来原料より簡便に誘導できれば、植物由来特有の置換基に基づく新しいバイオベースポリマーとしてのみならず、さらに適切なリビング重合系を設計しポリマーの構造を制御することで、新しい機能性高分子材料の創出に有用であると考えられる。

本研究では、新規スチレン系バイオベースポリマーの開発を目的として、桂皮酸誘導体が脱炭酸により単独重合可能なスチレン誘導体へと変換可能であることに着目し⁴⁾、種々の植物由来桂皮酸誘導体を原料としてさまざまなスチレンモノマーの合成およびそのリビング重合について検討した。

本論文は、二編五章より構成されている。第一編では、植物由来桂皮酸誘導体の脱炭酸によるバイオベースヒドロキシスチレン誘導体の合成と、その保護基を用いない直接リビングカチオン重合について検討した。第二編では、フェノール性水酸基を有する種々の植物由来桂皮酸誘導体の脱炭酸に続く水酸基の保護によるさまざまなスチレン誘導体の合成と、それらのリビングラジカル重合、アニオン重合について検討した。

[結果と考察]

第一編 植物由来桂皮酸誘導体の脱炭酸によるバイオベースヒドロキシスチレンの合成と保護基を用いない直接リビングカチオン重合

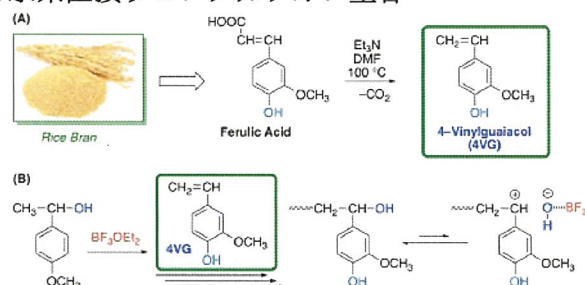
第一章 R-OH/BF₃OEt₂ 開始剤系による水系直接リビングカチオン重合

第一章では、米ぬかなどから豊富に採取されるフェルラ酸を原料として、ヒドロキシスチレン誘導体である4-ビニルグアイアコール(4VG)の合成と、その保護基を用いない直接リビングカチオン重合について検討した。

桂皮酸誘導体はさまざまな条件で脱炭酸が可能であるが、フェルラ酸はEt₃N存在下、DMF中、100℃で加熱する簡便な手法により脱炭酸が定量的に進行し、自己重合などの副反応なく4VGが定量的に得られることが確認された(スキーム 1A)。

得られた4VGについて、フェノール性水酸基をもつ *p*-ヒドロキシスチレン(pHOS)の直接重合制御に有効なR-OH/BF₃OEt₂に基づく開始剤系⁵⁾を用いて、直接リビングカチオン重合を検討した(スキーム 1B)。*p*-メトキシスチレンの水付加体(pMOS-OH)を開始剤とし、BF₃OEt₂を活性化剤として、モノマーと等量以上の水存在下、アセトニトリル中、0℃で4VGの直接カチオン重合を行ったところ、pHOSの場合と同様に、分子量の制御されたリビングカチオン重合が進行した(図 2)。

さらに、この重合系により、石油由来のパラメトキシスチレン(pMOS)とのランダムおよびブロック共重合も可能であり、植物由来フェノール性水酸基を側鎖にもつ両新媒性の共重合体も合成可能であった。



Scheme 1. Synthesis of 4-Vinylguaiacol (4VG) from Naturally Occurring Ferulic Acid via Decarboxylation (A) and Direct Living Cationic Polymerization of 4VG with R-OH/BF₃OEt₂ (B)

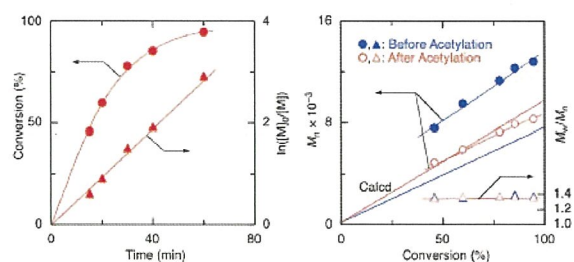


Figure 2. Direct living cationic polymerization of unprotected 4VG: $[4VG]_0/[pMOS-OH]_0/[BF_3OEt_2]_0/[H_2O]_0 = 200/4.0/2.0/200$ mM in CH₃CN at 0 °C.

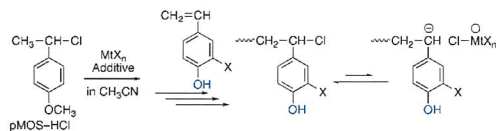
第二章 R-Cl/SnCl₄/*n*-Bu₄NCl 開始剤系による直接リビングカチオン重合

一般にカチオン重合において広く用いられるハロゲン化金属触媒は、水酸基などの官能基と副反応を起こすため、ハロゲン化金属触媒によるヒドロキシスチレン誘導体の直接重合は不可能とされていた。

第二章では、フェルラ酸をはじめとした植物由来桂皮酸誘導体より得られるヒドロキシスチレン誘導体の直接リビングカチオン重合の可能性について、一般的なハロゲン化金属ルイス酸触媒に基づく開始剤系を用いて検討した(スキーム 2)。

まず、pHOS をモノマーとして、金属ルイス酸触媒を用いた直接カチオン重合を検討した。pMOS の塩化水素付加体(pMOS-HCl)を開始剤とし、アセトニトリル中、-40°C で、SnCl₄、ZnCl₂、TiCl₄ といった種々の金属ルイス酸に添加物を組み合わせて重合を行った。とくに、SnCl₄ と *n*-Bu₄NCl を組み合わせた一般的なリビングカチオン重合の開始剤系を用いても、アセトニトリル中で重合を行うことで、フェノール性水酸基を保護することなく、直接リビングカチオン重合が進行することが明らかとなった。

この重合系は、植物由来フェルラ酸から得られる 4VG や、カフェ酸から得られる 4-ビニルカテコール(4VC)にも、直接適用可能であり、保護基を用いずに分子量の制御されたポリマーが得られた(図 3)。さらに、モデル反応の ¹H および ¹¹⁹Sn NMR 解析により、重合溶媒であるアセトニトリルがフェノール性水酸基とルイス酸触媒の双方に相互作用することで、フェノールとルイス酸触媒との副反応を抑制していることがわかった。



Scheme 2. Direct Living Cationic Polymerization of Hydroxystyrene Monomers with R-Cl/MtX_n/Additive

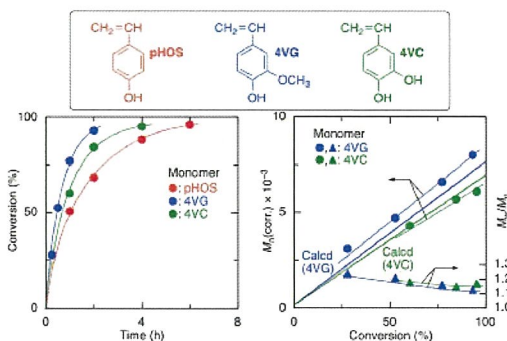


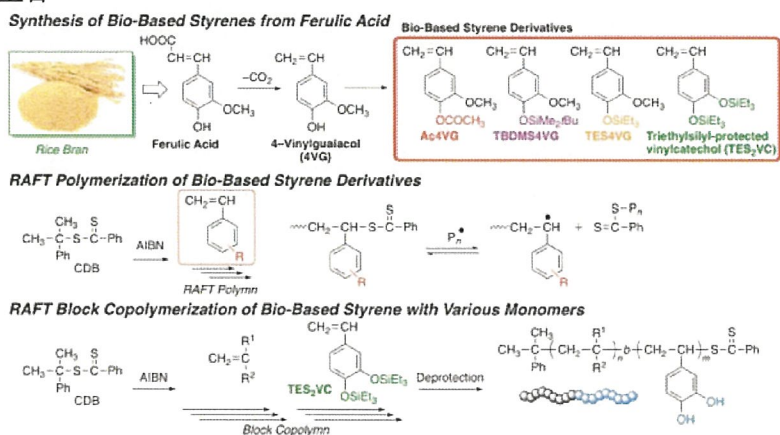
Figure 3. Direct living cationic polymerization of unprotected pHOS, 4VG, and 4VC: [Monomer]₀/[pMOS-HCl]₀/[SnCl₄]₀/[*n*-Bu₄NCl]₀ = 500/10/20/30 mM in CH₃CN/CH₂Cl₂ = 9/1 at -40 °C. Calibration factor = 0.653 (4VG), 0.410 (4VC).

第二編 種々の植物由来桂皮酸誘導体の脱炭酸とフェノール性水酸基の保護による機能性スチレン誘導体の合成とリビングラジカル重合、アニオン重合

第三章 フェルラ酸を原料とした種々の保護基を有するスチレン誘導体の合成とリビングラジカル重合

植物由来桂皮酸誘導体の脱炭酸によって得られる 4VG などのヒドロキシスチレン誘導体は、フェノール性水酸基を保護することで、ラジカル重合やアニオン重合も可能と考えられる。

第三章では、フェルラ酸を原料として、脱炭酸およびフェノール性水酸基の保護により、種々の保護基を有するスチレン誘導体を合成し、リビングラジカル重合を検討した(スキーム 3)。



Scheme 3. Synthesis and Living Radical Polymerization of Bio-Based Styrenes from Ferulic Acid

モノマーは、4VGの水酸基をシリル化またはアセチル化することで合成し、機能性のビニルカテコール誘導体であるトリエチルシリル保護ビニルカテコール (TES₂VC) など簡便な手法で高収率に合成可能であった。得られた保護基を有するスチレン誘導体はいずれも、RAFT

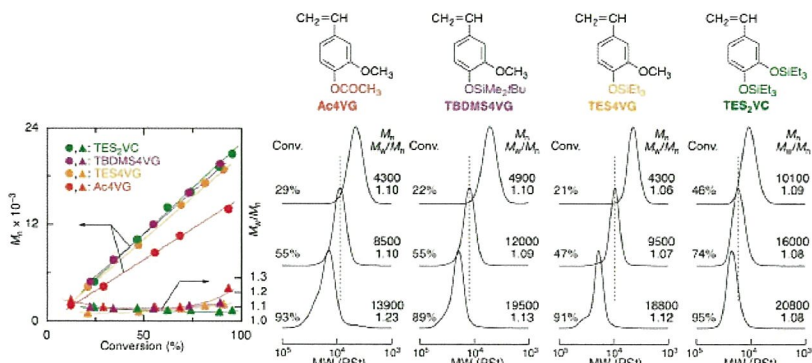


Figure 4. RAFT polymerization of bio-based styrenes derived from ferulic acid: [Monomer]₀/[CDB]₀/[AIBN]₀ = 100/1.0/0.25 in toluene at 60 °C: [Ac4VG]₀ = 4.0 M, [TBDMS4VG]₀ = [TES4VG]₀ = 3.0 M, [TES₂VC]₀ = 2.0 M.

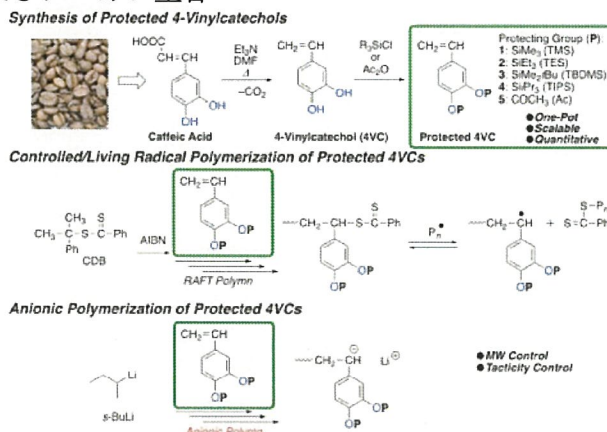
重合によりリビングラジカル重合が進行し、分子量の制御されたポリマーが得られた (図 4)。とくに、TES₂VC のポリマーは塩酸を用いた温和な条件下で脱保護可能であり、構造の明確なポリビニルカテコールが得られた。さらに、TES₂VC と汎用ビニルモノマーとのブロック共重合についても検討し、植物由来のカテコールをもつブロック共重合も容易に合成可能であることがわかった。

第四章 カフェ酸を原料とした種々の保護基を有するビニルカテコール誘導体の合成とリビングラジカル重合およびアニオン重合

隣接するフェノール性水酸基を 2 つ有するカテコール基を含むポリマーは接着性や還元性などの機能を示すことから、近年、注目されてきている⁶⁾。機能性のビニルカテコールモノマーを、入手が容易な植物由来化合物から簡便に合成できれば、バイオベースの機能性材料の設計に有用であると考えられる。

そこで第四章では、コーヒー豆などに多く含まれるカフェ酸を原料として、種々の保護基を有するビニルカテコール誘導体の簡便かつ大容量化可能な合成法の確立と、それらのリビングラジカル重合およびアニオン重合を検討した (スキーム 4)。また、生成ポリビニルカテコールの立体構造についても解析した。

保護ビニルカテコール誘導体は、カフェ酸を Et₃N 存在下、DMF 中で加熱することで脱炭酸したのち、系中にシリル化剤またはアセチル化剤を加える簡便な手法により、ワンポットで大量かつ収率良く合成を行うことができた (図 5)。合成した保護ビニルカテコールは RAFT 重合によりリビングラジカル重合が進行し、分子量の制御されたポリマーが得られた。また、TBDMS₂VC または TIPS₂VC では、リビングアニオン重合も可能であった。さらに、生成したポリビニルカテコールの ¹H NMR および ¹³C NMR の解析から、重合条件や保護基によって立体構造が変化し、立体規則性の高いポリビニルカテコールの合



Scheme 4. Synthesis and Living Radical or Anionic Polymerization of Bio-Based Protected 4-Vinylcatechols from Caffeic Acid

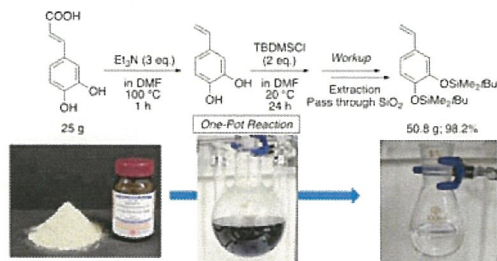


Figure 5. Scalable synthesis of the protected vinylcatechol.

成が可能であることがわかった。

第五章 種々の植物由来桂皮酸誘導体を原料としたさまざまな機能性スチレン誘導体群の合成とリビングラジカル重合

天然には、フェルラ酸、カフェ酸以外にもさまざまな置換基をもつ桂皮酸誘導体が存在し、いずれも比較的容易に入手可能である。これらは、一連の生合成過程で得られる化合物群である。

第五章では、これらの種々の植物由来桂皮酸誘導体へとさらに範囲を広げ、さまざまな置換基をもつ機能性スチレン誘導体群を合成し、それらのリビングラジカル重合の検討および生成ポリマーの諸物性の評価を行った(スキーム5)。

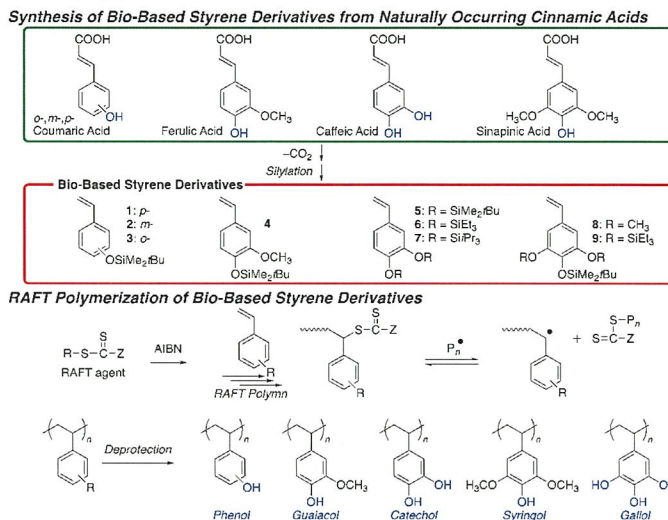
フェルラ酸、カフェ酸に加え、*o*-, *m*-, *p*-クマル酸、シナピン酸を原料として用い、脱炭酸およびフェノール性水酸基のシリル保護を行うことで、さまざまな位置や数の置換基をもつ機能性スチレン誘導体をいずれも収率良く合成することができた。

これらのRAFT重合によるリビングラジカル重合を検討したところ、いずれのモノマーからも分子量の制御されたポリマーが生成したが、置換基の位置や嵩高さは重合速度や生成ポリマーの分子量分布に影響を与えた。さらに、生成ポリマーは芳香環上の置換基の数と種類によってさまざまなガラス転移温度(20~190 °C)を示し、とくにポリビニルカテコールは190°Cと非常に高い T_g を示した。また、ポリビニルカテコールは銀イオンの還元により銀ナノ粒子を生成可能であることも確かめられた。

以上、本論文では、種々の植物由来桂皮酸誘導体を原料とした機能性スチレン誘導体の合成法を確立し、さまざまな重合法において適切な開始剤系を用いることでリビング重合が可能であることを明らかにした。これらの機能性バイオベーススチレン誘導体のリビング重合を、ブロック共重合体の合成などに展開することで、新しい機能性バイオベースポリマー材料の開発につながると考えられる。

References

- 1) Satoh, K.; Saitoh, S.; Kamigaito, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *126*, 9586.
- 2) Nonoyama, Y.; Satoh, K.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 3182.
- 3) Terao, Y.; Satoh, K.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Biomacromolecules* **2018**, *in press*.
- 4) Walling, C.; Wolfstirn, K.B. *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 852.
- 5) Satoh, K.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **2000**, *33*, 5405.
- 6) Patil, N.; Jérôme, C.; Detrembleur, C. *Prog. Polym. Sci.* **2018**, *82*, 34–91.



Scheme 5. Synthesis and Living Radical Polymerization of Family of Bio-Based Styrenes from Various Naturally Occurring Cinnamic Acids