

《様式B》

研究テーマ 「植物由来化合物のラジカル開環重合による新規バイオベースポリマーの合成」

研究責任者 所属機関名 名古屋大学大学院 工学研究科

官職又は役職 講師

氏名 内山 峰人 メールアドレス uchiyama@chembio.nagoya-u.ac.jp

共同研究者 所属機関名

官職又は役職

氏名

(令和元年度募集) 第32回 助成研究 完了報告書

上記様式記載後

1. 実施内容および成果ならびに今後予想される効果の概要 (1, 000字程度)

※産業技術として実用化の可能性や特許出願 (予定も含む) の有無についてもご記載ください。

本研究では、

2. 実施内容および成果の説明 (A4で、5ページ以内)

(1) 実施内容および成果ならびに今後予想される効果の概要

近年、炭素循環型社会の構築に向けて、再生可能な植物由来原料の有効利用が注目されている。申請者が所属する研究室においても、天然の植物から抽出・誘導される様々なビニル化合物に着目し、精密重合の知見を生かし、新規バイオベースポリマーの開発を行ってきた。本研究では、植物より採取される化合物を、簡便な化学変換により、ラクトンやエキソメチレン型の環状化合物へと誘導し、その精密開環重合を行うことで、新規バイオベースポリマーの創出を検討した。

まず、油脂の加水分解や糖質の発酵によって得られるグリセロールに着目し、グリセロールの化学変換によりラクトン骨格を持つアルコールへと誘導した後にトシル化することで、環状モノマー(M1)を合成した。M1は、単独重合性は低いものの、汎用環状モノマーである $\delta$ -バレロラクトンやラクチドとは共重合が進行し、M1が共重合体中に、10%程度導入された新規バイオベースポリマーの合成が得られた。

さらに、M1をさらに化学変換することで、ラクトン骨格を有する *exo*-メチレン型ビニルエーテル (M2) の合成が可能であることも見出した。このモノマーは開環ラジカル重合により、ポリエステルを与えることが期待でき、今後検討予定である。

以上のように、植物由来環状モノマーを設計し、その精密開環重合を行うことで新規バイオベースポリマーの合成が可能であった。また、さまざまなモノマー設計の可能性を見出した。今回の成果のみでは産業化や実用化の可能性はほとんどないが、この研究テーマの発展は十分に期待できる。

今後は、今回見出したバイオ由来モノマーの特徴を生かした機能性高分子材料の合成へと展開する予定である。重合後に側鎖トシル基の変換反応を行うことで、さまざまな官能基を導入し、導入した官能基が物性に与える影響について検討する。また、近年分解性高分子材料が注目されているため、この保護されたヒドロキシ基を有するこのモノマーの特徴を生かした新規分解性バイオベースポリマーの開発へと発展可能である。

## (2) 実施内容および成果の説明

近年、炭素循環型社会の構築に向けて、再生可能な植物由来原料の有効利用が注目されている。申請者が所属する研究室においても、天然の植物から抽出・誘導される様々なビニル化合物に着目し、精密重合の知見を生かし、新規バイオベースポリマーの開発を行ってきた。本研究では、植物より採取される化合物を、簡便な化学変換により、ラクトンやエキソメチレン型の環状化合物へと誘導し、その精密開環重合を行うことで、新規バイオベースポリマーの創出を検討した。

今回は、グリセロールとシレンの 2 つの植物原料に着目し、環状モノマーの合成とその精密重合を検討した。グリセロールは、油脂の加水分解や糖質の発酵によって得られる最も豊富で安価な再生可能資源の一つである。また、シレンは、代表的な再生可能資源であるセルロースの熱分解の主要生成物であるレボグルコサンから容易に誘導可能である。いずれも、非可食バイオマスとして近年注目されている。

以下に、それぞれの原料を用いた、研究成果を示す。

# 1) グリセロールを原料としたラクトン骨格を有する環状モノマーの合成および精密開環重合【緒言】

近年、環境問題の観点から、バイオベースポリマーや分解性ポリマー開発が注目されている。グリセロールは豊富で安価な再生可能資源であり、これまでに当研究室でも、リセロールから誘導される *exo*-メチレン型ビニルモノマーの精密重合より、新規バイオベースポリマー得られることを報告してきた。

本研究では、グリセロールからラクトン骨格を有する環状モノマー合成し、重合することで、主鎖にエステル結合を有する新規分解性バイオベースポリマーの創出を目的とした。今回、トシル基を有するラクトン (**M1**) および *exo*-メチレン型ビニルエーテル (**M2**) を合成するとともに、これらの開環重合を検討した (スキーム 1)。

## 【結果・考察】

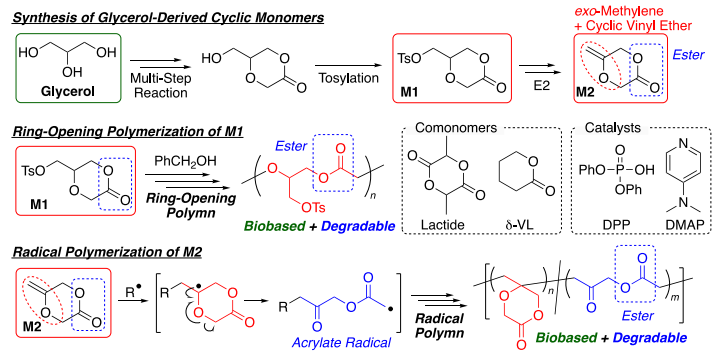
### 1-1. ラクトン M1 の合成および開環重合

グリセロールを出発原料として、ベンルデヒドを用いたアセタール化した後、ルブロモアセテートとの S<sub>N</sub>2 反応によりテル化、アセアールの脱保護に続く分ラクトン化反応により、前駆体であるラン骨格を持つアルコールを合成した。そのアルコールをトシル化することで、**M1** られた (図 1A)。

**M1** の単独開環重合を、開始剤としてベンジルアルコール (BzOH)、媒としてジフェニルリン酸 (DPP) を用いて検討した。モノの消費は遅く、オリゴマーのみがれたことから、**M1** の単独重合性いことがわかった。

次に、**M1** とラクチドまたは δ-ロラクトン (δ-VL) との共重合検討した (図 2)。共重合は、BzOH 始剤とし、ラクチドの場合とはジメチルアミノピリジン (DMAP)、δ-VL の場合は DPP を触媒として、**M1** とモノマー込み比を 1:9 として行った。いずれ場合も共重合は進行し、特に δ-場合、SEC 曲線は重合の進行とに比較的狭い分子量分布を保った高分子量側へとシフトし、最終的平均分子量 5000 程度のポリマーられた。

**M1** の開環重合で得られた単独体および、ラクチドや δ-VL との共重合体を <sup>1</sup>H NMR により解析した (図 3)。



Scheme 1. Synthesis and Ring-Opening Polymerization of Glycerol-Derived Cyclic Monomers for New Biobased and Degradable Polymer

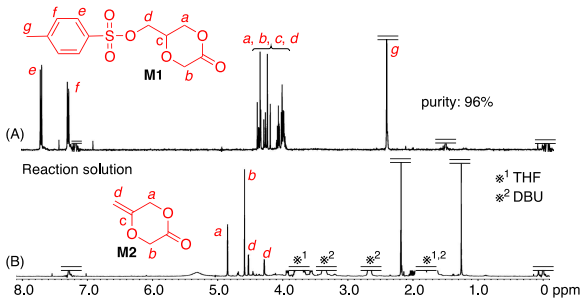


Figure 1. <sup>1</sup>H NMR spectra (CDCl<sub>3</sub>, r.t.) of **M1** and **M2**.

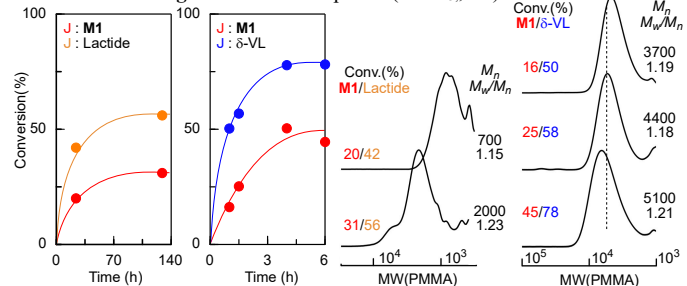


Figure 2. Ring-opening copolymerization of **M1** with lactide or δ-VL.

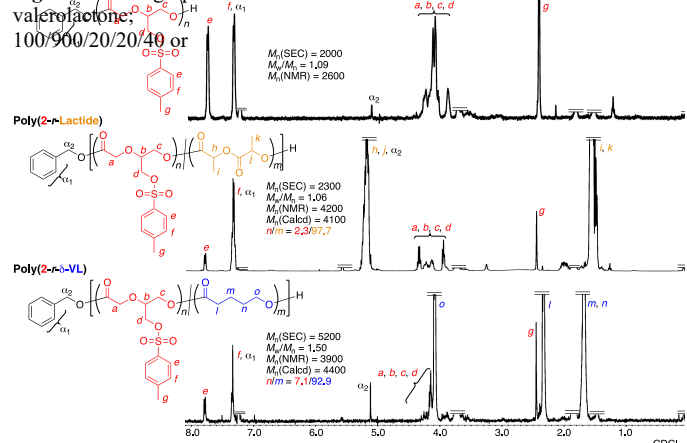


Figure 3. <sup>1</sup>H NMR spectra of the obtained polymer in ring-opening (co)polymerization of **M1** with Lactide and δ-VL.

オ  
の  
源  
グ  
チ  
に  
が  
ラ  
を

ズ  
ア  
メ  
チ  
エ  
ス  
子  
内  
ク  
ト  
の  
後、  
が  
得

と  
し  
酸  
触  
マ  
一  
得  
ら  
は  
低

バ  
レ  
を  
検  
開  
DPP

の  
み  
仕  
の  
の  
VL  
の  
も  
ま  
ま  
に  
数  
が  
得

重  
合

は、**M1** のトシル基に由来するピークが観測され、**M1** は共重合体中にラクチドの場合 2.3%、 $\delta$ -VL の場合 7.1%導入されていることが確認された。

以上のことから、グリセロールから誘導される **M2** を汎用環状ラクトンと開環共重合することで、新規バイオベースポリマーが得られることを明らかとした。

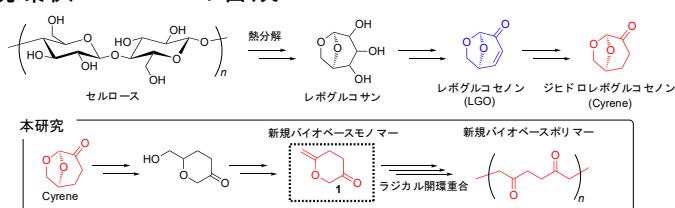
### 1-2). *exo*-メチレン型ビニルエーテル **M2** の合成およびラジカル開環重合

**M1** の E2 反応により *exo*-メチレン型ビニルエーテル (**M2**) の合成を検討したところ、反応溶液中の  $^1\text{H}$  NMR 解析から **M2** の生成が確認された (図 1B)。以上のことから、グリセロールから、新規ビニルモノマー**M2** の合成が可能であること示された。

**M2** は、安定なアクリレート型ラジカルを経由するラジカル開環重合が進行することが期待できる。今後、**M2** のラジカル開環重合や共重合を検討することで、分解性バイオベースビニルポリマーの合成を検討する予定である (スキーム 1)

### 2) 植物由来シレンを原料とした新規環状モノマーの合成

レボグルコセノン(LGO)は、代  
な再生可能資源であるセルロース  
分解の主要生成物であるレボグル  
ロンから容易に誘導可能である。さ  
らに、LGO は還元反応により、ジヒドロ  
グルコセノン(Cyrene)へと容易に  
可能である。Cyrene は試薬として  
価に入手可能であり、近年、石油  
の極性溶媒の代替品としても注目されている。



Scheme 2. Synthesis and Ring-Opening Radical Polymerization of Cyrene-Derived Cyclic Monomers for New Biobased Polymer

表 的  
の 熱  
コ サ  
ら に、  
レ ボ  
変 換  
も 安  
由 来

本研究では、セルロースから誘導される **Cyrene** を化学反応により、エキソメチレン基を有するビニル化合物へと変換を検討した (スキーム 2)。このようなモノマーのラジカル重合では、生長ラジカル種のビニル基への付加に続く  $\beta$  開裂によって、開環ラジカル重合が進行し、主鎖にケトン基を有する新規バイオベースポリマーが合成可能であると考えられる。

今回は、**Cyrene** にヨードトリメチルシランなどの酸触媒を作用させて、環状アセタールの開環反応を検討したところ、生成物であるアルコール体の生成は確認されたが、単離には至らなかった。今後は合成条件を検討し、新規環状モノマーの合成の可能性を探索する予定である。

### 3) まとめ

本研究では、植物由来グリセロールおよびシレンから化学変換により、新規環状モノマーを誘導し、その精密重合を行うことで新規バイオベースポリマーの合成を目的とした。今回、シレンからのモノマー合成には至らなかったが、グリセロールからヒドロキシ基が保護された新規ラクトン化合物を合成し、汎用環状モノマーと開環共重合を行うことで新規バイオベースポリマーの合成が可能であることを見出した。さらに、開環ラジカル重合が進行することが期待されるラクトン骨格を有する *exo*-メチレン型の新規ビニルモノマーの合成が可能であることも見出した。

今後は、今回見出した環状モノマーの特異的な骨格を生かし、種々の官能基の導入することで、機能性バイオベースポリマーの合成や、新規分解性バイオベースポリマーの創出へと展開する予定である。