

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 12750 号
------	---------------

氏 名 竹嶋 久晶

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)

論文審査担当者

主査	名古屋大学	教授	上垣外 正己
委員	名古屋大学	教授	八島 栄次
委員	名古屋大学	教授	浅沼 浩之
委員	名古屋大学	准教授	佐藤 浩太郎

論文審査の結果の要旨

竹嶋久晶君提出の論文「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)」は、フェノール性水酸基を有する多様な植物由来桂皮酸誘導体を脱炭酸により単独重合可能な機能性スチレン誘導体へと変換し、これらのリビング重合系を設計し、構造の制御されたポリマーを合成することで、新規バイオベースポリマーの開発を目的とした研究である。全体は序章と、五章からなる二部によって構成されている。

序章では、バイオベースポリマーの重要性と現状、植物由来のビニル化合物、フェニルプロパノイド類に見られるスチレン骨格を有する化合物の紹介に続き、スチレン誘導体のリビング重合について概説し、その後、本研究の目的と、本論文の構成および概要を述べている。

第一部では、桂皮酸誘導体の脱炭酸によって得られる、フェノール性水酸基を有するスチレン誘導体の、保護基を用いない直接リビングカチオン重合について述べている。

第一章では、フェルラ酸の脱炭酸によって得られ、また自然界にも存在する4-ビニルグアイアコールの、フェノール性水酸基を保護しない直接リビングカチオン重合を、4-ビニルフェノールに有効であったR-OH/BF₃·OEt₂開始剤系を用いて検討している。この直接重合により、分子量の制御が可能であり、*p*-メトキシスチレンとのランダムおよびブロック共重合体の合成も可能であることを報告している。

第二章では、より一般的なリビングカチオン重合開始剤であるR-Cl/SnCl₄/*n*-Bu₄NClを用いても、4-ビニルフェノール、4-ビニルグアイアコール、4-ビニルカテコールの直接リビングカチオン重合が可能であり、溶媒のアセトニトリルがフェノール性水酸基とSnCl₄の両方に作用することで、水酸基に基づく副反応を抑制していることを明らかにしている。

第二部では、さまざまな桂皮酸誘導体から得られる、フェノール性水酸基を有するスチレン誘導体の水酸基を保護することで、リビングラジカル重合やリビングアニオン重合を検討し、広範囲のブロック共重合体の合成や立体構造制御の研究へと発展させている。

第三章では、米糠に多く含まれるフェルラ酸の脱炭酸により、4-ビニルグアイアコール、さらにさまざまな保護基を有するスチレン誘導体へと変換することで、RAFT重合などによりリビングラジカル重合が進行し、アクリル酸エステルなどのブロックポリマーの合成が可能であることを見出している。

さらに、第四章では、コーヒー豆などに多く含まれるフェルラ酸から、アミン存在下での脱炭酸に続くワンポットでのシリル化やアセチル化による保護基の導入により、保護基を有する4-ビニルカテコールの大容量での合成が可能であり、RAFT重合やリビングアニオン重合により分子量や立体構造の制御が可能であることを見出している。

第五章では、生合成過程で得られる一連の桂皮酸誘導体から、フェノール性水酸基の置換位置と数が異なる多様なスチレン誘導体を同様に脱炭酸により合成し、保護基を導入した後に、リビングラジカル重合を行い、生成ポリマーの熱的性質や還元能などの評価を行い、新たなバイオベースポリマー材料としての可能性を検討している。

以上のように、本論文では、天然に豊富に存在する一連のフェノール性水酸基を有する桂皮酸誘導体から、簡便な脱炭酸によりさまざまな機能性スチレン誘導体の合成が可能であり、これらを適切なリビング重合系により構造の制御された機能性バイオベースポリマーとして展開可能であることを明らかにした点で、学術的、工業上寄与するところが極めて大きい。よって本論文の提出者である竹嶋久晶君は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格があると判断した。