

植物由来芳香族化合物からの
新規バイオポリエステル合成と物性解析

2019年3月

東京大学大学院 農学生命科学研究科
生物材料学専攻 高分子材料学研究室

後藤 達也

「植物由来芳香族化合物からの新規バイオポリエステル合成と物性解析」

目次

第 1 章	序論	1
1-1	はじめに	1
1-2	バイオマスプラスチックの分類と現状	3
1-3	植物中に含まれる芳香族成分とバイオマスプラスチック	5
1-3-1	バニリンおよびバニリン酸	6
1-3-2	フェルラ酸	6
1-3-3	没食子酸	8
1-4	本論文の目的および研究内容	9
1-5	参考文献	12
第 2 章	フェルラ酸・グリシンポリエステルアミド合成におけるモノマー構造の検討	15
2-1	緒言	15
2-2	実験	16
2-2-1	試料	16
2-2-2	フェルラ酸・グリシン規則性モノマーの調製	16
2-2-3	FAMG および AcFAG の溶融重合検討	17
2-2-4	解析	17
2-3	結果と考察	18
2-3-1	フェルラ酸・グリシン規則性モノマーの調製	18
2-3-2	重合条件下における FAMG の規則性評価	22
2-3-3	重合条件下における AcFAG の評価	23
2-3-4	PFAG の熱物性解析	26
2-4	結言	27
2-5	参考文献	28

第 3 章	バニリン酸およびフェルラ酸を含むポリエーテルエステルアミド重合法の探索と物性解析	30
3-1	緒言	30
3-2	実験	32
3-2-1	試料	32
3-2-2	バニリン酸およびフェルラ酸エーテルエステルアミド規則性モノマーの調製	32
3-2-3	VAC2-C6 を用いた規則性ポリエーテルエステルアミドの重合条件検討	35
3-2-4	バニリン酸およびフェルラ酸ポリエーテルエステルアミドの合成	36
3-2-5	解析	37
3-3	結果と考察	38
3-3-1	バニリン酸およびフェルラ酸エーテルエステルアミド規則性モノマーの調製	38
3-3-2	VAC2-C6 を用いた規則性ポリエーテルエステルアミドの重合条件検討	41
3-3-3	バニリン酸およびフェルラ酸ポリエーテルエステルアミドの合成	43
3-4	結言	47
3-5	参考文献	48
3-6	参考データ	49
第 4 章	没食子酸由来アントラキノンジオールを用いたポリエステルの合成	52
4-1	緒言	52
4-2	実験	54
4-2-1	試料	54
4-2-2	没食子酸由来アントラキノンジオールモノマーの調製	54
4-2-3	界面重合による GDR ポリエステルの合成	55
4-2-4	解析	57
4-3	結果と考察	58
4-3-1	没食子酸由来アントラキノンジオールモノマーの調製	58
4-3-2	界面重合による GDR ポリエステルの合成	63
4-4	結言	66
4-5	参考文献	67
4-6	参考データ	68

第 5 章 没食子酸由来アントラキノンジオールを用いたポリエステル ^o の熱物性および力学物性解析	72
5-1 緒言	72
5-2 実験	73
5-2-1 試料	73
5-2-2 GDR ポリエステルのキャストフィルム作製	73
5-2-3 解析	73
5-3 結果と考察	74
5-3-1 GDR ポリエステルにおける側鎖およびモノマーが熱分解性に与える影響	74
5-3-2 GDR ポリエステルにおける側鎖およびモノマーが熱物性に与える影響	76
5-3-3 GDR ポリエステルにおける側鎖およびモノマーが力学物性に与える影響	81
5-4 結言	85
5-5 参考文献	86
第 6 章 総括	87

発表論文
謝辞

第1章 序論

1-1 はじめに

合成プラスチックは20世紀初頭に登場し、第二次世界大戦後には、軽く、強く、安定な素材として瞬く間に世界で広く利用されるようになり、合成プラスチックの世界合計年間生産量は1950年の2百万トン/年から2015年では3億8千万トン/年にまで増加した[1]。また、合成プラスチックの機能性は技術開発による急速に高度化し、人類の生活に多くの利便性と恩恵をもたらし、人類は大きく発展した。そして、これからもプラスチックは人類にとって必要不可欠な素材と言っても過言ではない。一方で、近年、世界中で合成プラスチックに関する環境問題が問題視されており、2015年9月に開かれた「国連持続可能な開発サミット」において採択された「持続可能な開発目標（SDGs）」の中で、ゴール12「持続可能な消費と生産パターンの確保」およびゴール14「海洋・海洋資源の保全」で取り上げられている。

合成プラスチックに関する環境問題は、大きく2つに分けられる。1つ目の問題は、合成プラスチックの原料に関わる問題である。合成プラスチックの原料は石油などの化石資源であり、化石資源の大量生産・大量消費に伴う化石資源の枯渇や地球上の炭素循環サイクルの崩壊を引き起こす。2つ目の問題は、合成プラスチックの廃棄に関わる問題である。合成プラスチックの利用が急速に広まったことにより、先進国において固形廃棄物中に含まれる合成プラスチックの割合は、1960年の1%未満から2005年では10%以上にまで増加した[2]。大多数の合成プラスチックは生分解性を持たず、焼却処理されなかった合成プラスチックは、埋め立て地や自然環境において分解されることなく堆積する[3]。特に、海洋への流出に伴う水生生物の誤食による生物濃縮などの海洋環境や資源への影響が問題視されている。

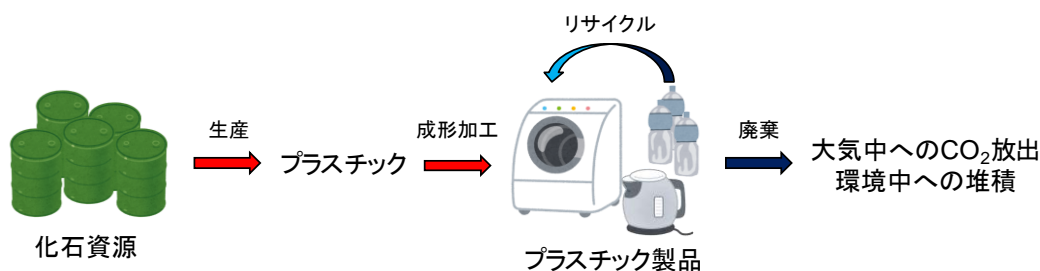


Figure 1-1 合成プラスチック生産から消費までの流れ

化石資源以外の炭素源を利用するプラスチックとして、植物や微生物が生産する天然資源であるバイオマス为原料としたバイオマスプラスチックが注目されている[4, 5]。バイオマスの炭素源は光合成により植物や藻類が固定化した二酸化炭素であり、バイオマス利用は地球上の炭素循環サイクルに適合する。このため、バイオマスプラスチックは焼却処理しても地球上の二酸化炭素総量に影響を与えない低環境負荷型プラスチックであり、バイオマスプラスチックの利用拡大は、持続可能な循環型社会を構築する上で非常に重要である。

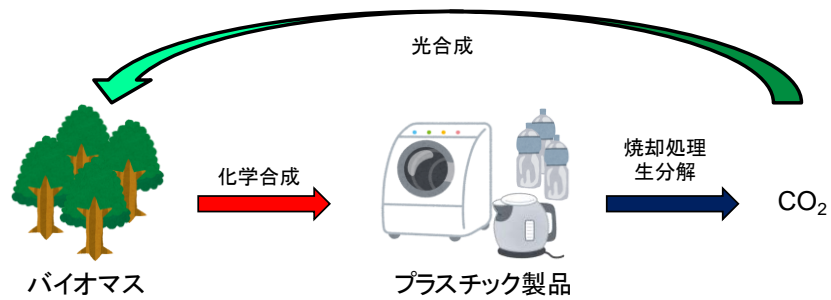


Figure 1-2 バイオマスプラスチック生産から消費までの流れ

1-2 バイオマスプラスチックの分類と現状

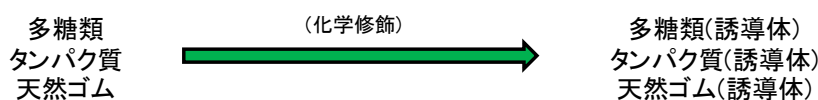
バイオマスプラスチックは再生産可能なバイオマスを原料としたプラスチックであり、その由来や製造過程により、①天然高分子系、②微生物・植物生産系、③化学合成系の3つに分類が可能である(Figure 1-3) [6, 7]。

①天然高分子系には、バイオマスより得られる天然高分子を直接利用する場合や、天然高分子を化学的に誘導体化した場合が含まれる。天然高分子系のバイオマスポリマーとしては、セルロースなどの多糖類、フィブリンなどのタンパク質、天然ゴムなどが挙げられる。

②微生物・植物生産系には、微生物や植物により直接生産される場合が含まれ、多くの場合は遺伝子組み換えにより調製した微生物により生産を行う。微生物および植物生産系のバイオマスポリマーにはポリヒドロキシアルカノエートなどの脂肪族ポリエステル、パラミロンなどの多糖類があり、ほとんどの場合で生分解性を有し生分解性プラスチックにも分類される。

③化学合成系には、バイオマスより得られる化合物を原料とし、モノマー調製や重合を化学合成により行う場合が含まれる。化学合成系のバイオマスプラスチックにはバイオポリエチレンやバイオポリエチレンテレフタレートなどの原料をバイオマスに変更した従来の合成プラスチックやポリ乳酸などが挙げられる。

①天然高分子系



②微生物・植物生産系



③化学合成系

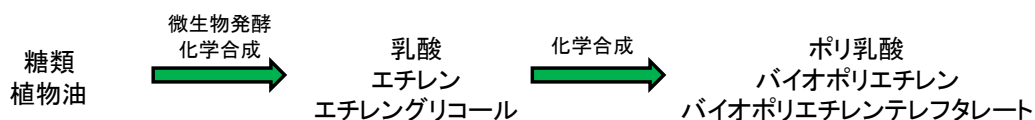


Figure 1-3 バイオマスプラスチックの製造過程による分類

バイオマスプラスチックは、再生産可能なバイオマスを原料とすることに重点が置かれるため生分解性を問わない。このため、地球上の炭素循環サイクルに影響を与えないことから焼却処理や回収が可能な長期使用材や高耐熱性材料、電化製品などのエンジニアリングプラスチックやスーパーエンブラとしての利用が望まれる。一方で、環境中で微生物により無機物にまで分解されるプラスチックを生分解性プラスチックは、原料が化石資源かバイオマスかを問わない。このため、自然環境中でのプラスチックの堆積や海洋におけるマイクロプラ

スチック等の環境問題に対して有効であり、短期利用や環境中への流出が想定されるごみ袋や容器、農業資材や漁業資材としての利用が望まれる。環境にやさしいプラスチックであるバイオマスプラスチックと生分解性プラスチックを合わせてバイオプラスチックと呼び、現在使用される各種プラスチックの分類を Table 1-1 に示す。

Table 1-1 プラスチックの分類

	バイオマス由来	バイオマス+石油由来	石油由来
生分解性	ポリ乳酸 ポリヒドロキシアルカノエート	バイオポリブチレンサクシネート ポリ乳酸ブレンド・PBAT スターチブレンド・ポリエステル など	ポリビニルアルコール ポリカプロラクトン ポリグリコール酸 など
非生分解性	バイオポリエチレン バイオポリアミド	バイオポリトリメチレンテレフタレート バイオポリエチレンテレフタレート バイオポリアミド イソソルビド系ポリカーボネート バイオポリウレタン 多糖エステル など	ポリエチレン ポリエチレンテレフタレート ポロプロピレン ポリスチレン ポリカーボネート ポリアリレート など

□ : 生分解性プラスチック □ : バイオマスプラスチック

現在利用されているバイオマスプラスチックの多くは糖類や植物油などの脂肪族化合物を原料としており、芳香族バイオマスプラスチックであるバイオポリエチレンテレフタレートに至っても含まれる芳香族成分は現状、石油由来原料が利用される[4, 5]。バイオマスプラスチックの用途拡大を行う上で、高強度・高耐熱性を有するエンジニアリングプラスチックやスーパーエンブラの開発は必要不可欠であり、特に植物由来芳香族化合物のバイオマスプラスチックへの利用は持続可能な社会の実現に向けて非常に重要である。

本研究では、エンジニアリングプラスチックやスーパーエンブラとして使用可能なバイオプラスチックの開発を目的として、植物由来芳香族化合物を研究対象としたポリマー材料の分子構造設計、モノマーの調製および重合、ポリマーの各種物性解析を行った。

1-3 植物中に含まれる芳香族成分とバイオマスプラスチック

植物中に含まれる芳香族成分は、シキミ酸経路により生合成された芳香族アミノ酸(フェニルアラニン、チロシン)が、更に桂皮酸モノリグノール経路により変換されたモノリグノールを発端とする化合物群で構成される[8, 9]。植物中に含まれる芳香族成分には、フェニルプロパノイドと総称されるモノリグノール単量体の桂皮酸類、2量体のリグナンやノルリグナン、ネオリグナン、多量体で植物細胞壁の三大構成成分の1つとされるリグニン、抽出成分とされるフラボノイド、スチルベノイド、タンニンなどがある。

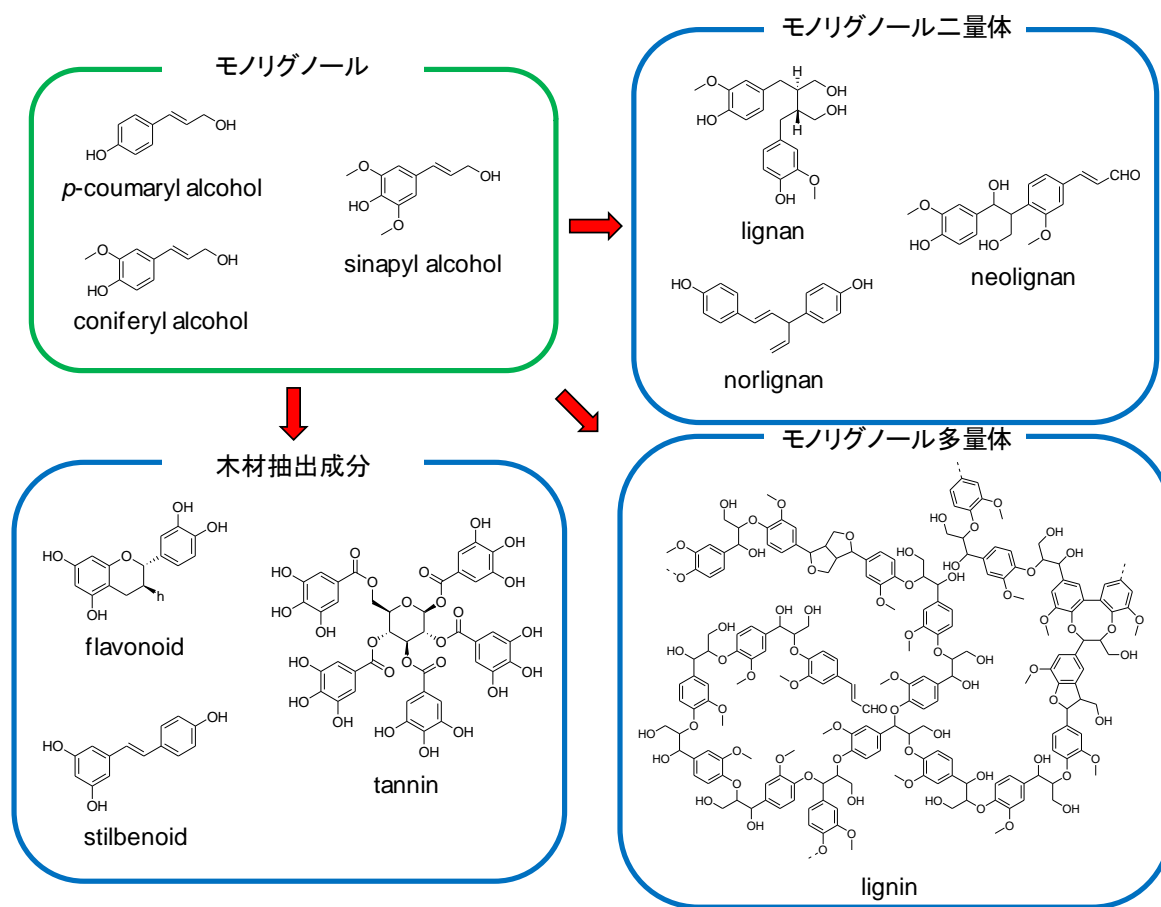


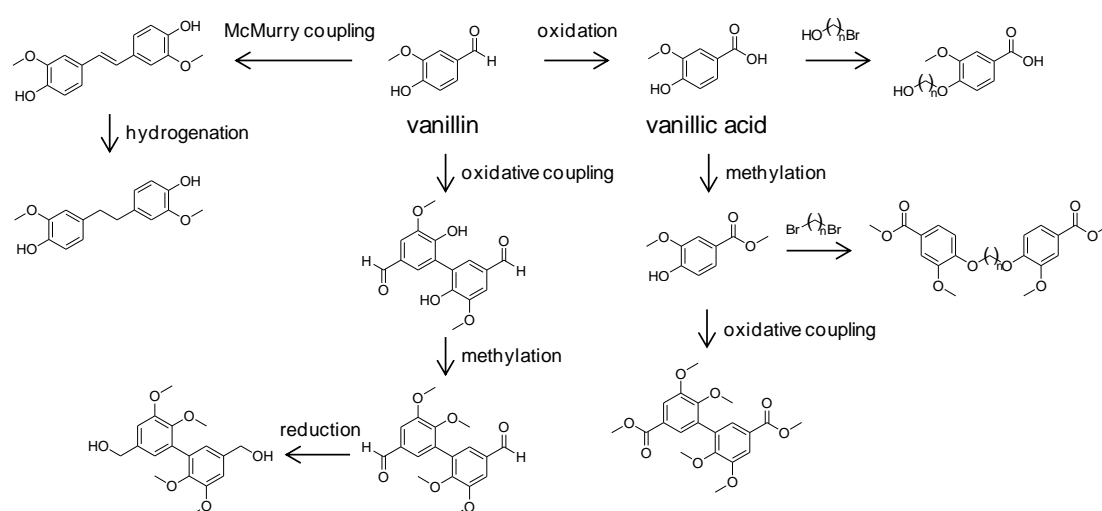
Figure 1-4 モノリグノールとモノリグノール由来の芳香族化合物の例

植物由来芳香族成分を利用したバイオマスプラスチック開発においては、主にリグニンなどの多量体の分解物として期待されるモノリグノールやその誘導体が注目されている。以下に、主要なモノリグノール誘導体およびバイオマスプラスチック化の先行研究に関して紹介する。

1-3-1 バニリンおよびバニリン酸

バニリンは世界で最も利用される香料であり、バニラ香料として食品や化粧品等に利用される。バニリン生産量の約 85%が石油、約 15%が木質バイオマス、1%未満がバニラビーンズを原料としており[10]、食品用途では特に天然バニリンの需要が非常に高い。このため、クローブオイルの主成分であるオイゲノール[11]やフェルラ酸[12-15]、グルコース[16, 17]などを原料とした酵素や微生物合成による天然バニリンの生産に関する研究が盛んに行われており、天然バニリンの大量生産が期待される。

植物由来芳香族成分を利用したバイオマスプラスチックの研究においても、バニリンおよびバニリンの酸化体であるバニリン酸(VA)が最も注目されており、様々なモノマーやポリマーが合成されている[18-22]。バニリンおよびバニリン酸ベースポリマーは多くの場合で非晶性となり、熱物性はガラス転移点 T_g が -13-139 °C の値を取り、結晶性ポリマーの融点 T_m としては 77-254 °C のものが報告されている。Scheme 1-1 に主要なバニリンおよびバニリン酸を利用したモノマーとその合成経路を示す。



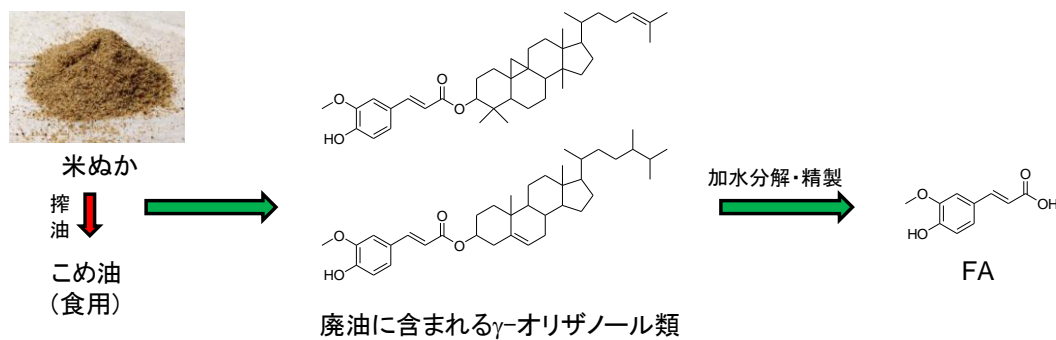
Scheme 1-1 バニリンおよびバニリン酸を原料とした主なモノマーと合成経路

1-3-2 フェルラ酸(FA)

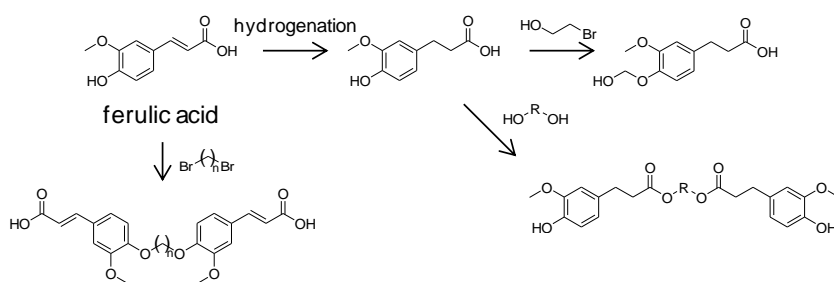
FA は、植物細胞壁の主要構成成分であるリグニンやポリフェノールなどの前駆体に当たる桂皮酸誘導体の 1 種であり、米や小麦、ライ麦などのぬかに γ -オリザノールとして多く含まれている[23]。米ぬかなどからの食用油製造における廃油から FA を製造する工業技術が開発され[24]、世界で年間 318 トンの FA が生産されている[25]。FA の用途としては抗酸化作用を利用した食品添加物や紫外吸収作用を利用した化粧品の原料としての利用が挙げられる (Scheme 1-2)。

FA のバイオマスプラスチック利用としては、バニリン類同様に盛んに行われており、フェルラ酸ポリエステル(PFA)が報告されている[26, 27]。しかし、PFA は成形に必要とされる溶解

性や熱可塑性に乏しい結晶性ポリマーであることから、成形性を付与するため様々なモノマーやポリマーが合成された[18, 19, 28-35]。フェルラ酸ベースポリマーは多くの場合で非晶性となり、熱物性はガラス転移点 T_g が-33-135 °C の値を取り、 T_m の報告例はない状況にある。Scheme 1-3 に主要なフェルラ酸を利用したモノマーとその合成経路を示す。



Scheme 1-2 フェルラ酸の製造工程

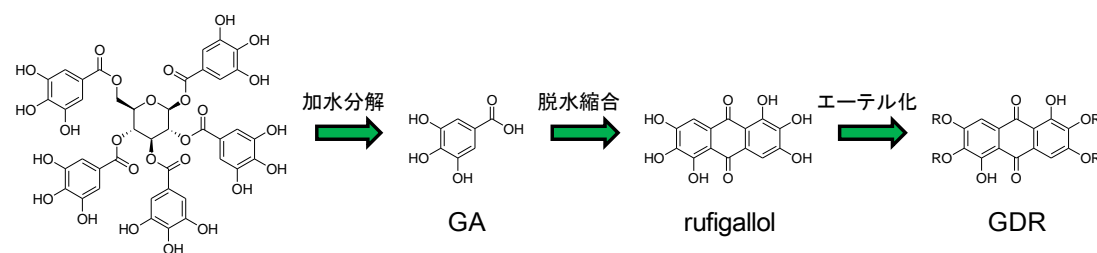


Scheme 1-3 フェルラ酸を原料とした主なモノマーと合成経路

1-3-3 没食子酸(GA)

GAは加水分解性タンニンの主要構成成分であり、加水分解性タンニンは五倍子や没食子などの虫こぶや芍薬の根、牡丹の根皮などに含まれる[8, 36]。加水分解性タンニンはグルコースなどの多価アルコールに複数のGAがエステル結合した化学構造をしており、タンニン酸として入手可能である。タンニンやGAの用途としては、お歯黒や没食子インク、写真の現像液、酸化防止剤の原料などが挙げられる[36, 37]。GAはカルボキシル基が1つにフェノール性水酸基が3つと多くの官能基を持つ芳香族ヒドロキシ酸であり、脱水剤と共に加熱することで2量体を形成し、6つのフェノール性水酸基を持つルフィガロールが得られる[38, 39]。ルフィガロールの1,5位水酸基はキノン部位と分子内水素結合を形成するため、ナトリウムイオンを使用することで他の2,3,6,7位水酸基のみを選択的にエーテル化でき、これにより4つのアルコキシ基Rを持つアントラキノンジオール(GDR)が得られる[39-44]。

GDRはアントラキノノン骨格のもつ化学的安定性と剛直性に加え、任意に導入可能な4つのアルコキシ基を持つことから、GDRを利用したポリマーの材料物性の制御が可能と考えられる。このため、GDRはポリマービルディングブロックとして有用と考えられるが、GDRを利用したポリマーの報告例はポリエーテルのみで材料物性等の報告はない状況にある[43, 44]。



Scheme1-4 バイオマスから合成されるアントラキノンジオールモノマー

1-4 本論文の目的および研究内容

合成プラスチックは 20 世紀初頭に登場し、多くの技術開発により様々な機能の高度化を伴いながら世界で広く利用されるようになった素材である。しかし、現在利用される多くの合成プラスチックは様々な環境負荷を引き起こしている。このような合成プラスチックによる環境負荷を改善するため、世界中で植物バイオマス由来の原料を利用したバイオマスプラスチックが注目されている。今後、より広い範囲でのバイオマスプラスチック利用を促進する上で、高強度・高耐熱性を持つエンジニアリングプラスチックやスーパーエンプラとして利用可能なバイオマスプラスチックの開発が求められている。しかしながら、バイオマスプラスチックにおいて利用される芳香族モノマーの多くは糖を原料として合成されており、多くの植物由来芳香族化合物が有効利用されていない現状にある。これは、多くの植物由来芳香族化合物をターゲットとしたバイオマスプラスチック開発がリグニンモノマーを対象としている一方で、リグニンの効率的な分解方法が確立されておらず実用化が困難であることが原因となっている。このような背景から、本研究では大量生産可能な植物由来芳香族化合物を原料としたバイオマスプラスチックの新規合成法の開発および高強度・高耐熱性バイオマスプラスチック開発に向けた分子設計を研究対象として行った。

第 2 章「フェルラ酸・グリシン由来ポリエステルアミド合成におけるモノマー構造の検討」では、植物由来芳香族化合物としてフェルラ酸をターゲットとしたポリエステルアミド合成における末端置換基の影響を調べた。フェルラ酸は米ぬかを原料とした米油の製造において発生する残渣から得られる芳香族化合物であり、工業的な製造技術が確立されている。フェルラ酸はカルボキシル基と水酸基を持つことから、ポリエステルビルディングブロックとしての利用が期待される。しかし、フェルラ酸ポリエステルは熱溶解性や汎用溶媒への溶解性を持たず成形不能という課題があり、共重合体化が必要とされている。以上の背景から第 2 章においては、フェルラ酸とグリシンのアミド化により得られる規則性モノマー(Figure 1-3)を用いて重合条件下における副反応の追跡や重合条件に関する調査を行った。

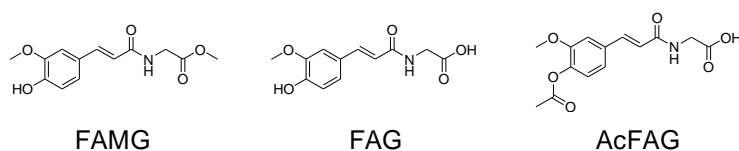


Figure 1-5 フェルラ酸・グリシン規則性モノマーの化学構造

第3章「バニリン酸およびフェルラ酸を含むポリエーテルエステルアミド重合法の探索と物性解析」では、第2章より得られた知見を基にバニリン酸またはフェルラ酸、4-アミノ酪酸または6-アミノヘキサン酸、2-ハロゲン化エタノールをユニットとして含む、脂肪族水酸基とカルボン酸メチルエステルを末端に持つ4種類の規則性モノマー (Figure 1-4) を調製し、チタンおよびスズ触媒を利用した熔融重合による規則性ポリエーテルエステルアミドの合成法の探索および物性解析を行った。

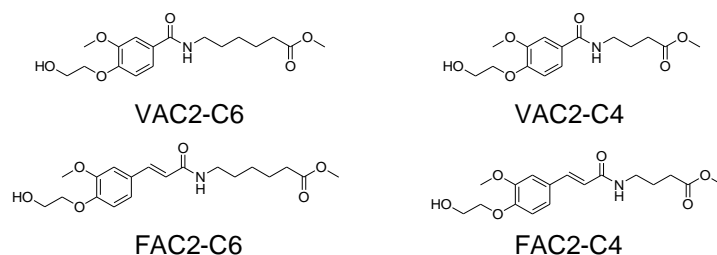
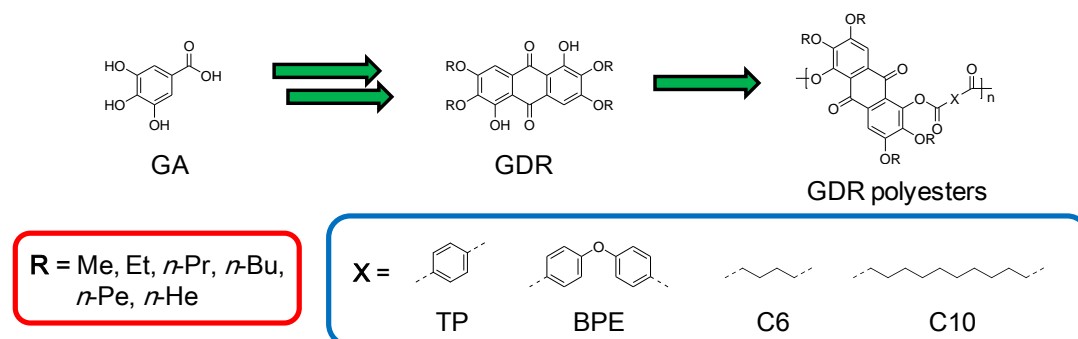


Figure 1-6 規則性エーテルエステルアミドモノマーの化学構造

第4章「没食子酸由来アントラキノンジオールを用いたポリエステル合成」では、没食子酸を原料として2段階の反応で得られる1,5-ジヒドロキシ-2,3,6,7-テトラアルコキシアントラキノン (GDR) を用いてアジピン酸、セバシン酸、テレフタル酸、4,4'-ジカルボキシビフェニルエーテルと重合し、ポリエステルの調製を行った (Scheme 1-3)。アントラキノン3環式の芳香族化合物であり、その剛直性や強固な π - π スタッキングを持つことから、高強度・高耐熱性が期待される一方で溶解性・熱可塑性が喪失する懸念があり取り扱いが難しい。ここで、GDR ポリエステルは4つのアルコキシ基 R とジカルボン酸コモノマー X を必要とすることから力学強度・耐熱性と溶解性・熱可塑性の制御が可能であると考えられる。このような背景から、本研究では側鎖 R および主鎖 X が GDR ポリエステルの各種物性に与える影響を調べることを目的として、GDR および GDR ポリエステル調製法に関する調査を行った。



Scheme 1-5 没食子酸由来アントラキノンジオールポリエステル合成

第 5 章「没食子酸由来アントラキノンジオールを用いたポリエステル^oの熱物性および力学物性解析」では、側鎖 **R** および主鎖 **X** の構造が **GDR** ポリエステルの熱物性や機械物性に与える影響を明らかにするため、第 4 章で合成した 24 種の **GDR** ポリエステルの耐熱分解性や熱物性、キャストフィルムの作製および引張試験を行った。

第 6 章「総括」では、上記の実験で得られた結果について概説するとともに、植物由来芳香族化合物を原料としたバイオマスプラスチックの分子設計および重合法や分子構造が各種物性に与える影響に関する知見をまとめた。また、本研究で得られた成果と課題、および今後の方向性をまとめた。

1-5 参考文献

- [1] R. Geyer, J. R. Jambeck, K. L. Law, Production, use, and fate of all plastic ever made. *Sci. Adv.*, **3**, e1700782 (2017)
- [2] J. R. Jambeck, R. Geyer, C. Wilcox, T. R. Siegler, M. Perryman, A. Andray, R. Narayan, K. L. Law, Plastic waste inputs from land into ocean. *Science*, **347**, 768-771 (2015)
- [3] D. K. A. Barnes, F. Galgani, R. C. Thompson, M. Barlaz, Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environment. *Philos. Trans. R. Soc. B*, **364**, 1985-1998 (2009)
- [4] Tadahisa Iwata. Biodegradable and Bio-Based Polymers: Future Prospects of Eco-Friendly Plastics. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, 3210-3215.
- [5] 岩田忠久、バイオベースプラスチックの最近の進歩、高分子学会子、**2017**、66 巻 2 月号 73-78
- [6] 日本バイオプラスチック協会: <http://www.jbpaweb.net/index.htm>.
- [7] 高分子学会、天然素材プラスチック: 共立出版: 2006.
- [8] 福島和彦, 船田良, 杉山淳司, 高部圭司, 梅澤俊明, 山本浩之. 木質の形成 バイオマス科学への招待: 海青社: 2003.
- [9] 西谷和彦, 梅澤俊明. 植物細胞壁: 講談社: 2013
- [10] Maxence Fache, Bernard Boutevin, and Sylvain Caillol. Vanillin Production from Lignin and Its Use as a Renewable Chemical. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2016**, *4*, 35-46.
- [11] Hocking M. B. Vanillin: synthetic flavoring from spent sulfite liquor. *J. Chem. Educ.*, **1997**, *74*, 1055.
- [12] Bomgardner M. M. Following Many Routes To Naturally Derived Vanillin. *Chem. Eng. News*, **2014**, *92*, 14.
- [13] Lesage-Meessen L., Stentelaire C. Lomascolo A., Couteau D., Asther M., Moukha S. et al Fungal transformation of ferulic acid from sugar beet pulp to natural vanillin. *J. Sci. Food Agric.*, **1999**, *79*, 487-490.
- [14] Muheim A., Lerch K. Towards a high-yield bioconversion of ferulic acid to vanillin. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **1999**, *51*, 456-461.
- [15] Rosazza J., Huang Z., Dostal L., Volm T. Rousseau B. Review: biocatalytic transformations of ferulic acid: an abundant aromatic natural product. *J. Ind. Microbiol.*, **1995**, *15*, 457-471.
- [16] Li K. Frost J. Synthesis of vanillin from glucose. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10545-10546.
- [17] Hansen J., Hansen E. H., Sompalli H. P., Sheridan J. M., Heal J. R., Hamilton W. D. O. Compositions and methods for the biosynthesis of vanillin or vanillin beta-D-glucoside. WO Patent 2013022881A8, March 21, 2013.
- [18] Audrey Llevot, Etienne Grau, Stéphane Carlotti, Stéphane Grelier. Henri Cramail. From Lignin-derived Aromatic Compounds to Novel Biobased Polymers. *Macromol. Rapid Commun.*, **2016**,

37, 9-28.

- [19] Bimlesh Lochab, Swapnil Shukla, and Indra K. Varma. Naturally occurring phenolic sources: monomers and polymers. *RSC Adv.*, **2014**, *4*, 21712-21752.
- [20] Laurent Mialon, Alexander G. Pemba, and Stephen A. Miller. Biorenewable polyethylene terephthalate mimics derived from lignin and acetic acid. *Green Chem.*, **2010**, *12*, 1704-1706.
- [21] A. Llevot, E. Grau, S. Carlotti, S. Grelier, and H. Cramail. ADMET polymerization of bio-based biphenyl compounds. *Polym. Chem.*, **2015**, *6*, 7693-7700.
- [22] Ha Thi Hoang Nguyen, Gabriel N. Short, Pengxu Qi, and Stephen A. Miller. Copolymerization of lactones and bioaromatics *via* concurrent ring-opening polymerization/polycondensation. *Green Chem.*, **2017**, *19*, 1877-1888.
- [23] Hesham R. El-Seedi, Asmaa M. A. El-Said, Shaden A. M. Khalifa, Ulf Göransson, Lars Bohlin, Anna-Karin Borg-Karlson, and Rob Verpoorte. Biosynthesis, Natural Sources, Dietary Intake, Pharmacokinetic Properties, and Biological Activities of Hydroxycinnamic Acids. *J. Agric. Food Chem.*, **2012**, *60*, 10877-10895.
- [24] 谷口久次, 野村英作, 築野卓夫, 南晴康, 加藤浩司, 林千恵子. フェルラ酸の製造方法. 特許第 2095088 号.
- [25] Global Ferulic Acid Industry 2015 Market Research Report; QYR09153536; QYResearch: Deerfield Beach, FL, 2015.
- [26] Elias HG and Palacios JA. Poly(ferulic acid) by thionyl chloride activated polycondensation. *Makromol. Chem.*, **1985**, *186*, 1027-1045.
- [27] Tran HT, Matsusaki M, Shi D, Kaneko T, and Akashi M. Synthesis and properties of coumaric acid derivative homo-polymers. *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.*, **2008**, *19*, 75-85.
- [28] Ha Thi Hoang Mnguyen, Marcus H. Reis, Pengxu Qi, and Stephen A. Miller. Polyethylene Ferulate (PEF) and congeners: polystyrene mimics derived from biorenewable aromatics. *Green Chem.*, **2015**, *17*, 4512-4517
- [29] Pion F, Ducrot P-H, and Allais F. Renewable Alternating Aliphatic-Aromatic Copolyesters Derived from Biobased Ferulic Acid, Diols, and Diacids: Sustainable Polymers with Tunable Thermal Properties. *Macromol. Chem. Phys.*, **2014**, *215*, 431-439.
- [30] Wang SQ, Kaneko D, Kan K, Jin X, Kaneko T. Syntheses of hyperbranched liquid-crystalline biopolymers with strong adhesion from phenolic phytomonomers. *Pure and Appl. Chem.*, **2012**, *84*, 2559-2568.
- [31] Du J, Fang Y, Zheng Y. Synthesis and characterization of poly(L-lactic acid) reinforced by biomesogenic units. *Polym. Degrad. and Stabil.*, **2008**, *93*, 838-845.
- [32] Du J, Fang Y, Zheng Y. Synthesis, characterization and biodegradation of biodegradable-cum-photoactive liquid-crystalline copolyesters derived from ferulic acid. *Polymer*,

2007, *48*, 5541-5547.

[33] Oulame MZ, Pion F, Allauddin S, Raju KVS, Ducrot P-H, Allais F. Renewable alternating aliphatic-aromatic poly(ester-urethane)s prepared from ferulic acid and bio-based diols. *Eur. Polym. J.*, **2015**, *63*, 186 - 193.

[34] Ouimet MA, Griffin J, Carbone-Howell AL, Wu W-H, Stebbins ND, Di R, Uhrich KE, Biodegradable ferulic acid-containing poly(anhydride-ester): degradation products with controlled release and sustained antioxidant activity. *Biomacromolecules*, **2013**, *14*, 854 -861.

[35] Ouimet MA, Faig JJ, Yu w, Uhrich KE, Ferulic acid-based polymers with glycol functionality as a versatile platform for topical applications. *Biomacromolecules*, **2015**, *16*, 2911-2919.

[36] I. Mueller-Hervey. Analysis of hydrolysable tannins. *Anim. Feed. Sci. Technol.* **2001**, *91*, 3-20.

[37] Ch. Raghu Babu, N. Sowjanya, Dr. D. Saravamangala. Production of Gallic acid-A Short Review. *Ijstr. Human*, **2016**, *4*, 125-132.

[38] J. Grimshaw and R. D. Haworth. Flavogallol. *J.Chem. Soc.* **1956**, *0*, 4225-4232.

[39] H. K. Bisoyi and S. Kumar. Microwave-assisted synthesis of rufigallol and its novel room-temperature liquid crystalline derivatives. *Tetrahedron Lett.*, **2007**, *48*, 4399-4402.

[40] S. Kumar. Rufigallol-based self-assembled supramolecular architectures. *Phase Transitions*. **2008**, *81*, 113-128.

[41] K. S. Raja, S. Ramakrishnan, and V. A. Raghunathan. Asymmetric Discotic Liquid Crystals Based on Rufigallol. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1630-1637.

[42] S. Kumar, J. J. Naidu, and S. K. Varshney. Novel monofunctionalized electron-deficient anthraquinone-based discotic liquid crystals. *Liq. Cryst.* **2003**, *30*, 319-323.

[43] K. S. Raja, V.A. Raghunathan, and S. Ramakrishnan. Synthesis and Properties of Main Chain Discotic Liquid Crystalline Polyethers Based on Rufigallol. *Macromolecules*. **1998**, *31*, 3807-3814.

[44] H. K. Bisoyi, and S. Kumar. Carbon nanotubes in triphenylene and rufigallol-based room temperature monomeric and polymeric discotic liquid crystals. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 3032-3039.

第2章 フェルラ酸・グリシンポリエステルアミド合成におけるモノマー構造の検討

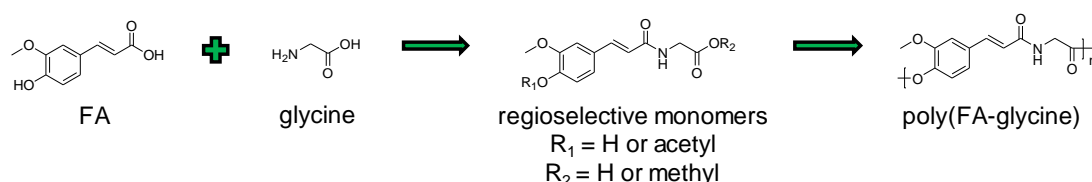
2-1 緒言

フェルラ酸(FA、Scheme 2-1)は植物細胞壁の主要構成成分であるリグニンやポリフェノールなどの前駆体にあたる桂皮酸誘導体の1種であり、米や小麦、ライ麦などのぬかに多く含まれている[1]。従来、FAはバニリンとマロン酸の縮合により製造されていたが[2]、米ぬかから食用油を製造する際に排出される廃油から工業的な製造技術が開発され[3]、バイオベースマテリアルとして工業的に利用可能な化合物となった。FAは抗酸化作用[4]や紫外吸収作用[5]を示すことから食品添加剤や日焼け止めなどに利用されている。

FAの縮合やアセチル化FAの脱酢酸によるFAポリエステル(PFA)の合成が報告されている[6, 7]。しかし、PFAは汎用溶媒に対する溶解性や熱溶解性を持たない結晶性ポリマーであった。PFAに成形性を付与するため、FAと様々な化合物との共重合体化が行われ、ポリエステル[8-11]やポリエーテルエステル[12]、ポリエステルウレタン[13]、ポリアンハイドライドエステル[14, 15]が合成され、汎用溶媒に対する溶解性の獲得に成功した。しかし、モノマーユニットの配列がランダムまたは繰返し単位が大きい場合には結晶性を持たず[8-11, 13-15]、交互共重合体では熱溶解性を示さなかった[12]。

本研究では、FAを原料とした熱成形可能な結晶性材料の創製を目的として、FAを含む規則配列モノマーを調製し、そのモノマーの重合による規則配列FAコポリエステルの合成を検討した。FAとの共重合モノマーとしては、アミノ酸を選択した。アミノ酸を選択した理由としては、新規に導入されるアミド結合がエステル結合より耐熱分解性が高く、水素結合によるポリマーの分子間相互作用向上が見込めるだけでなく、豊富な種類の天然由来アミノ酸の利用が可能となる点が挙げられる。

第2章では、アミノ酸の中でも最も単純なグリシンを使用して、FA・グリシン規則配列モノマーの分子設計と調製、末端構造が規則配列モノマーの重合性に与える影響を調査した。



Scheme 2-1 Synthesis strategy of regioselective poly(ester-amide) from FA and glycine.

2-2 実験

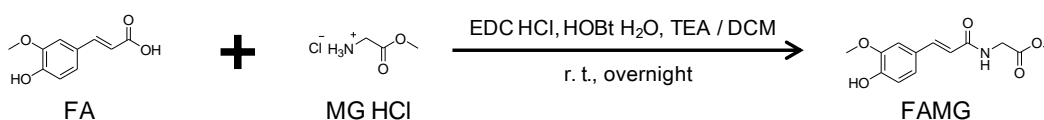
2-2-1 試料

フェルラ酸(FA)、グリシンメチルエステル塩酸塩(MG HCl)、トリエチルアミン(TEA, >99%)、塩酸(35-37%)、硫酸(>95%)、水酸化ナトリウム(>93%)、硫酸ナトリウム(>99%)、無水酢酸(>97%)、メタノール(>99.5%)、ジクロロメタン(DCM, >99%)、クロロホルム(>99%)は和光純薬株式会社より購入した。1-(3-ジメチルアミノプロピル)-3-エチルカルボジミド塩酸塩(EDC HCl, >97%)、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール-水合物(HOBt H₂O, >97%)は東京化成工業株式会社より購入した。

2-2-2 フェルラ酸・グリシン規則性モノマーの調製

N-Feruloylglycine methyl ester (FAMG)

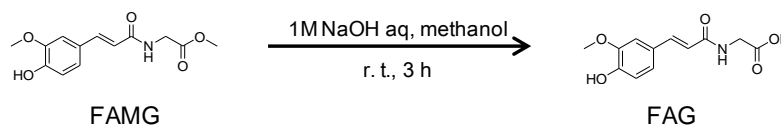
FA 3.51 g (18.0 mmol)、MG HCl 2.29 g (18.2 mmol)、HOBt H₂O 3.66 g (27.1 mmol)に DCM 200 mL を加え氷冷した。氷冷後、EDC HCl 4.24 g (22.1 mmol)、TEA 11.4 ml (81.0 mmol)を加え、室温で一晩反応させた。反応後、有機相を 2M HCl aq で洗浄し、Na₂SO₄により乾燥した。減圧により DCM 溶液を濃縮し再結晶により FAMG 2.37 g (48.7 %)を得た。



Scheme 2-2 Synthesis of FAMG from FA with MG HCl using a coupling agent.

N-Feruloylglycine (FAG)

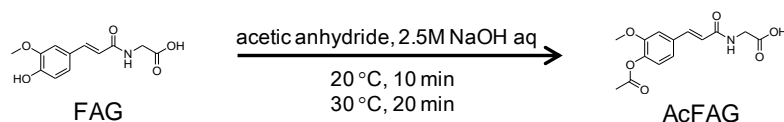
FAMG 2.65 g (10.0 mmol)に methanol 70 ml と 1M NaOH aq 20 mL を加えた。混合物を室温で 3 h 反応させた。反応後、1M H₂SO₄ aq 10 mL により中和し、methanol と Na₂SO₄を加え乾燥した。生成した塩をろ別し、溶媒を減圧により除去し FAG 2.40 g (95.4 %)を得た。



Scheme 2-3 Synthesis of FAG by a hydrolysis of FAMG.

N-(4-O-Acetylferuloyl)glycine (AcFAG)

氷冷下で FAG 2.26 g (9.0 mmol)を 2.5M NaOH aq 9.0 ml に溶解させ、acetic anhydride 1.1 ml (11.6 mmol)を加えた。溶液を 20 °C で 10 min、30 °C で 20 min 攪拌し反応させた。反応後、氷冷下で 1M H₂SO₄ aq を加え中和し、CHCl₃により目的物を抽出した。CHCl₃相を Na₂SO₄により乾燥し、減圧により溶媒を除去することで粗生成物を得た。生成は ethyl acetate/hexane (1/2, v/v)で行い白色粉末 1.04 g (収率：39.4 %)を得た。



Scheme 2-4 Synthesis of AcFAG from FAG with acetic anhydride by Schotten-Baumann reaction.

2-2-3 FAMG および AcFAG の熔融重合検討

FAMG 200 mg または AcFAG 500 mg をナスフラスコに加え、オイルバス中で 200 °C に加熱した後、減圧(< 3 kPa)した。重合時間は 1-16 h で行った。

2-2-4 解析

化合物の構造解析は核磁気共鳴分光分析(^1H , ^{13}C NMR)およびフーリエ変換赤外分光分析(FT-IR)により行った。 ^1H , ^{13}C NMR は JEOL JNM-ECA500 FT-NMR spectrometer を使用し、サンプル濃度 1-10 mg/mL で行った。FT-IR は Nicolet Magna 6700 spectrometer (Thermo scientific) を使用し、測定法に KBr 錠剤法を用いた。測定試料 0.5-2 mg に対して KBr 200 mg を加え錠剤を作製した。測定範囲：600-4000 cm^{-1} 、積算回数：64 回、分解能：4 cm^{-1} で測定した。

ポリマーの分子量測定は、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により行い、Shimadzu LC-10 system に Shodex K-806M と K-802 カラムを装着して使用した。GPC 溶媒には chloroform/phenol (9/1, v/v) を使用し流速：0.8 mL/min で測定し、polystyrene スタンダード(PSst)を使用して算出した。

化合物の熱物性測定は熱重量解析(TGDTA)および示差走査熱量測定(DSC)、偏光顕微鏡(POM)観察により行った。TGDTA は STA6000 (Perkin Elmer) を使用し、サンプル：2 - 4 mg、窒素流下、昇温速度：10 °C/min、温度範囲：rt.-900 °C の条件で測定した。DSC は DSC 8500 (Perkin Elmer) を使用して行った。モノマーの融点測定ではサンプル重量：2-4 mg、窒素雰囲気下、昇温速度：10 °C/min、温度範囲：0-200 °C の条件で行った。ポリマーの熱分析では昇温速度：10 °C/min で 0-300 °C まで昇温後、冷却速度：200 °C/min で 300-0 °C まで冷却し、再度 10 °C/min で 0-300 °C まで昇温した。DMA は dynamic mechanical analyzer (DMA 8000, PerkinElmer) を使用し material pocket (PerkinElmer) を用いて、粉末サンプルを昇温速度：5 °C/min、曲げモード、付加周波数測定：1.0 Hz の条件で測定を行った。POM 観察は Nikon 偏光顕微鏡 ECLIPSE E600W POL にジャパンハイテック株式会社製顕微鏡用急冷急加熱装置を設置し、形態の熱的变化を観察した。

2-3 結果と考察

2-3-1 フェルラ酸・グリシン規則性モノマーの調製

FA・グリシン規則性モノマーとしては、FA とグリシンをそれぞれエステル化したタイプ 1 とアミド化したタイプ 2 が考えられる(Figure 2-1)。タイプ 1 では反応性末端としてグリシンのアミノ基と FA のカルボキシル基を持ち、タイプ 2 では FA のフェノール性水酸基とグリシンのカルボキシル基を持つ。

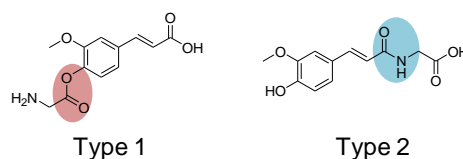


Figure 2-1 Two types of regioselective FA-glycine monomer

タイプ 1 の重合にはポリアミドの合成法が適応でき、①カルボン酸とアミンの脱水縮合、②カルボン酸クロリドとアミンの縮合、③カルボン酸の *p*-ニトロフェノールエステルとアミン *p*-トルエンスルホン酸塩の縮合などが候補となる(Figure 2-2)。一般的にこれらの手法はジカルボン酸とジアミンからのポリアミド合成に使用される方法であり、双性イオンであるタイプ 1 の FA・グリシン規則性モノマーではモノマー調製、特に精製工程で困難が予測される。

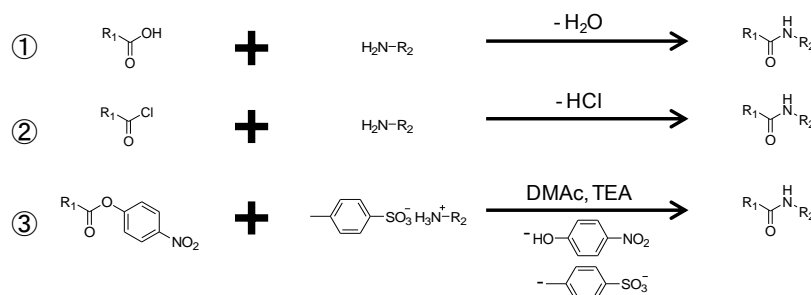


Figure 2-2 Synthesis methods of polyamides from carboxylic acid and amine derivatives.

タイプ 2 の重合にはポリエステル合成法が適応でき、④カルボン酸と水酸基の脱水縮合、⑤カルボン酸エステルと水酸基のエステル交換、⑥カルボン酸と酢酸エステルの脱酢酸、⑦カルボン酸クロリドと水酸基の縮合が候補となる(Figure 2-3)。⑦の合成法に使用する酸クロリドの調製は、タイプ 2 の FA・グリシン規則性モノマーの分子内に水酸基が存在することから副反応制御や精製が困難と予想される。一方で、④-⑥の合成法に使用する FA・グリシン規則性モノマーは比較的取り扱いが容易と予測される。このため、FA・グリシン規則性モノマーとして、④-⑥の合成法に利用可能なタイプ 2 を選択し調製を行った。

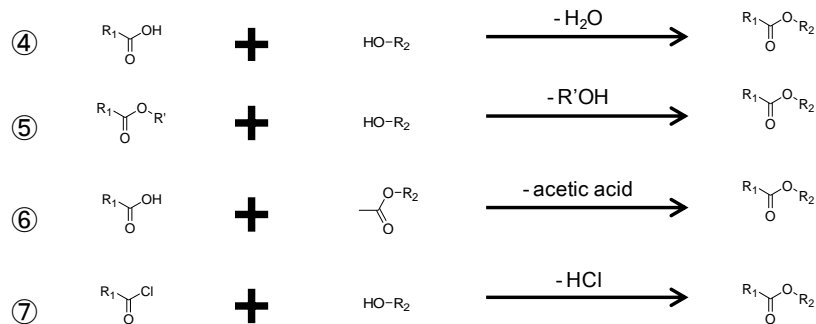
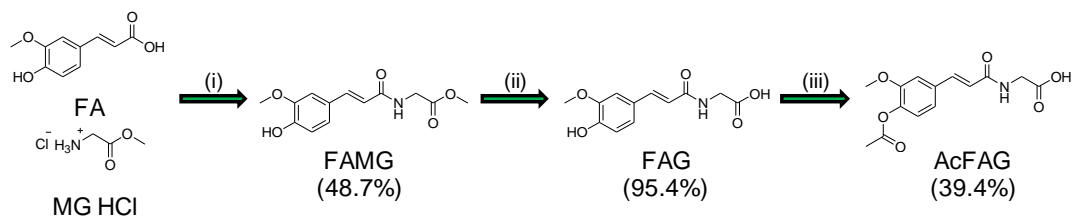


Figure 2-3 Synthesis methods of polyesters from carboxylic acid and alcohol derivatives.

タイプ2のFA・グリシン規則性モノマーの合成フローチャートを Scheme 2-5 に示す。得られた規則性モノマーはそれぞれ FAMG が⑤、FAG が④、AcFAG が⑥の重合法に対応する。FAMG は、ペプチド合成などに用いられる水溶性カルボジミド縮合剤 EDC HCl を用いて FA と MG のアミド化することで調製した。FAG は塩基性条件下で FAMG のメチルエステルを加水分解することで調製した。AcFAG は無水酢酸を使用した Schotten-Baumann 反応により FAG をアセチル化することで調製した。



Scheme 2-5 Synthesis of three types of regioselective FA-glycine monomers.

FAMG、FAG、AcFAG の化学構造解析を ^1H , ^{13}C NMR により行った(Figure 2-4)。FAMG の ^1H NMR スペクトルでは、芳香環およびビニル基のプロトン由来のシグナル(a-e)が 6.4-7.6 ppm、メチレン由来のシグナル(f)が 4.05 ppm、メトキシ基由来のシグナル(g)が 3.89 ppm、メチルエステル由来のシグナル(h)が 3.74 ppm にそれぞれ帰属された。FAG の ^1H NMR スペクトルでは、FAMG で見られたメチルエステル由来のシグナル(h)が消失しメチルエステルの加水分解が確認された。AcFAG の ^1H NMR スペクトルでは、導入したアセチル基由来のシグナル(i)が 2.25 ppm に出現しアセチル化が確認された。

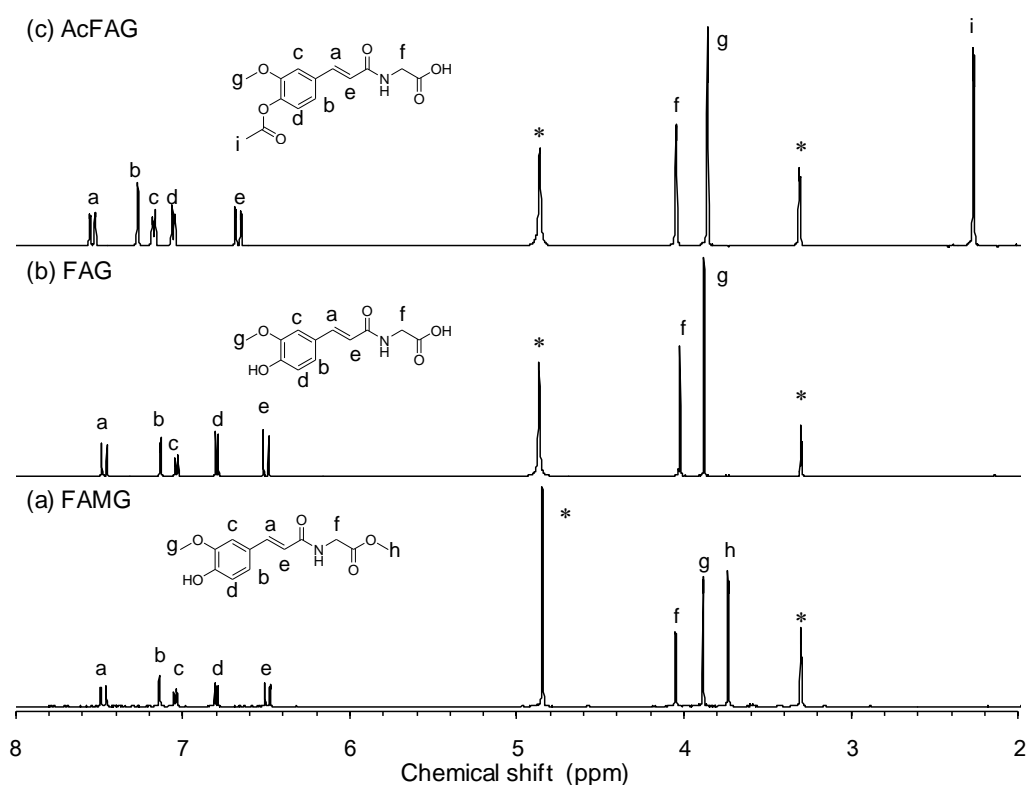


Figure 2-4 ^1H NMR spectra of (a) FAMG, (b) FAG, and (c) AcFAG (methanol- d_4 , * : solvent or H_2O)

FAMG の ^{13}C NMR スペクトルでは、エステル(1)およびアミド(2)のカルボニル由来のシグナルが 171.9 および 169.5 ppm、芳香環およびビニル基由来のシグナル(3-10)が 110-150 ppm、メトキシ基由来のシグナル(11)が 56.4 ppm、メチルエステル由来のシグナル(12)が 52.6 ppm、メチレン由来のシグナル(13)が 42.1 ppm にそれぞれ帰属された。FAG の ^{13}C NMR スペクトルでは、FAMG で見られたメチルエステル由来のシグナル(12)が消失し ^1H NMR スペクトルと同様にメチルエステルの加水分解が確認された。AcFAG の ^{13}C NMR スペクトルでは、導入したアセチル基由来のシグナル(14, 15)が 170.5 および 20.4 ppm に出現し ^1H NMR スペクトルと同様にアセチル化が確認された。

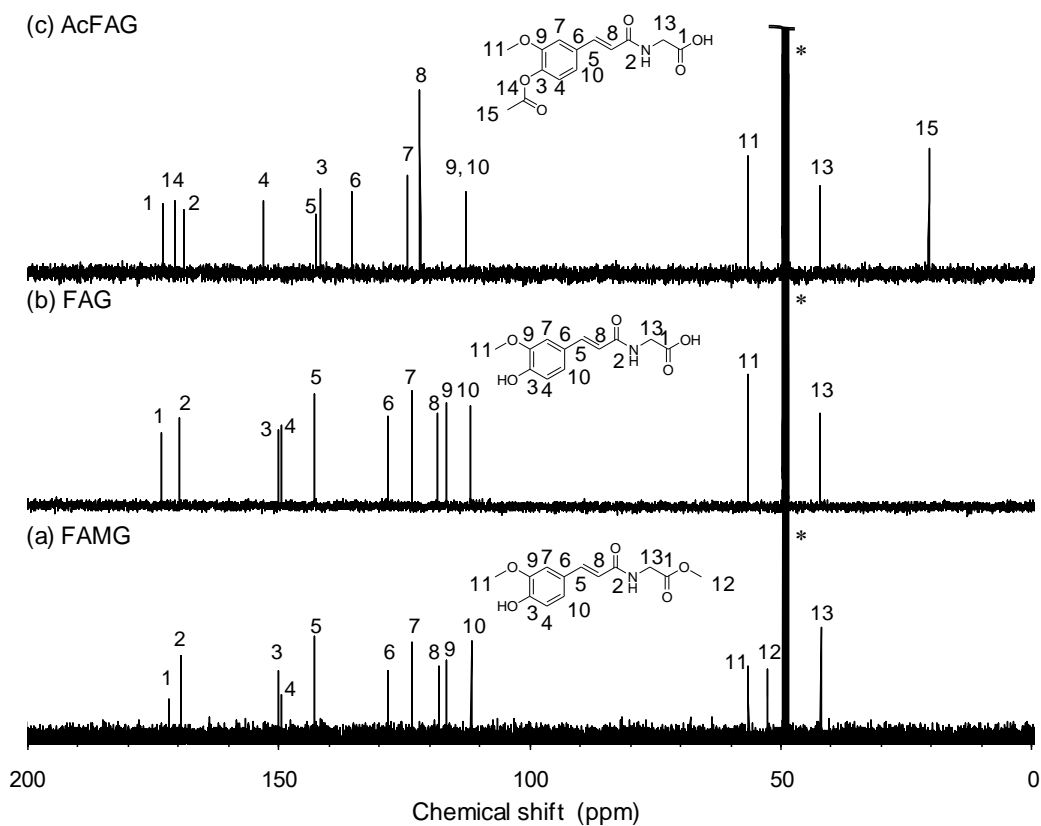


Figure 2-5 ^{13}C NMR spectra of (a) FAMG, (b) FAG, and (c) AcFAG (methanol- d_4 , *: solvent)

2-3-2 重合条件下における FAMG の規則性評価

FAMG の熔融重合条件を決定するために、FAMG の熱物性評価を TGA と DSC により行った。TGA 曲線および DSC 曲線をそれぞれ Figures 2-6, 2-7 に、熱物性データを Table 2-1 に示す。FAMG の 5% 重量減少温度が 239 °C、融点が 125 °C であることから、熱分解温度より低くなるべく高温の 200 °C を重合温度と想定して、FAMG の規則構造の安定性を調査した。

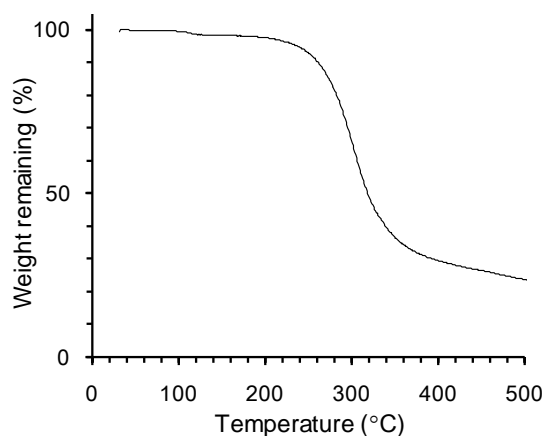


Figure 2-6 TGA curve of FAMG (10 °C/min)

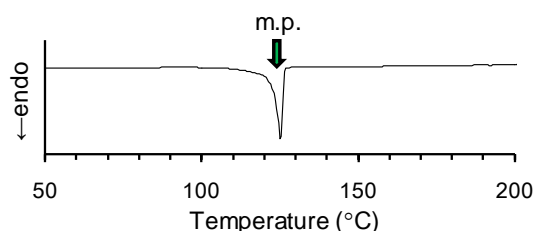


Figure 2-7 DSC curve of FAMG (10 °C/min)

Table 2-1 Thermal properties of FAMG

	m.p. °C	$T_{d5\%}$ °C	$T_{d50\%}$ °C
FAMG	125	239	321

FAMG を 200 °C で減圧下、1 h 攪拌したサンプルの ^1H NMR スペクトルを Figure 2-8 に示す。脱離基として導入したメチルエステルのシグナル(3.8 ppm)は、FA のメトキシ基のシグナル(3.9 ppm)と比較して積分値の減少が見られず、無触媒条件でのエステル交換反応の進行は見られなかった。一方で、5.8、6.1 ppm に新たなシグナルが見られ、二重結合における副反応が確認された[16]。以上から、FAMG における二重結合の熱安定性が低く、熔融重合に適さないことが明らかとなった。同様に、FAMG のメチル保護基を脱保護した FAG でも二重結合における副反応が予想されることから、次に AcFAG の熱安定性や重合性の評価を行うこととした。

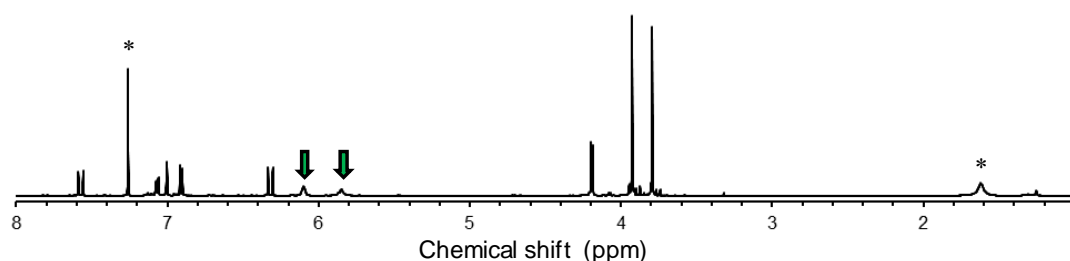


Figure 2-8 ^1H NMR spectrum of FAMG after heating at 200 °C for 1 h (chloroform- d_3 , * : solvent or H_2O)

2-3-3 重合条件下における AcFAG の評価

AcFAG の溶融重合条件を決定するために、FAMG と同様に AcFAG の熱物性評価を TGA と DSC により行った。TGA 曲線および DSC 曲線をそれぞれ Figures 2-9, 2-10 に、熱物性データを Table 2-1 に示す。AcFAG の 5% 重量減少温度が 194 °C、融点が 152 °C となり、FAMG より低い熱安定性および高融点を示した。AcFAG と FAMG の熱分解曲線を比較すると、AcFAG の方が熱分解の段数が多く、AcFAG の 2 段目の熱分解と FAMG の 1 段目の熱分解が同程度の温度域で観測された。このことから、AcFAG の初期における熱分解はアセチル基の脱離、即ち脱酢酸反応に由来すると推測される。このことから、熱分解の初期温度であり FAMG と同じ 200 °C に重合温度を想定して、反応性の評価を行った。

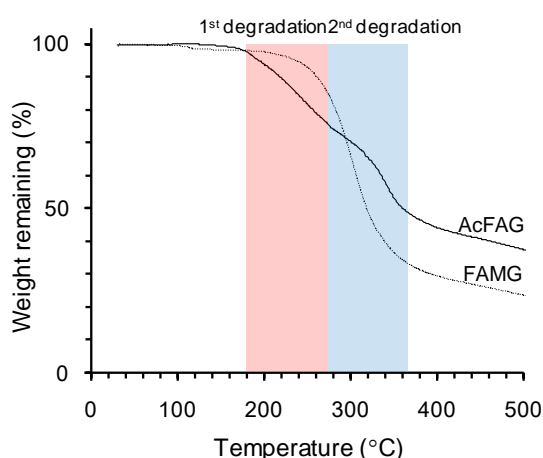


Figure 2-9 TGA curves of FAMG and AcFAG (10 °C/min)

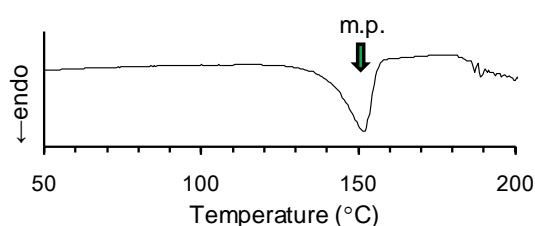


Figure 2-10 DSC curve of AcFAG (10 °C/min)

Table 2-2 Thermal properties of AcFAG

	m.p. °C	$T_{d5\%}$ °C	$T_{d50\%}$ °C
AcFAG	152	194	359

200 °C、減圧下で行った重合における AcFAG の仕込量、反応時間、収量および収率を Table 2-3 に示す。200 °C、減圧下で反応を開始すると AcFAG は始め淡黄色の融液となり、徐々に赤褐色に変化し約 30 min で固化した。得られたサンプルは PFA と同様に汎用溶媒に不溶または部分的に可溶であり、phenol や pentafluorophenol に可溶であった[6, 7]。GPC による PFAG の分子量評価を行い、16 時間反応させた PFAG16h において分子量が $M_n = 1.8 \times 10^3$, $M_w = 3.4 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.9$ となり低分子量ではあるが重合の進行が確認された。

Table 2-3 A summary of the polymerization of AcFAG

Sample	AcFAG	Reaction Time h	Recovery	
	mg		mg	%
PFAG1h	508	1	364	71.6
PFAG2h	500	2	343	68.6
PFAG4h	503	4	332	65.9
PFAG8h	504	8	362	71.6
PFAG16h	496	16	334	67.3

化学構造解析は ^1H NMR および FT-IR により行った。PFAG16h が部分的に可溶な $\text{DMSO-}d_6$ と可溶な pentafluorophenol+chloroform- d 混合溶媒を用いて測定した PFAG16h の ^1H NMR スペクトルを Figure 2-11 に示す。加熱後の FAMG で見られた FA の二重結合の副反応に由来する 6 ppm 付近のシグナルは、pentafluorophenol+chloroform- d 混合溶媒系では pentafluorophenol に由来するシグナルと重なるため確認できなかったが、 $\text{DMSO-}d_6$ 系で測定した ^1H NMR スペクトル上では 6 ppm 付近にシグナルは見られなかった。 $\text{DMSO-}d_6$ と pentafluorophenol+chloroform- d 混合溶媒の場合で同様の ^1H NMR スペクトルが得られたことから、 DMSO 可溶画分と不溶画分で構造的に大きな差はないと推測される。また、FA のメトキシ基とグリシンのメチレンに由来するシグナルが 3.8 ppm 付近で重なっており、規則性等の評価は行えなかった。末端アセチル基由来のシグナル(2.2-2.6 ppm)が見られることから GPC の結果と同様に低分子量体であることが確認された。

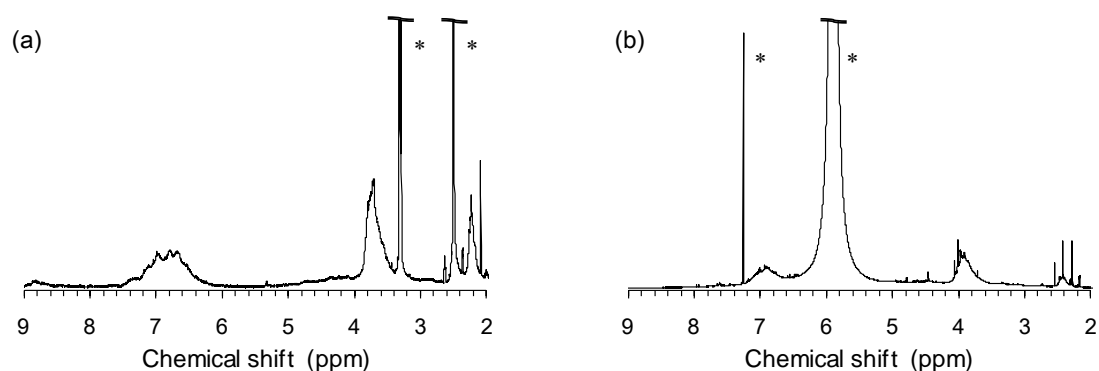


Figure 2-11 ^1H NMR spectra of PFAG16h (a) $\text{DMSO-}d_6$, soluble fraction, (b) pentafluorophenol +chloroform- d , (* : solvent or H_2O)

2-3-4 PFAG の熱物性解析

AcFAG を 16 時間反応させることで得られた PFAG16h の熱物性を TGA、DSC、DMA 測定により行った。TGA 曲線、DSC 曲線、DMA プロットをそれぞれ Figures 2-13, 2-14, 2-15 に、熱物性データを Table 2-4 に示す。AcFAG の 5%重量減少温度は 297 °C となり、300 °C 近い耐熱分解性を示した。DSC および DMA 測定からは、ガラス転移点(T_g)がそれぞれ 189 °C および 217 °C に見られたが、融点は観測されなかった。一方で、熱可塑性を確認するために POM 観察を行ったところ、ガラス転移点以上で流動性を示さず、300 °C で熱分解を伴いながら流動することが確認された(Figure 2-16)。以上から、PFAG は熱分解温度以上に緩和を有することが示唆され、熱可塑性を示さないことが分かった。このため、熱可塑性・結晶性 FA ベースポリマーの開発を行うためには、グリシンより長鎖のアミノ酸やその他の柔軟なモノマーの導入が必要になると推測される。

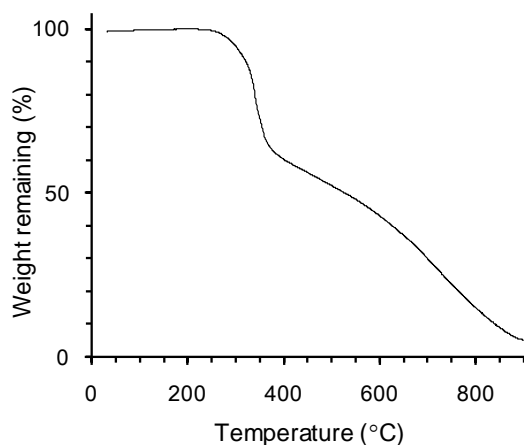


Figure 2-13 TGA curve of PFAG16h (10 °C/min)

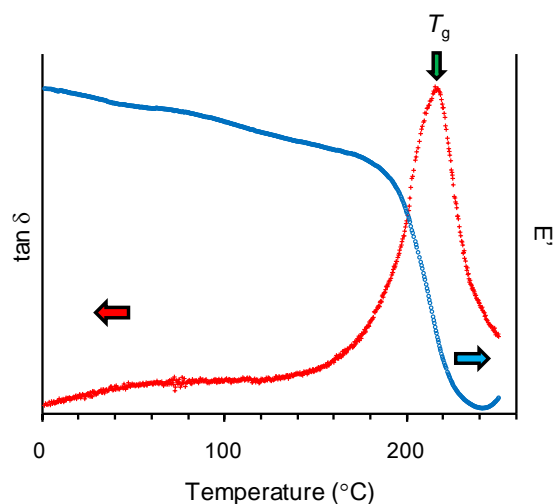


Figure 2-15 DMA plots of PFAG16h (5 °C/min)

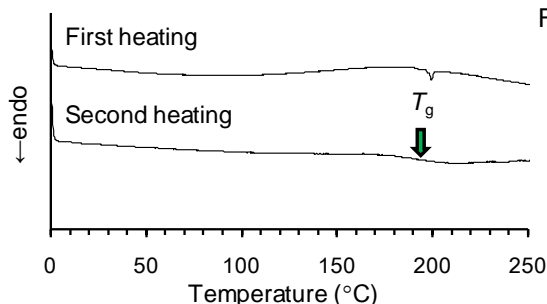


Figure 2-14 DSC curve of PFAG16h (10 °C/min)

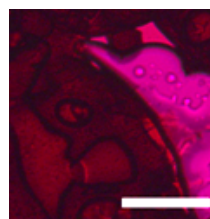


Figure 2-16 A POM photo of PFAG16h at 300 °C (scale bar: 200 μm)

Table 2-4 Thermal properties of PFAG16h

	T_g	$T_{d5\%}$	$T_{d50\%}$
	°C (DSC)	°C (DMA)	°C
PFAG16h	189	217	297

2-4 結言

本研究では、フェルラ酸とグリシンをアミド化することで得られるフェルラ酸・グリシン規則性モノマーを調製し、末端基の違いによって重合温度における副反応性や重合反応性の違いを調べた。フェルラ酸の水酸基が未保護の場合に 2 重結合における副反応が観測されたが、フェルラ酸の水酸基をアセチル化することにより副反応が抑制され、二重結合における副反応を抑制するためにはフェルラ酸の水酸基末端保護の必要性が示唆された。また、フェルラ酸の水酸基末端をアセチル化、グリシンのカルボン酸末端を未保護の条件では無触媒条件において 200 °C で脱酢酸によるエステル化の進行が確認された。16 時間、200 °C で減圧することで得られたフェルラ酸・グリシン共重合体は約 300 °C の耐熱分解性と 189 °C の高いガラス転移点を有したが、熱分解に至るまで熱可塑性を示さず、フェルラ酸・グリシン共重合体は熱分解温度以上に融点などの緩和を持つことが示唆された。このことから、フェルラ酸ベースポリマーへの熱可塑性付与を行うためには、より長鎖の脂肪族アミノ酸などの柔軟な脂肪族鎖の導入が必要とされる。

2-5 参考文献

- [1] Hesham R. El-Seedi, Asmaa M. A. El-Said, Shaden A. M. Khalifa, Ulf Göransson, Lars Bohlin, Anna-Karin Borg-Karlson, and Rob Verpoorte. Biosynthesis, Natural Sources, Dietary Intake, Pharmacokinetic Properties, and Biological Activities of Hydroxycinnamic Acids. *J. Agric. Food Chem.*, **2012**, *60*, 10877-10895.
- [2] Roger Adams and Theodore E. Bockstahler. Preparation and Reactions of *o*-Hydroxycinnamic Acid and Esters. *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, *74*, 5346-5348.
- [3] 谷口久次, 野村英作, 築野卓夫, 南晴康, 加藤浩司, 林千恵子. フェルラ酸の製造方法. 特許第 2095088 号.
- [4] Kikuzaki H., Hisamoto M., Hirose K., Akiyama K., and Taniguchi H. Antioxidant properties of ferulic acid and its related compounds. *J. Agric. Food Chem.*, **2002**, *50*, 2161-2168.
- [5] Tsuno T., Maruta Y., Hosoda A., Nomura E., and Taniguchi H. Preparation of a Novel Thermally Stable UV Absorbent from Natural Resources. *ITE Lett.*, **2001**, *2*, 808-811.
- [6] Elias HG and Palacios JA. Poly(ferulic acid) by thionyl chloride activated polycondensation. *Makromol. Chem.*, **1985**, *186*, 1027-1045.
- [7] Tran HT, Matsusaki M, Shi D, Kaneko T, and Akashi M. Synthesis and properties of coumaric acid derivative homo-polymers. *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.*, **2008**, *19*, 75-85.
- [8] Pion F, Ducrot P-H, and Allais F. Renewable Alternating Aliphatic-Aromatic Copolyesters Derived from Biobased Ferulic Acid, Diols, and Diacids: Sustainable Polymers with Tunable Thermal Properties. *Macromol. Chem. Phys.*, **2014**, *215*, 431-439.
- [9] Wang SQ, Kaneko D, Kan K, Jin X, Kaneko T. Syntheses of hyperbranched liquid-crystalline biopolymers with strong adhesion from phenolic phytomonomers. *Pure and Appl. Chem.*, **2012**, *84*, 2559-2568.
- [10] Du J, Fang Y, Zheng Y. Synthesis and characterization of poly(L-lactic acid) reinforced by biomesogenic units. *Polym. Degrad. and Stabil.*, **2008**, *93*, 838-845.
- [11] Du J, Fang Y, Zheng Y. Synthesis, characterization and biodegradation of biodegradable-cum-photoactive liquid-crystalline copolyesters derived from ferulic acid. *Polymer*, **2007**, *48*, 5541-5547.
- [12] Ha Thi Hoang Mnguyen, Marcus H. Reis, Pengxu Qi, and Stephen A. Miller. Polyethylene Ferulate (PEF) and congeners: polystyrene mimics derived from biorenewable aromatics. *Green Chem.*, **2015**, *17*, 4512-4517
- [13] Oulame MZ, Pion F, Allauddin S, Raju KVSAN, Ducrot P-H, Allais F. Renewable alternating aliphatic-aromatic poly(ester-urethane)s prepared from ferulic acid and bio-based diols. *Eur. Polym. J.*, **2015**, *63*, 186 - 193.
- [14] Ouimet MA, Griffin J, Carbone-441 Howell AL, Wu W-H, Stebbins ND, Di R, Uhrich KE,

Biodegradable ferulic acid-containing poly(anhydride-ester): degradation products with controlled release and sustained antioxidant activity. *Biomacromolecules*, **2013**, *14*, 854 -861.

[15] Ouimet MA, Faig JJ, Yu w, Uhrich KE, Ferulic acid-based polymers with glycol functionality as a versatile platform for topical applications. *Biomacromolecules*, **2015**, *16*, 2911 - 2919.

[16] Hong Sun, Yoon Deuk Young, Shinji Kaneshashi, Kousuke Tsuchiya, Kenji Ogino, and Jae-Ho Sim. Radical Copolymerization of Ferulic Acid Derivatives with Ethlenic Monomers. *J. Fiber Sci. Technol.*, **2016**, *72*, 74-79.

第3章 バニリン酸およびフェルラ酸を含むポリエーテルエステルアミド重合法の探索と物性解析

3-1 緒言

第2章「フェルラ酸・グリシンポリエステルアミド合成におけるモノマー構造の検討」では、熱可塑性・結晶性を持つフェルラ酸(FA)ベースポリマーの開発を目的としてグリシンとの共重合体を行ったが、熱可塑性の付与に至らなかった。このため、熱可塑性・結晶性FAベースポリマーを合成するためには、グリシンより柔軟な構造を持つ長鎖の脂肪族アミノ酸の導入が必要と考えられる。長鎖の脂肪族アミノ酸を使用した規則性ポリマーの合成では、長鎖の脂肪族アミノ酸の環化反応による脱離を考慮する必要があり、長鎖の脂肪族アミノ酸の両末端保護が必要となる。また、FAを含むモノマーにおいて、第2章より、FAの二重結合における副反応抑制を目的としたFAの水酸基保護が必要となる。これらの要件を満たす規則性モノマーの設計は、FAと長鎖の脂肪族アミノ酸の2成分系では困難であるため、第3成分として2-ヒドロキシエトキシ基を導入したFAベース規則性モノマーを設計した(Figure 3-1)。

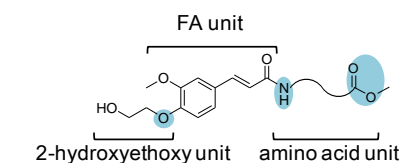
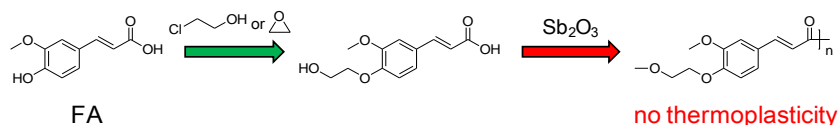


Figure 3-1 FA-based regular monomer

FAの水酸基の2-ヒドロキシエトキシ化はMguyenらにより報告されており、FAと2-クロロエタノールとのWilliamsonエーテル合成や、エチレンオキサイドとの反応により行われた(Scheme 3-1) [1]。また、4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-メトキシ桂皮酸を用いたFA規則性ポリエーテルエステル合成も同報にて報告されているが、ポリフェルラ酸と同様に熱可塑性を示さず、柔軟鎖の導入が必要とされている。



Scheme 3-1 Synthetic pathway of polyethylene ferulate[1].

上述のように、FAや長鎖の脂肪族アミノ酸はそれぞれの構造に起因する副反応を有しており、これらの副反応に関して調査を行う必要がある。FAの二重結合による影響を調べるため、FAの類似化合物であり二重結合を持たないバニリン酸(VA)との比較を行った(Figure 3-2)。また、5員環のラクタムを形成するため環化脱離しやすい4-アミノ酪酸と、7員環のラクタムとなるため環化脱離しにくい6-アミノヘキサン酸をそれぞれ用いて規則構造の安定性を比較することで、長鎖の脂肪族アミノ酸の環化脱離性の違いによる影響を調べた(Figure 3-2)。

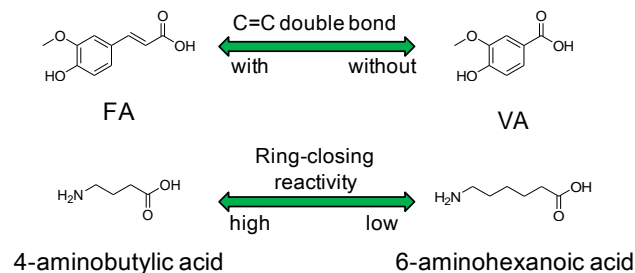


Figure 3-2 Side reactions from monomer unit structures.

以上から、第3章では、熱可塑性・結晶性 FA ベース規則性ポリエーテルエステルアミドの合成法探索を目的とした。初めに、規則性ポリエーテルエステルアミドの合成法を確立するため、水酸基を 2-ヒドロキシエトキシ化した VA と 6-アミノヘキサン酸メチルエステルのアミド化により調製した VAC2-C6 (Figure 3-3)をモデル化合物として重合触媒と重合温度の最適化を行った。続いて、FA や 4-アミノ酪酸ユニットを含む規則性モノマーに対して最適化した重合条件のもと重合を行い、それぞれのモノマーユニットに関する副反応性の評価を行った。最後に、規則性ポリエーテルエステルアミドの熱物性解析により、熱可塑性および結晶性の調査を行った。

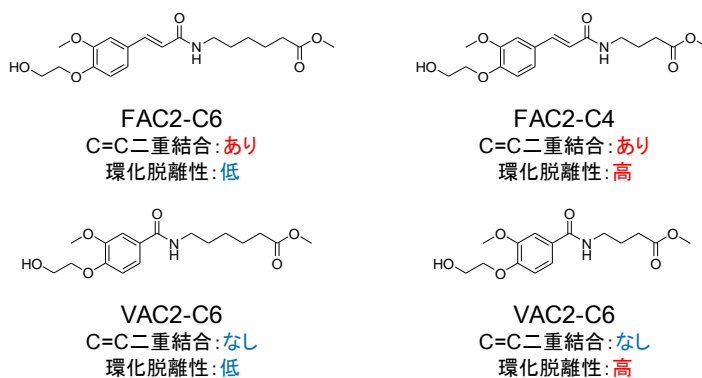


Figure 3-3 VA- and FA-based regular monomers.

3-2 実験

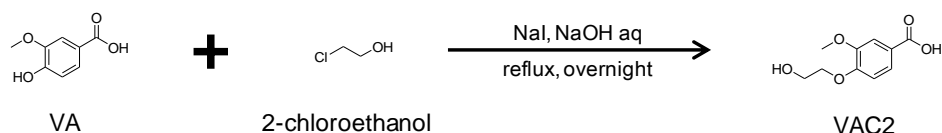
3-2-1 試料

バニリン酸(VA、>95.0%)、4-アミノ酪酸(>98.0%)、6-アミノヘキサン酸(>97.0%)、トリエチルアミン(TEA、>99%)、塩化チオニル(>98.0%)、塩酸(35-37%)、硫酸(>95%)、水酸化ナトリウム(>93%)、硫酸ナトリウム(>99%)、ヨウ化ナトリウム(>99.5%)、ジラウリン酸ジブチルスズ(>97.0%)、メタノール(>99.5%)、ジクロロメタン(DCM、>99%)は和光純薬株式会社より購入した。フェルラ酸(FA、>98.0%)、2-ブロモエタノール(>95.0%)、1-(3-ジメチルアミノプロピル)-3-エチルカルボジミド塩酸塩(EDC HCl、>97%)、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール水合物(HOBt H₂O、>97%)、オルトチタン酸テトラブチル、オルトチタン酸テトライソプロピルは東京化成工業株式会社より購入した。2-クロロエタノール(>95.0%)は関東化学株式会社より購入した。

3-2-2 バニリン酸およびフェルラ酸エーテルエステルアミド規則性モノマーの調製

4-(2-hydroxyethoxy)-3-methoxybenzoic acid (VAC2)

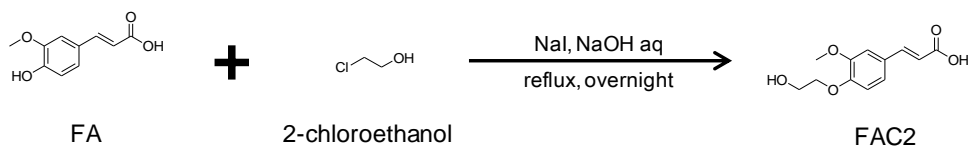
VA 33.7 g (200 mmol)、NaOH 24.1 g (600 mmol)、NaI 4.5 g (30 mmol)にイオン交換水 360 mLを加えて溶解させ、2-クロロエタノール 20 mL (> 300 mmol)を加え、室温で1 h 攪拌し、24 h 還流させた。反応後、希塩酸に加えて粗生成物を沈殿させた。水により粗生成物を3回再結晶することで精製し、VAC2 23.3 g (54.8%)を得た。



Scheme 3-2 Synthesis of VAC2 from VA with 2-bromoethanol.

4-(2-hydroxyethoxy)-3-methoxycinnamic acid (FAC2)

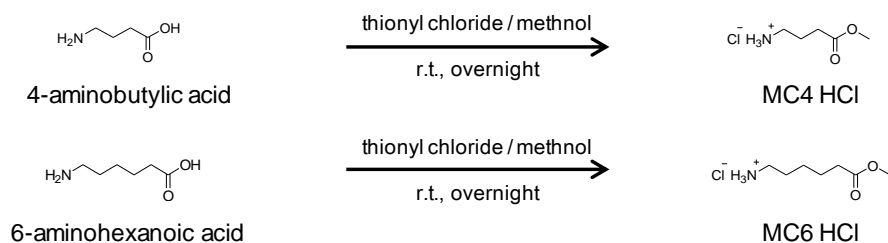
FA 19.4 g (100 mmol)、NaOH 12.0 g (300 mmol)、NaI 2.3 g (15 mmol)にイオン交換水 180 mLを加えて溶解させ、2-クロロエタノール 10.0 mL (> 150 mmol)を加え、室温で1 h 攪拌し、24 h 還流させた。反応後、希塩酸に加えて粗生成物を沈殿させた。粗生成物中のFAを熱エタノール抽出することで精製し、FAC2 16.5 g (69.5%)を得た。



Scheme 3-3 Synthesis of FAC2 from FA with 2-chloroethanol.

Aliphatic amino acid methyl ester hydrochloric acid salts (MC4 HCl, MC6 HCl)

氷冷下でメタノールに塩化チオニルを加え 5min 攪拌し、脂肪族アミノ酸を加え、室温で一晩反応させた。反応後、減圧により溶媒を除去し真空乾燥により目的物を得た。各仕込み量と収率を Table 3-1 に示す。



Scheme 3-4 Synthesis of amino acid methyl esters from amino acid.

Table 3-1 Charge amounts and yields of amino acid methyl ester HCl salt.

	aliphatic amino acid	SOCl ₂		methanol		yield		
		g	mmol	mL	mmol	L	g	%
MC4 HCl	4-aminobutylic acid	25.3	245	10	138	1.0	37.2	98.8
MC6 HCl	6-aminohexanoic acid	25.1	191	8.0	110	0.8	34.1	98.1

VA- and FA-based regioselective monomers (VAC2-C4, VAC2-C6, FAC2-C4, FAC2-C6)

VAC2 または FAC2 (30 mmol)、MC4 HCl または MC6 HCl (33 mmol)、HOBt HCl 5.1 g (33 mmol) に DCM 200 mL を加え、氷冷下で EDC HCl 6.3 g (33 mmol)、TEA 13.9 mL (100 mmol) を加え室温で一晩反応させた。反応後、有機相を飽和重曹水、希塩酸、飽和食塩水の順に洗浄し、硫酸ナトリウムを用いて乾燥した。減圧により溶媒を除去し、一晩加熱真空乾燥することで目的物を得た。各仕込み量と収率を Table 3-2 に示す。

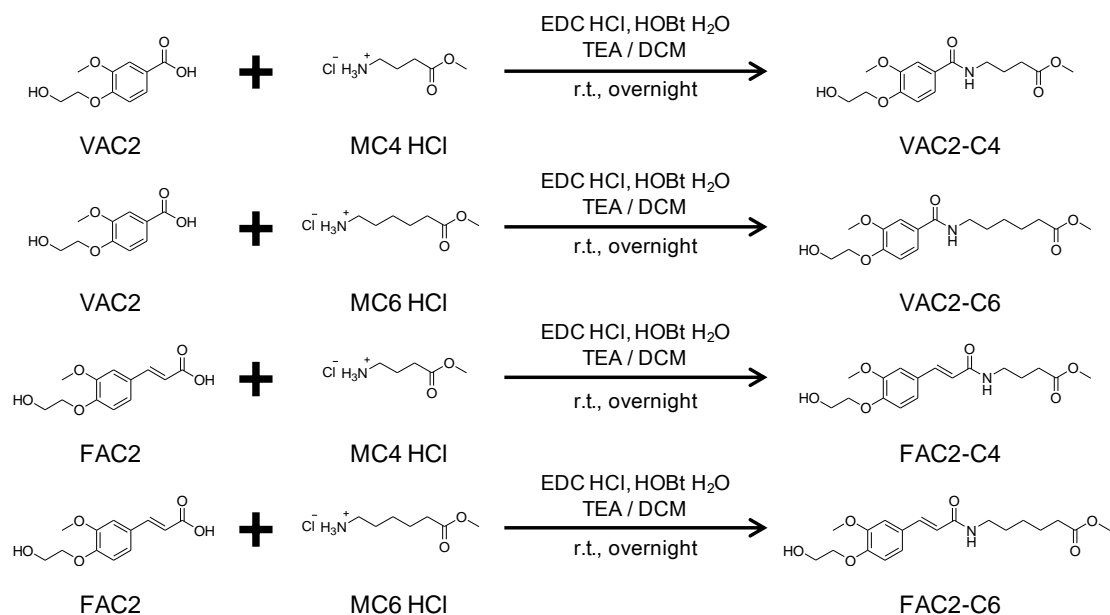
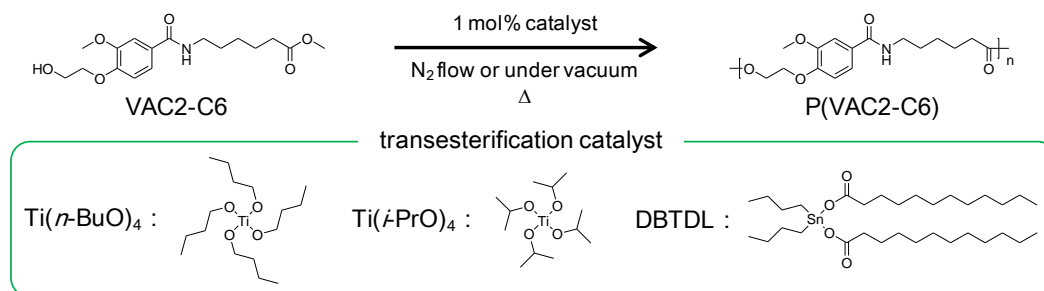


Table 3-2 Charge amounts and yields of VA- and FA-based regioselective monomers.

	VAC2	FAC2	MC4	MC6	yield	
	g	g	g	g	g	%
VAC2-C4	6.4	-	5.1	-	5.1	54.8
VAC2-C6	6.4	-	-	6.0	7.9	77.9
FAC2-C4	-	7.2	5.1	-	7.9	78.0
FAC2-C6	-	7.2	-	6.0	9.7	88.5

3-2-3 VAC2-C6 を用いた規則性ポリエーテルエステルアミドの重合条件検討

VAC2-C6 102 mg (0.3 mmol)に 0.1M エステル交換触媒/ヘキサン溶液 30 μ L を加え、窒素置換し、窒素流下および減圧下で重合を行った。重合後、DMSO 5 mL に溶解させメタノール 100 mL に再沈殿することで精製した。重合条件および収率を Table 3-3 に示す。



Scheme 3-6 Polymerization of VAC2-C6 with various catalyst.

Table 3-3 Polymerization conditions, yields, molecular weights and sequence regularity of P(VAC2-C6).

entry	cat. ^a	First step ^b		Second step ^c		yield %	M_n^d kg/mol	M_w^d kg/mol	M_w/M_n^d	Reg. ^e				
		$^{\circ}\text{C}$	min	$^{\circ}\text{C}$	min						$^{\circ}\text{C}$	min		
1	$\text{Ti}(n\text{-BuO})_4$	200	30	-	-	-	-	200	30	70.3	11.1	23.0	2.1	100
2	$\text{Ti}(n\text{-BuO})_4$	200	30	220	30	-	-	220	30	83.6	15.3	37.2	2.4	100
3	$\text{Ti}(n\text{-BuO})_4$	200	30	220	30	240	30	240	30	66.5	25.9	52.4	2.0	93.4
4	$\text{Ti}(i\text{-PrO})_4$	200	30	-	-	-	-	200	30	73.3	6.9	11.1	1.6	100
5	$\text{Ti}(i\text{-PrO})_4$	200	30	220	30	-	-	220	30	65.1	12.8	25.0	2.0	100
6	$\text{Ti}(i\text{-PrO})_4$	200	30	220	30	240	30	240	30	75.3	23.2	50.0	2.2	94.4
7	DBTDL	200	30	-	-	-	-	200	30	80.3	10.2	19.6	1.9	100
8	DBTDL	200	30	220	30	-	-	220	30	82.4	16.0	30.7	1.9	100
9	DBTDL	200	30	220	30	240	30	240	30	54.0	22.1	40.0	1.8	100

^aCatalyst: $\text{Ti}(n\text{-BuO})_4$: titanium tetrabutoxide, $\text{Ti}(i\text{-PrO})_4$: titanium tetraisopropoxide, DBTDL: dibutyltin dilaurate. ^b N_2 flow. ^cUnder vacuum ^dCalculated by GPC (10 mM LiBr/DMF, PS standrd). ^eSequence regularity, determined by ^1H NMR

3-2-4 バニリン酸およびフェルラ酸ポリエーテルエステルアミドの合成

エーテルエステルアミド規則性モノマー 6.0 mmol に 0.1M ジラウリン酸ジブチルスズ/ヘキサン溶液 0.6 mL を加え窒素置換し、窒素流下 200 °C で 30 min、220 °C で 30min 攪拌し、減圧後、220 °C で 30min 重合した。各重合条件および収率を Table 3-4 に示す。

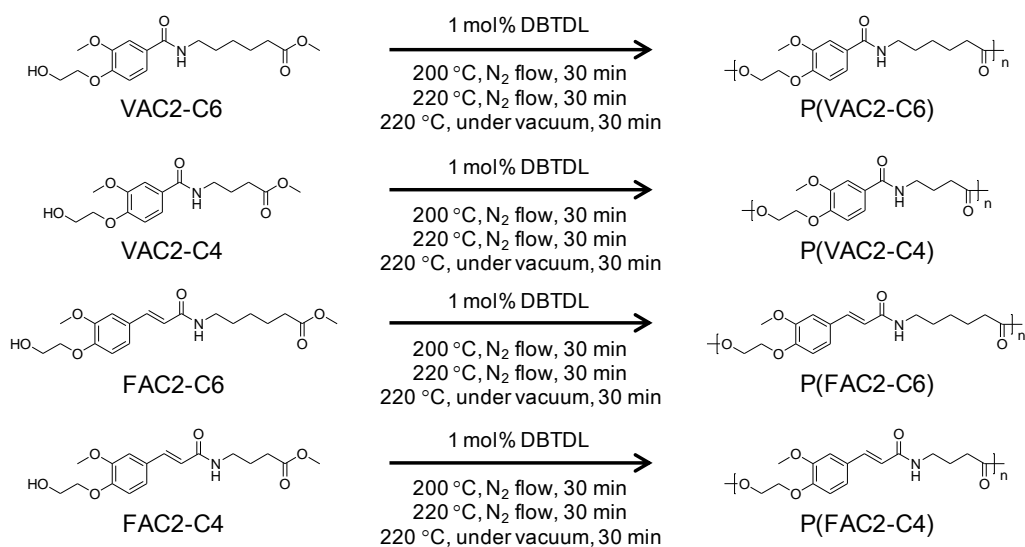


Table 3-4 Charge amounts, yields, solubility, and molecular weights of VA- and FA-based poly(ether ester amide)s.

polymer	monomer	yield			M_n^a	M_w^a	M_w/M_n^a	Solubility ^b				Reg. ^c
		g	g	%				DMSO	DMF	CHCl ₃	HFIP	
P(VAC2-C6)	VAC2-C6	2.03	1.60	87.2	8.3	14.8	1.8	+	+	-	+	100
P(VAC2-C6)	VAC2-C4	1.87	1.24	73.5	-	-	-	-	-	-	+	35
P(VAC2-C6)	FAC2-C6	2.19	1.82	91.0	-	-	-	-	-	-	+	98
P(VAC2-C6)	FAC2-C4	2.03	1.30	71.1	-	-	-	-	-	-	+	5

^aCalculated by GPC (10 mM LiBr/DMF, PS standrd). ^bConcentration: 5 mg/mL. ^cSequence regularity (calculated by ¹H NMR).

3-2-5 解析

化合物の構造解析は核磁気共鳴分光分析(^1H , ^{13}C NMR)により行った。 ^1H , ^{13}C NMR は Varian NMR System 500 spectrometer を使用し、サンプル濃度約 20 mg/mL で行った。NMR 溶媒には D_2O 、 $\text{DMSO-}d_6$ 、HFIP にロック用の $\text{DMSO-}d_6$ を加えた混合溶媒を使用した。

ポリマーの分子量測定は、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により行い、Shimadzu 10A chromatograph に Shodex SB-804 HQ と SB-802.5 HQ カラムを装着して使用した。GPC 溶媒には 10 mM LiBr/DMF を使用し流速：0.8 mL/min で測定した。ポリマー分子量は polystyrene スタンダード(PSst)を使用して算出した。

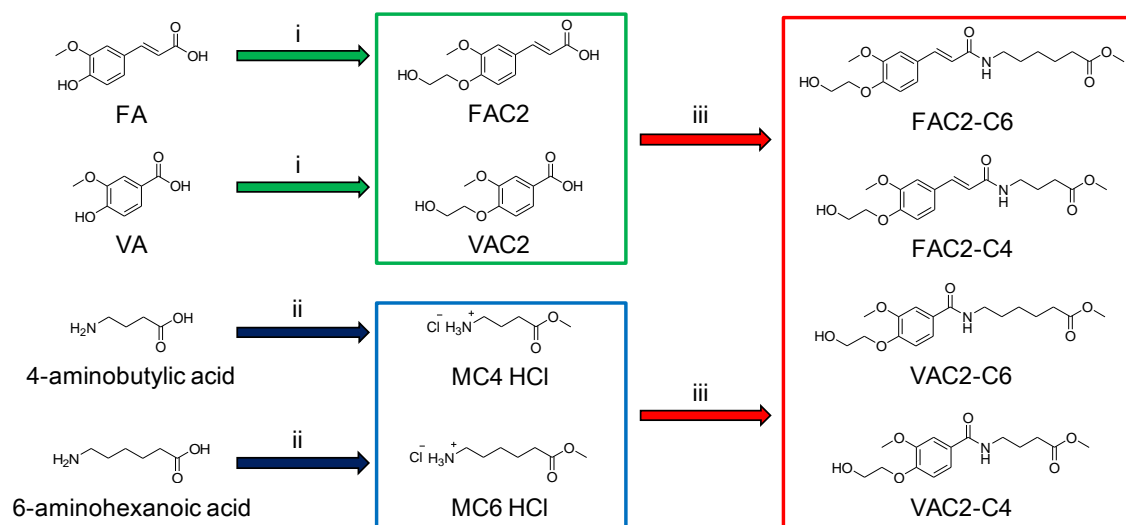
化合物の熱物性解析は熱重量解析(TGDTA)、示差走査熱量測定(DSC)、偏光顕微鏡(POM)観察により行った。TGDTA は Seiko instruments TG/DTA 220U を使用し、サンプル：2 - 4 mg、窒素流下、昇温速度：10 °C/min、r.t.-500 °C の温度範囲で測定した。DSC は DSC 8500 (Perkin Elmer)を使用して、昇温速度：20 °C/min で 0-270 °C まで昇温(1st run)後、200 °C/min で 0 °C まで急冷し、再度 20 °C/min で 0-270 °C まで昇温(2nd run)することで測定した。

3-3 結果と考察

3-3-1 バニリン酸、フェルラ酸エーテルエステルアミド規則性モノマーの調製

エーテルエステルアミド規則性モノマーの分子設計は、副反応を起こさうる①FAの水酸基、②長鎖の脂肪族アミノ酸のカルボキシル基、③長鎖の脂肪族アミノ酸のアミノ基が未保護の状態では反応性末端とならないように行った。また、FAと長鎖の脂肪族アミノ酸のアミド化において、親水性カルボジミド系縮合剤EDC、酸性の補助剤HOBt、塩基としてTEAを使用することから、分液精製が容易に行える中性末端基となるようモノマー設計を行った(Figure 3-1)。また、各種モノマーユニットに由来する副反応性に関する評価を行うため、FAの比較対象としてVAを選択し、長鎖の脂肪族アミノ酸としては5員環を形成するため環化反応性の高い4-アミノ酪酸と7員環を形成するため環化反応性の低い6-アミノヘキサン酸をそれぞれ比較対象として選択した(Figure 3-2)。

バニリン酸、フェルラ酸エーテルエステルアミド規則性モノマーの合成経路としては、①バニリン酸、フェルラ酸と2-クロロエタノールのWilliamsonエーテル合成によるVAC2、FAC2の調製、②長鎖の脂肪族アミノ酸のカルボキシル基のメチルエステル化、③VAC2、FAC2と長鎖の脂肪族アミノ酸メチルエステルのアミド化の3段階の反応により行い、4種類の3成分系規則性モノマー(VAC2-C6、VAC2-C4、FAC2-C6、FAC2-C4)を調製した(Scheme 3-8)。



(i) 2-chloroethanol, NaI / NaOH aq, reflux, overnight. (ii) thionyl chloride / methanol, r.t., overnight
(iii) EDC HCl, HOBt H₂O, TEA / DCM, r.t., overnight.

Scheme 3-8 Synthesis of VA- and FA-based regular monomers.

規則性モノマーの化学構造解析を ^1H , ^{13}C NMR により行った。 ^1H NMR スペクトルでは、8-8.5 ppm にアミド基、6.5-7.5 ppm に芳香環およびビニル基、約 4.8 ppm に 2-ヒドロキシエトキシ基の末端水酸基、3.5-4.0 ppm に酸素に隣接したアルキル基(2-ヒドロキシエトキシ基のメチレン、FA および VA のメトキシ基、長鎖の脂肪族アミノ酸のメチルエステル)、3.1-3.2 ppm にアミド結合の窒素に隣接したメチレン、2.2-2.3 ppm にエステル結合のカルボニルに隣接したメチレン、1.2-1.8 ppm にその他の長鎖の脂肪族アミノ酸のメチレンに由来するシグナルがそれぞれ帰属され、目的とする規則性モノマーが得られた(Figure 3-4)。

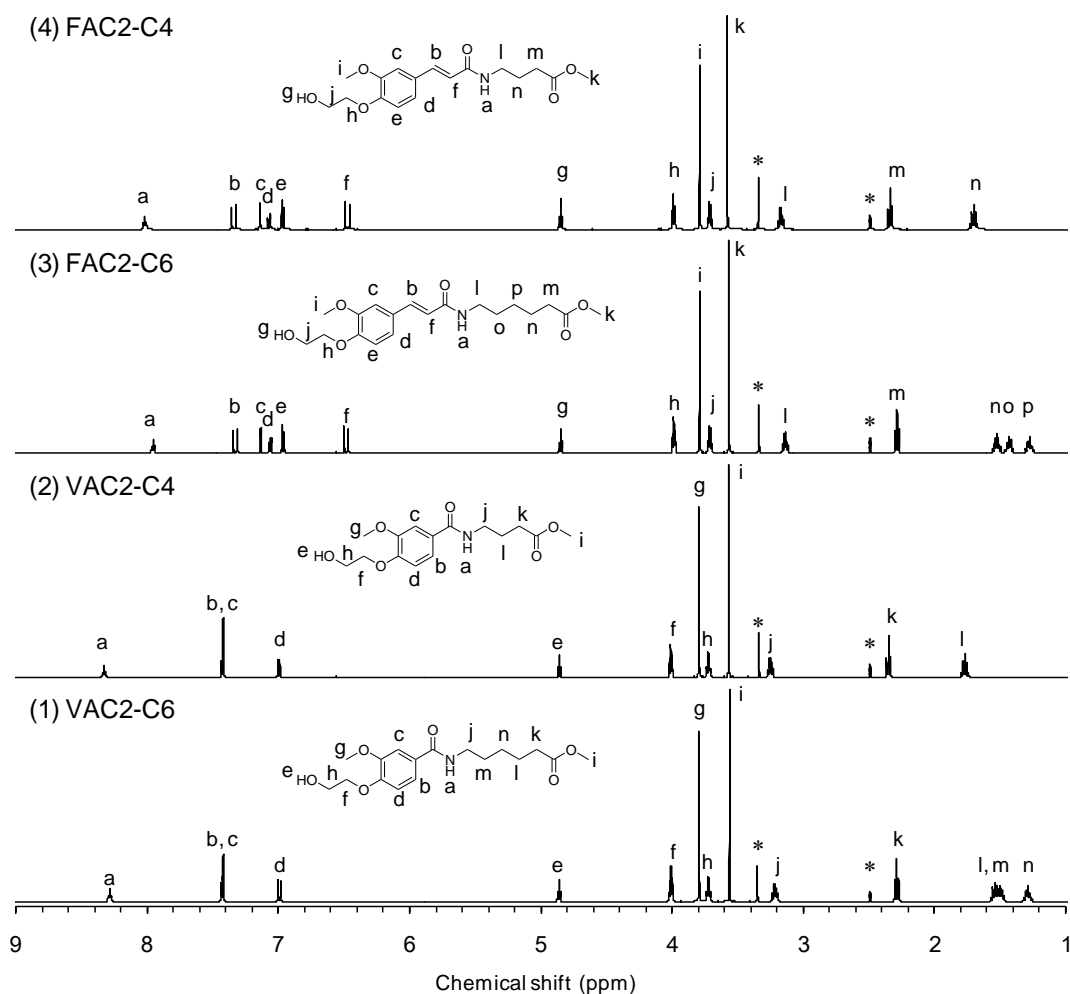


Figure 3-4 ^1H NMR spectra of (1) VAC2-C6, (2) VAC2-C4, (3) FAC2-C6, and (4) FAC2-C4 (DMSO- d_6 , *: solvent or H_2O).

^{13}C NMR 解析では 175 ppm 付近にエステル結合のカルボニルの炭素、165 ppm 付近にアミド結合のカルボニル炭素、110-150 ppm に芳香環およびビニル基の炭素、50-70 ppm に酸素に隣接したアルキル基の炭素、20-40 ppm に長鎖の脂肪族アミノ酸のメチレンの炭素に由来するシグナルがそれぞれ帰属され、 ^1H NMR 解析の結果と同様に目的とする規則性モノマーが得られたことが支持された(Figure 3-5)。

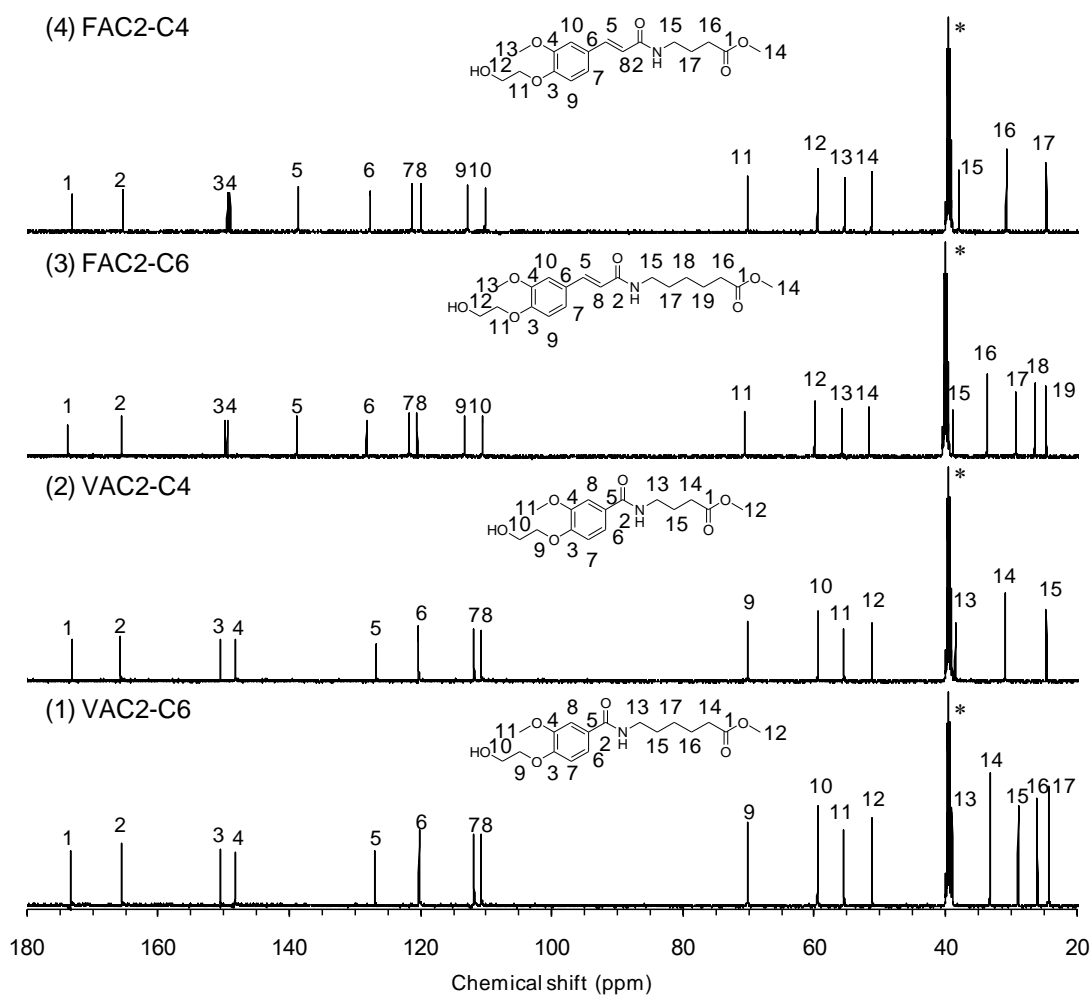


Figure 3-5 ^{13}C NMR spectra of (1) VAC2-C6, (2) VAC2-C4, (3) FAC2-C6, and (4) FAC2-C4 (DMSO- d_6 , *: solvent).

3-3-2 VAC2-C6 を用いた規則性ポリエーテルエステルアミドの重合条件検討

VA、FA エーテルエステルアミド規則性モノマーは、反応性末端として 2-ヒドロキシエトキシ基の水酸基と長鎖の脂肪族アミノ酸のメチルエステルを持つことから、エステル交換反応による重合が可能である。エステル交換反応の触媒としては、酸、塩基、有機金属などの多くの化合物が利用可能である[2-9]。工業的なポリエチレンテレフタレートのエステル交換反応による重合では、酸化アンチモンが利用されているが、近年、アンチモンの健康被害への懸念からヨーロッパを中心に使用が規制され、活性の高い有機チタン系触媒が利用されるようになった[3]。また、アルコールを開始剤としたラクチド開環重合やバイオディーゼル合成などのエステル交換反応において、有機スズもエステル交換触媒として利用される[7, 8]。

有機チタンや有機スズは中性で酸素との親和性が高く、水酸基末端と金属アルコキシドを形成することで水酸基を活性化後、更にエステル結合のカルボニル酸素に配位し、エステル交換反応を触媒した後、金属アルコキシドとして脱離する[4-9]。同様にカルボニルを有するアミド結合を有機チタンや有機スズが分解した場合には、金属アルコキシドより不安定な金属アミドを形成する必要があるため、アミド結合の分解反応の障壁は大きいと推測される。以上から、本研究では、チタン触媒、スズ触媒を利用したエステル交換反応による規則性ポリエーテルエステルアミドの合成を検討した。

重合条件最適化には、モデルモノマーとして最もモノマーユニットに由来する副反応が少ない VAC2-C6、触媒としてチタン(IV)テトラブトキシド ($\text{Ti}(n\text{-BuO})_4$)、チタン(IV)テトライソプロポキシド ($\text{Ti}(i\text{-PrO})_4$)、ジラウリン酸ジブチルスズ (DBTDL)の3種類を選択し、仕込比を触媒量が VAC2-C6 に対して 1 mol%となるように設定した。初期重合温度は、VAC2-C6 を触媒存在下で加熱した際に気泡の発生が確認された 200 °C に設定した。また、200 °C に昇温後、約 10-15 min で粘度上昇が見られたことから、各温度および減圧ステップを 30 min 間隔で統一し、200-240 °C の温度範囲で行った。

VAC2-C6 の重合条件最適化の各条件と結果を Table 3-3 に示す。どの触媒系においても重合温度の上昇と共に分子量の増加が見られ、数平均分子量 M_n は、6.9-25.9 kg/mol、多分散度 M_w/M_n は 1.6-2.4 となった。得られた各サンプルの化学構造解析を $^1\text{H NMR}$ 解析により行った(Figure 3-6)。P(VAC2-C6)の $^1\text{H NMR}$ スペクトルは、モノマーである VAC2-C6 の $^1\text{H NMR}$ スペクトル(Figure 3-4)と比較して、3.6 ppm の末端メチルエステルのメチル基と末端 2-ヒドロキシエトキシ基のヒドロキシ基由来のピーク強度が大きく減少し、末端 2-ヒドロキシエトキシ基のメチレン由来のピークの低磁場シフトが見られた。また、有機チタン触媒を使用して 200-240 °C で重合したサンプルにのみ、芳香環プロトン由来の 6.5-8.5 ppm 領域において、VAC2 ポリエステル由来の微小ピーク(b', d')が出現し、アミド結合の開裂による 6-アミノヘキサン酸ユニットの脱離が確認された。一方で、2-ヒドロキシエトキシ基の脱離に由来するピークシフトは観測されなかったため、有機チタンと有機スズの両方でエーテル結合が保存されたことが明らかとなった。

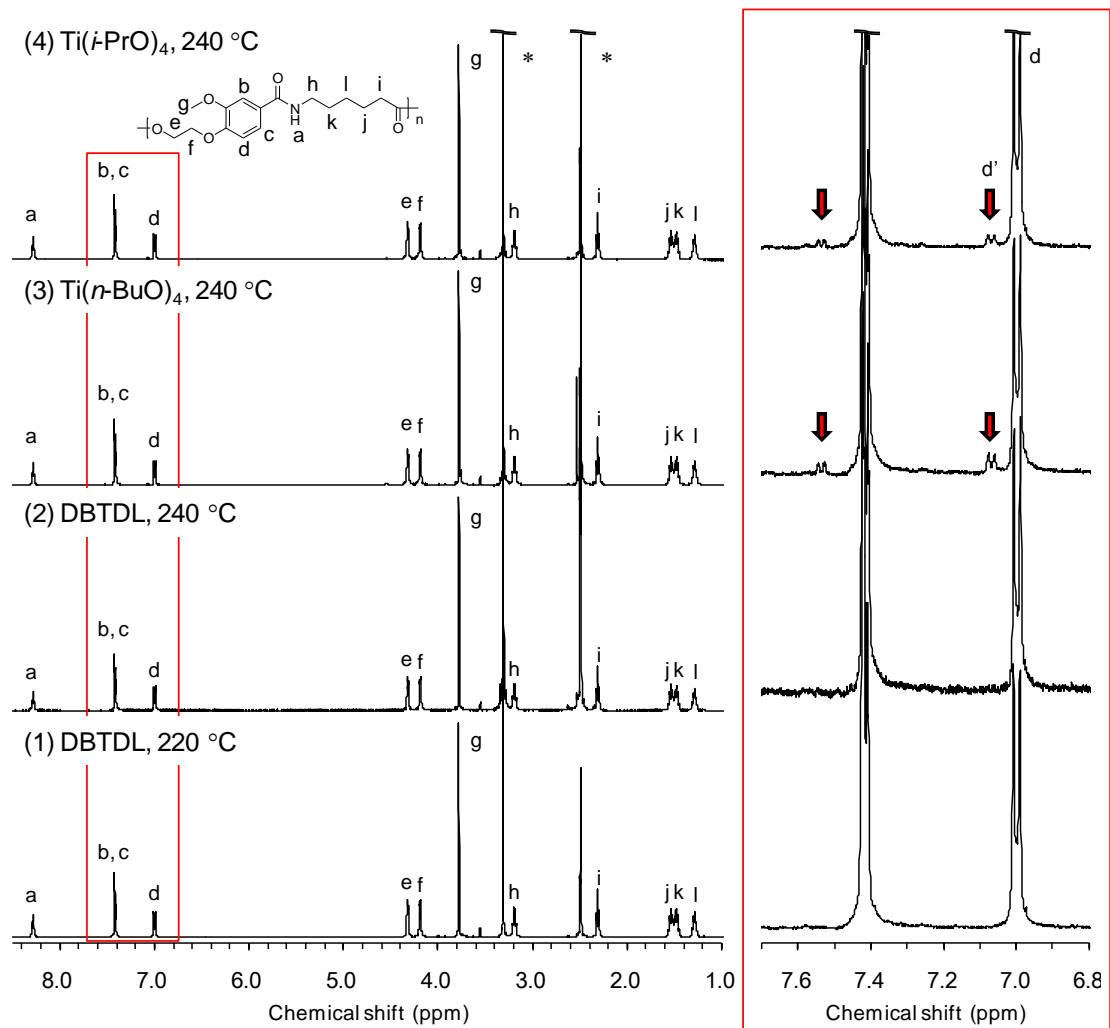


Figure 3-6 ^1H NMR spectra of P(VAC2-C6) (1) DBTDL at 200-220 $^\circ\text{C}$, (2) DBTDL at 240 $^\circ\text{C}$, (3) $\text{Ti}(n\text{-BuO})_4$ at 240 $^\circ\text{C}$, and (4) $\text{Ti}(i\text{PrO})_4$ at 240 $^\circ\text{C}$ ($\text{DMSO}-d_6$).

以上から、各条件で調製した P(VAC2-C6) のモノマー配列規則性は、VAC2 ポリエステルのもう一つの芳香族プロトンはシグナル b および c と同じケミカルシフトに出現するため、対応する d と d' のピーク面積 ($I_d, I_{d'}$) を用いてアミド結合の残存率 Reg. を以下の式により算出し、評価した。

$$\text{Reg.} = I_d / (I_d + I_{d'}) \times 100$$

モノマー配列規則性が示された P(VAC2-C6) の中で、有機チタン触媒を用いた場合に褐色に着色しており、再沈殿後にもチタンが残存していることが示唆された。有機チタン系触媒を使用した場合には、残存チタンにより熱分解反応が促進されることが報告されている [4-6]。このため、DBTDL の使用が適切と判断した。また、DBTDL を使用した条件では、200-240 $^\circ\text{C}$ で重合した場合に分子量の増加が見られた一方で大きく収率が低下し、低分子量体の解重合が示唆された。以上から、モノマー配列規則性、色調、分子量、収率の関係から DBTDL を使用し 200-220 $^\circ\text{C}$ で重合を行うことが適切と判断した。

3-3-3 バニリン酸およびフェルラ酸ポリエーテルエステルアミドの合成

3-3-2「VAC2-C6 を用いた規則性ポリエーテルエステルアミドの重合条件検討」において、最適化した重合条件を用いてバッチアップを行い、VAC2-C6、VAC2-C4、FAC2-C6、FAC2-C4の重合をそれぞれ行った。P(VAC2-C6)がDMSO やDMF に可溶であるのに対して、VAC2-C4、FAC2-C6、FAC2-C4の重合物は不溶となったため、精製をHFIPに溶解し、メタノール中に再沈殿する方法に変更した。

P(VAC2-C6)、P(VAC2-C4)、P(FAC2-C6)、P(FAC2-C4)の化学構造解析を¹H NMR 解析により行った(Figure 3-7a, b, Table 3-4)。P(VAC2-C4)、P(FAC2-C6)、P(FAC2-C4)はDMSO に不溶であるため、HFIP に溶解後、DMSO-*d*₆を加えて測定を行った。P(VAC2-C6)のモノマー配列規則性は3-3-2 「VAC2-C6 を用いた規則性ポリエーテルエステルアミドの重合条件検討」で用いた方法を使用して算出した。P(VAC2-C4)では、芳香族およびアミド結合のプロトン(6.6-7.8 ppm)と4-アミノ酪酸ユニットのメチレン(1.8-3.2 ppm)由来のピーク面積比が量論比と一致しなかったため、COSYにより解析を行い帰属した。また、2-ヒドロキシエトキシ基のメチレンにあたるe、fのシグナルはHFIPのシグナル(4-4.2 ppm)と同一領域に観測された。帰属結果から、以下の式を用いてP(VAC2-C4)のモノマー配列規則性を評価した。

$$\text{Reg.} = (I_a + I_b) / (I_a + I_b + I_{a'} + I_{b'}) \times 100$$

フェルラ酸ユニットを含むP(FAC2-C6)とP(FAC2-C4)では、P(FAC2-C4)で4-アミノ酪酸ユニットのメチレン(1.8-3.2 ppm)由来のシグナルがほぼ消失しており、COSYによる解析とP(FAC2-C6)、P(FAC2-C4)間の比較により帰属を行った。帰属結果から、P(FAC2-C6)とP(FAC2-C4)では、以下の式を用いてP(VAC2-C4)のモノマー配列規則性を評価した。

$$\text{Reg.} = I_a / (I_a + I_{a'}) \times 100$$

各ポリマーのモノマー配列規則性Reg.から、VAユニット、FAユニットによらず、6-アミノヘキサン酸ユニットの場合にモノマー配列規則性が維持され、4-アミノ酪酸ユニットの場合にアミノ酸の脱離が観測された。このことから、本研究にて行った規則性モノマー設計は、長鎖の脂肪族アミノ酸の環化反応抑制は不十分であったが、本研究の目的の一つであるFAベース規則性ポリエーテルエステルアミドP(FAC2-C6)の合成を達成した。

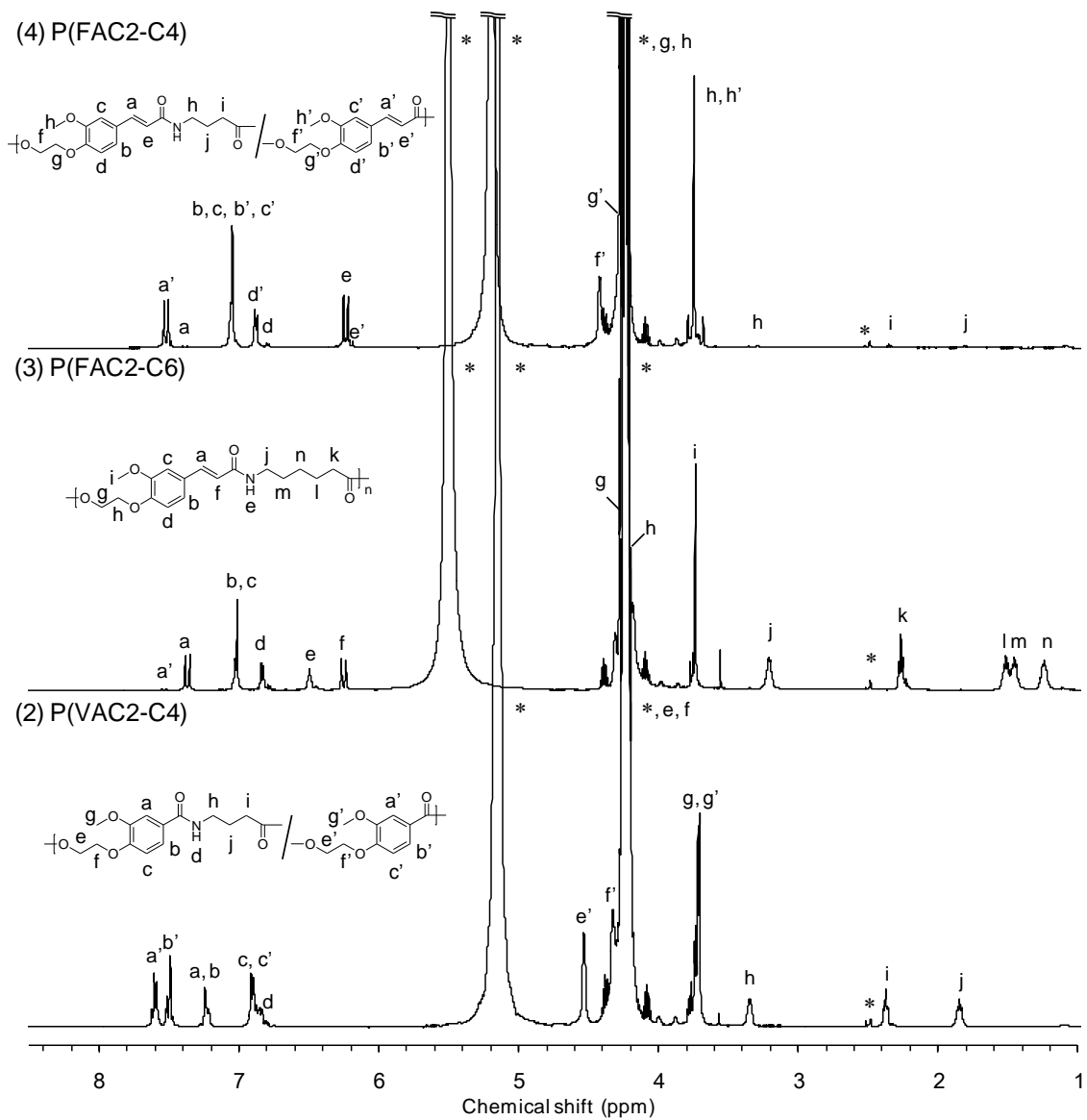


Figure 3-7a ^1H NMR spectra of (2) P(VAC2-C4) (3) P(FAC2-C6), and (4) P(FAC2-C4). (HFIP, $\text{DMSO-}d_6$, *: solvent or H_2O).

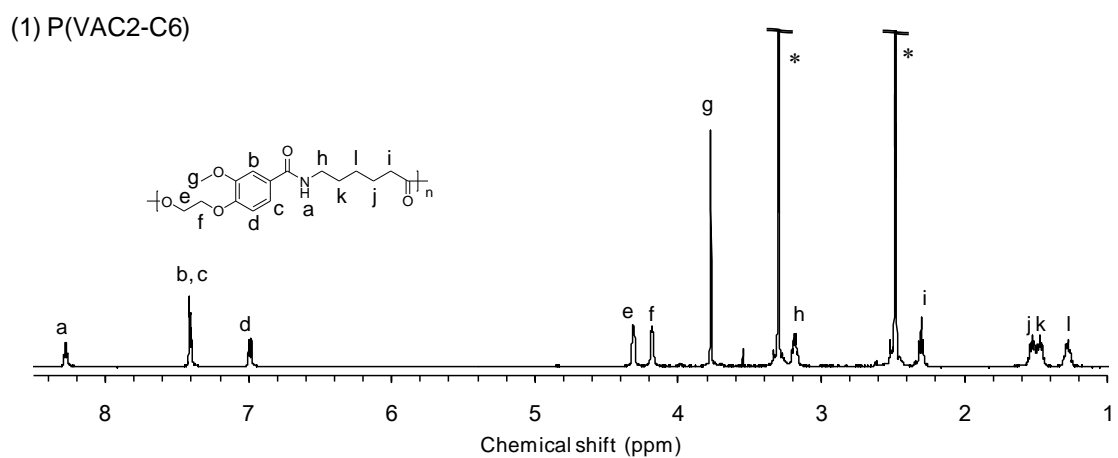


Figure 3-4b ^1H NMR spectra of (1) P(VAC2-C6) ($\text{DMSO-}d_6$, *: solvent or H_2O).

カルボニル炭素由来のシグナルが出現する領域(160-185 ppm)の ^{13}C NMR スペクトルを Figure 3-8 に示す。アミド結合およびエステル結合に由来するカルボニル炭素が P(VAC2-C6)と P(FAC2-C6)では 2 本、P(VAC2-C4)では 3 本、P(FAC2-C4)では 1 本観測され、 ^1H NMR 解析と同様に P(VAC2-C6)と P(FAC2-C6)では規則構造が維持され、P(VAC2-C4)では部分的なアミド結合の分解、P(FAC2-C4)ではアミド基の消失が支持された。

以上から、P(VAC2-C6)と P(FAC2-C6)ではモノマー構造が維持され、規則性ポリエーテルエステルアミドの合成に成功した。一方で、4-アミノ酪酸を用いた規則性モノマーにおいてモノマー配列の乱れが観測され、特にフェルラ酸と 4-アミノ酪酸を含む FAC2-C4 において大部分のアミド酸が脱離した。このため、メチルエステルによる保護ではアミノ酸環化脱離に対する抑制効果が低いと考えられる。また、VA ユニットと FA ユニットではアミド結合の安定性が異なり、FA ユニットの方がアミド結合の安定性が低く、アミド基に芳香環が直結しているか否かによる立体障害や共役効果の違いが影響したと推測される。今後、エステル保護基やスズ触媒の設計を行うことでより精密なポリエーテルエステルアミドの重合が期待できる。

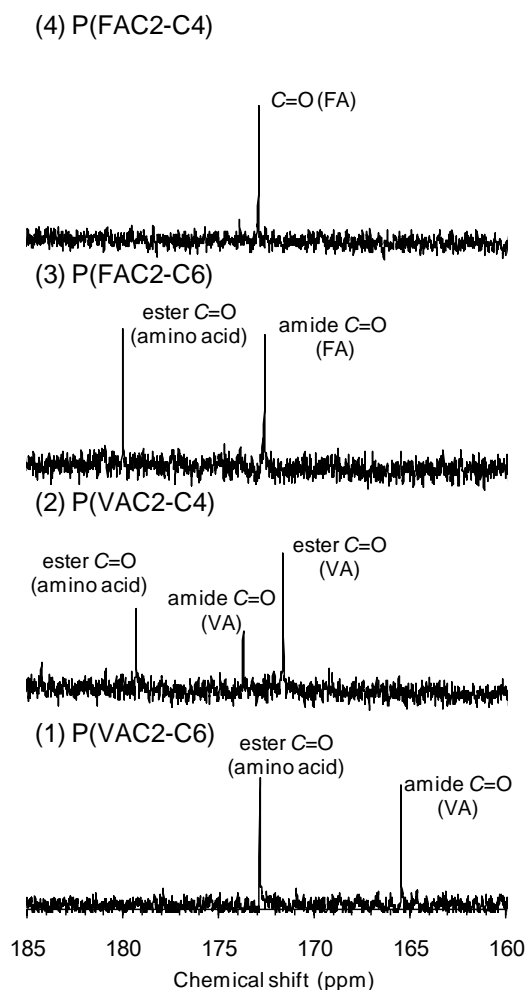


Figure 3-8 ^{13}C NMR spectra of (1) P(VAC2-C6) ($\text{DMSO}-d_6$), (2) P(VAC2-C4) (HFIP, $\text{DMSO}-d_6$), (3) P(FAC2-C6) (HFIP, $\text{DMSO}-d_6$), and (4) P(FAC2-C4) (HFIP, $\text{DMSO}-d_6$).

規則性ポリエーテルエステルアミドの合成に成功した P(VAC2-C6)と P(FAC2-C6)に関して TGDTA および DSC により熱物性評価を行った。P(VAC2-C6)と P(FAC2-C6)の TGA 曲線を Figure 3-9 に示す。P(VAC2-C6)と P(FAC2-C6)の熱分解耐性は $T_{d5\%}$ が 340-360 °C、 $T_{d50\%}$ が約 400 °C と同等の値を示し、VA や FA を用いた既報のポリエステルと同程度の高い耐熱性を示した [10, 11]。

P(VAC2-C6)と P(FAC2-C6)の DSC 曲線を Figure 3-10 に示す。P(VAC2-C6)と P(FAC2-C6)の熱物性は、ガラス転移点がそれぞれ 57 °C、65 °C と同程度の値となった一方で、融点がそれぞれ 121 °C、162 °C と P(FAC2-C6)が 40 °C 高い値となった。以上から、FA ユニットと VA ユニットでは得られるポリマー材料の耐熱分解性やガラス転移は大きな差がなく、融点は FA ユニットで大きく上昇することが明らかとなった。FA ユニット中の二重結合は、ポリマー分子鎖の剛直性よりも、芳香環の共役系延長による π - π スタッキングなどの分子鎖間相互作用に影響することが推察される。

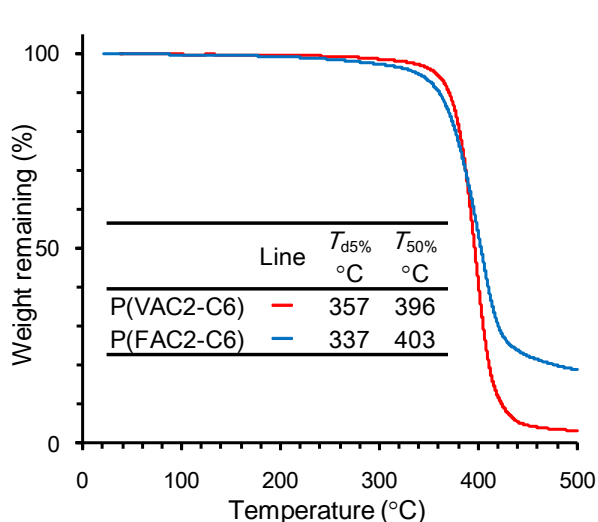


Figure 3-9 TGA curves of P(VAC2-C6) and P(FAC2-C6) (10 °C/min)

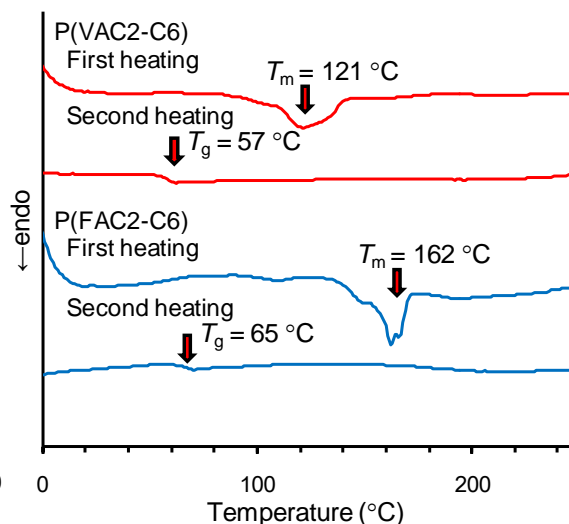


Figure 3-10 DSC curves of P(VAC2-C6) and P(FAC2-C6) (20 °C/min, 0-270 °C)

3-4 結言

第3章では、第2章より得た知見を基に、フェルラ酸のフェノール性水酸基を2-ヒドロキシエチル基、アミノ酸のカルボキシル基をメチル基により保護し、フェルラ酸のカルボキシル基とアミノ酸のアミノ基をアミド化した規則性モノマーを設計した。エステル交換反応下におけるアミド結合の開裂や交換に関する知見を得るため、初めに、二重結合を持たないフェルラ酸と類似化合物であるバニリン酸と環化脱離を起こしにくい6-アミノヘキサン酸を規則性ユニットとして持つVAC2-C6をモデル化合物として調製した。VAC2-C6を用いて、エステル結合およびアミド結合存在下での選択的エステル交換反応の重合触媒や重合温度に関する最適化を行い、スズ触媒を使用し、220 °C以下での重合により規則性ポリエーテルエステルアミド合成に成功した。このため、二重結合を持つフェルラ酸や環化解重合性の高い4-アミノ酪酸をユニットとして含む規則性モノマーの重合を行い、フェルラ酸・6-アミノヘキサン酸系では微量のアミド結合の開裂、バニリン酸・4-アミノ酪酸系とフェルラ酸・4-アミノ酪酸系ではアミド結合の開裂が見られた。フェルラ酸を使用した際の二重結合の開裂は完全に抑制された。4-アミノ酪酸を含む場合にアミド結合の開裂が起こることから、アミノ酸のカルボン酸末端のメチルエステル化では環化脱離能が高いアミノ酸の環化抑制には不十分であることが明らかとなった。

今後、スズ触媒や末端エステル基の詳細な設計により多くの基質を用いた規則性ポリエーテルエステルアミドの調製が可能となると期待される。また、規則性ポリエーテルエステルアミドの合成に成功したP(VAC2-C6)およびP(FAC2-C6)の熱物性解析から5%重量減少温度が約350 °Cとなり、ガラス転移点はそれぞれ57 °C、65 °C、融点はそれぞれ121 °C、162 °Cとなる熱可塑性の結晶性ポリマーであることが分かり、バニリン酸ユニットよりもフェルラ酸ユニットの方がポリマーの耐熱性が高いことが明らかとなった。また、これにより当初の目的であるフェルラ酸由来の熱可塑性結晶性ポリマーの合成に成功したことが明らかとなった。

3-5 参考文献

- [1] Ha Thi Hoang Mnguyen, Marcus H. Reis, Pengxu Qi, and Stephen A. Miller. Polyethylene Ferulate (PEF) and congeners: polystyrene mimics derived from biorenewable aromatics. *Green Chem.*, **2015**, *17*, 4512-4517
- [2] R. E. Wilfong, Linear Polyesters. *J. Polymer Sci.*, **1961**, *54*, 385-410.
- [3] K. Pang, R. Kotek, A. Tonelli, Review of conventional and novel polymerization processes for polyesters. *Prog. Polym. Sci.*, **2006**, *32*, 1009-1037.
- [4] I. Shigemoto, T. Kawakami, H. Taiko, M.Okumura, A quantum chemical study on the polycondensation reaction of polyesters: The mechanism of catalysis in the polycondensation reaction. *Polymer*, **2011**, *52*, 3443-3450.
- [5] I. Shigemoto, T. Kawakami, H. Taiko, M.Okumura, A quantum chemical study on the thermal degradation reaction of polyesters. *Polym. Degrad. Stab.*, **2012**, *97*, 941-947.
- [6] Youngjo Kim, G. K. Jnaneshwara, and John G. Verkade. Titanium Alkoxide as Initiators for the Controlled Polymerization of Lactide. *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 1437-1447.
- [7] R. Auras, B. Harte, and S. Selke, An Overview of Polylactides as Packaging Materials, *Macromol. Biosci.*, **2004**, *4*, 835-864.
- [8] Arthur Batista Ferreira, Abiney Lemos Cardoso, and Márcio José da Silva. Tin-catalyzed Esterification and Transesterification Reactions: A Review, *ISRN Renewable Energy*, **2012**, Article ID 142857, 13 pages.
- [9] Junzo Otera. Transesterification. *Chem. Rev.*, **1993**, *93*, 1449-1470.
- [10] Audrey Llevot, Etienne Grau, Stéphane Carlotti, Stéphane Grelier. Henri Cramail. From Lignin-derived Aromatic Compounds to Novel Biobased Polymers. *Macromol. Rapid Commun.*, **2016**, *37*, 9-28.
- [11] Bimlesh Lochab, Swapnil Shukla, and Indra K. Varma. Naturally occurring phenolic sources: monomers and polymers. *RSC Adv.*, **2014**, *4*, 21712-21752.

3-6 参考データ

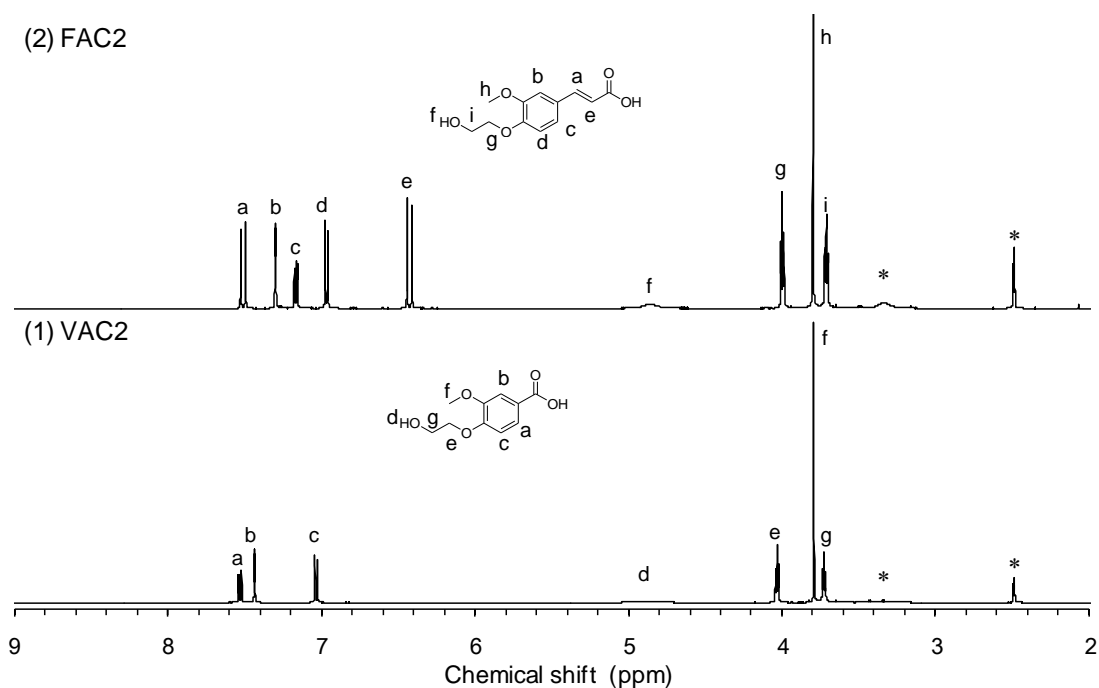


Figure S3-1 ^1H NMR spectra of (1) VAC2 and (2) FAC2 ($\text{DMSO}-d_6$, *: solvent or H_2O).

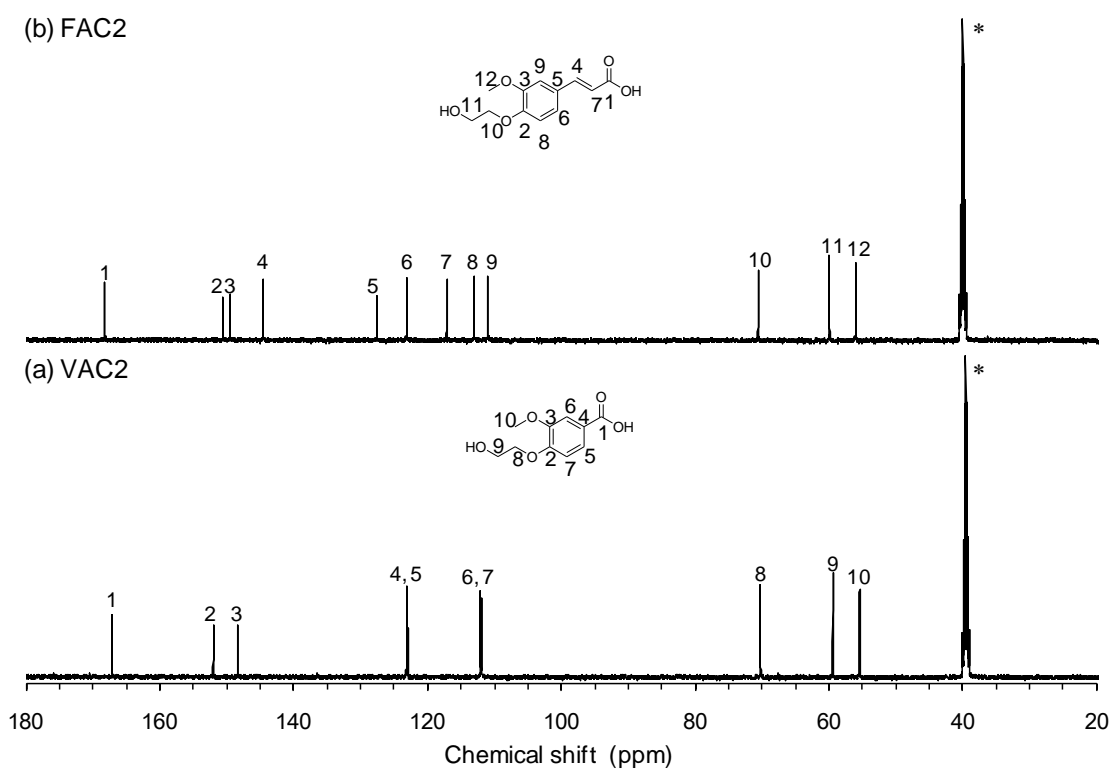


Figure S3-2 ^{13}C NMR spectra of (a) VAC2 and (b) FAC2 ($\text{DMSO}-d_6$, *: solvent).

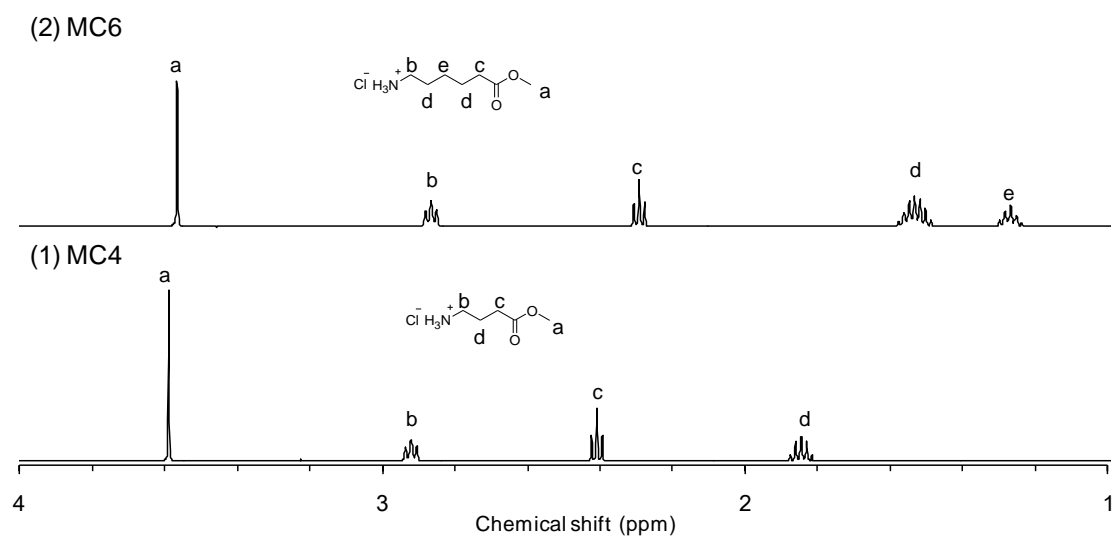


Figure S3-3 ^1H NMR spectra of (1) MC4 and (2) MC6 (D_2O).

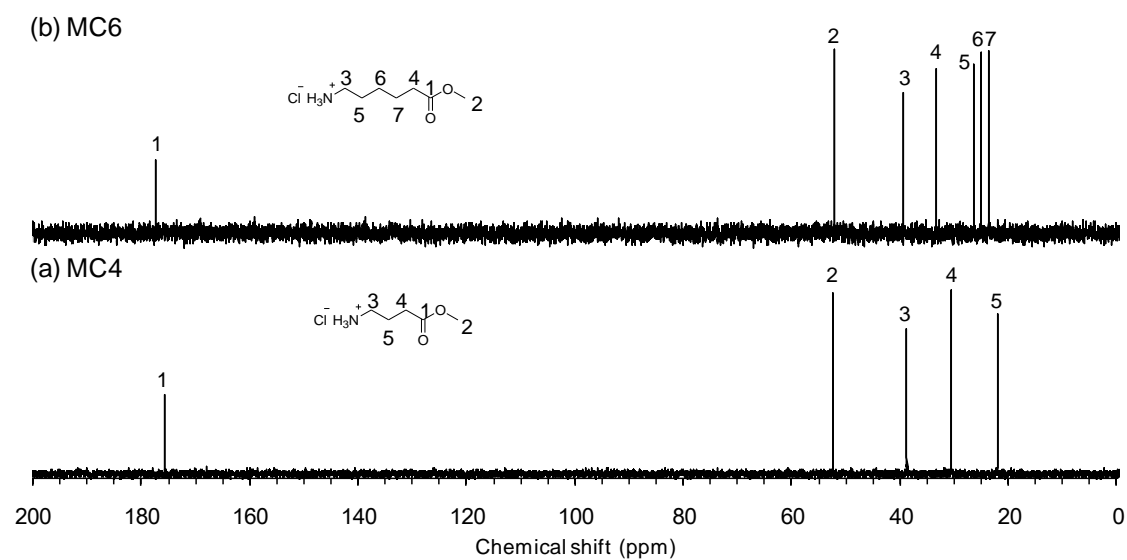


Figure S3-4 ^{13}C NMR spectra of (a) MC4 and (b) MC6 (D_2O).

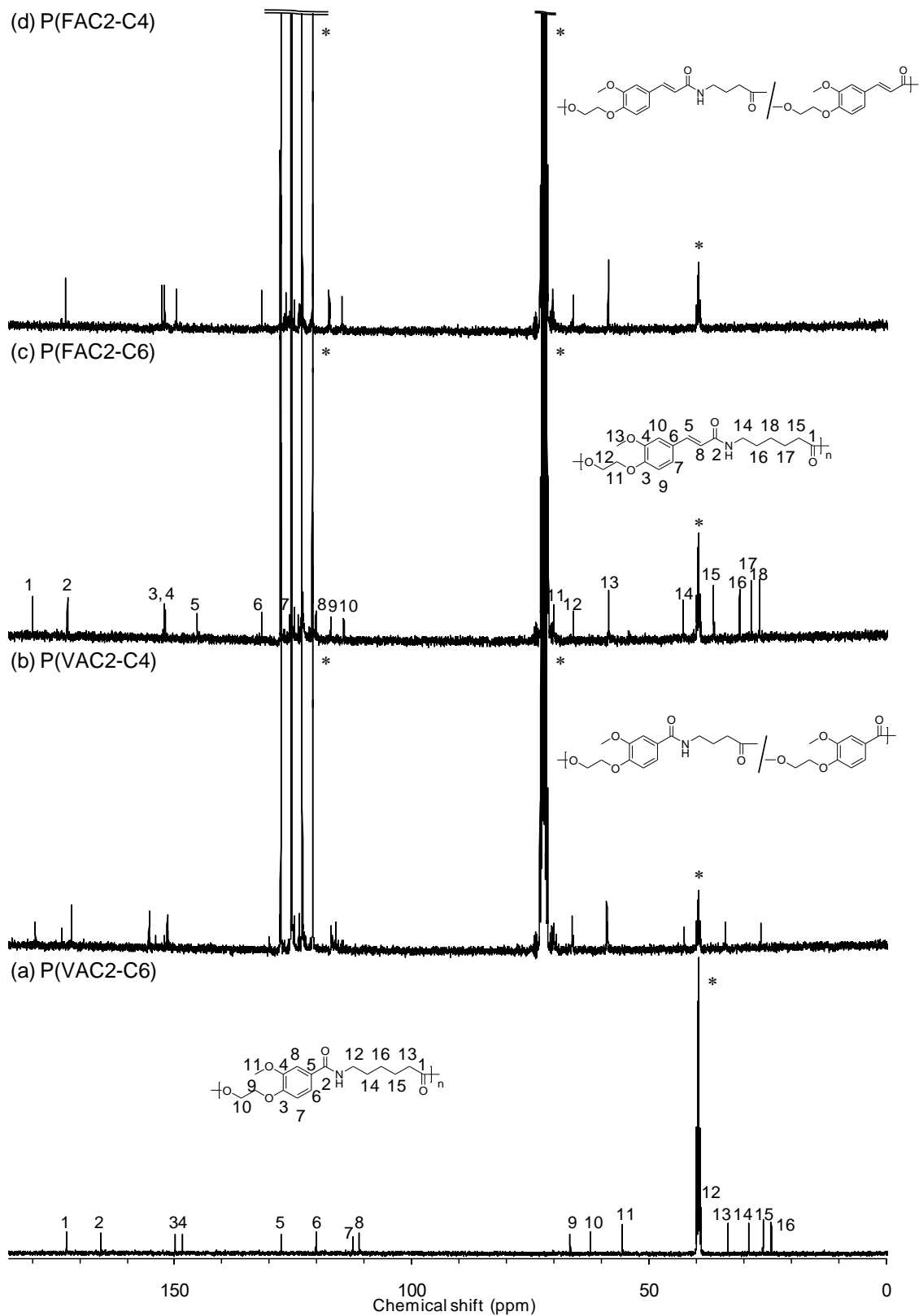
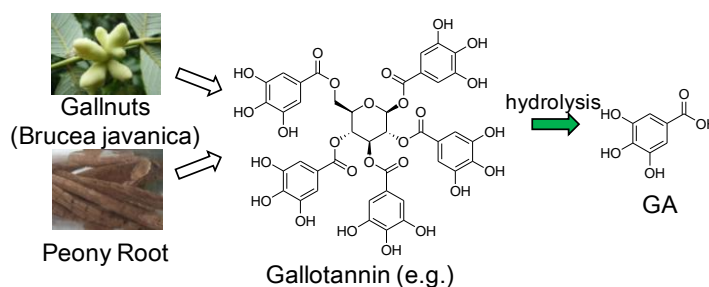


Figure S3-5 ^{13}C NMR spectra of (a) P(VAC2-C6) ($\text{DMSO}-d_6$), (b) P(VAC2-C4) (HFIP, $\text{DMSO}-d_6$), (c) P(FAC2-C6) (HFIP, $\text{DMSO}-d_6$), and (d) P(FAC2-C4) (HFIP, $\text{DMSO}-d_6$). (*: solvent)

第4章 没食子酸由来アントラキノンジオールを用いたポリエステル合成

4-1 緒言

ヌルデの虫こぶや芍薬の根にはガロタンニンと呼ばれる加水分解性タンニンが含まれている[1]。このガロタンニンの加水分解により、主要成分としてグルコースと芳香族ポリヒドロキシ酸である没食子酸(GA)が得られる。GAは写真の

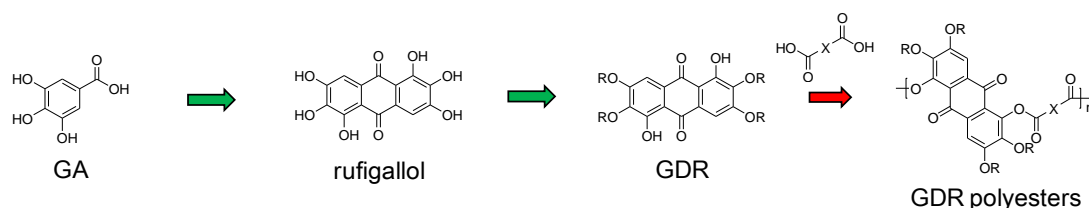


Scheme 4-1 Production of GA from natural resources.

現像液や没食子インク、油脂製品の酸化防止剤の原料として使用される化合物であり[2]、脱水剤と共に加熱することで2量体化しアントラキノン骨格を持つ1,2,3,5,6,7-Hexahydroxyanthraquinone (rufigallol)を形成する[3, 4]。

Rufigallolは1,5位の水酸基が9,10位のカルボニル基と分子内水素結合していることから他の水酸基と反応性が異なるため2,3,6,7位の選択的アルコキシ化が可能であり、ジオールモノマーとして利用可能な1,5-dihydroxy-2,3,6,7-tetraalkoxyanthraquinone (GDR)が得られる[4-9]。GDRとしては側鎖アルキル基の炭素数が3以上のものが報告されているが、GDRを使用したポリマーはポリエーテルのみでそれらの材料物性等の報告例はない[7, 9]。

アントラキノン骨格を有する化合物をポリマービルディングブロックとして使用した場合には、①剛直性に由来する高い力学物性および熱物性、②化学的安定性に由来する耐熱性および、③ π - π スタッキングに由来する溶解性や熱可塑性の低下が予想される。一般的に、剛直性が高く溶解性や熱可塑性の乏しい材料に成形性を付与するためには柔軟性や屈曲性の高い側鎖やコモノマーを導入する手法が使用される。ここで、GDRは調製時において側鎖に4つのアルキル基Rを導入するだけでなく、1,5位水酸基においてジカルボン酸等のコモノマーXと重合可能であり(Scheme 4-2)、RおよびXの双方を効果的に選択することで力学物性や熱物性、加工条件等の材料物性を調整可能であると考えられる。



Scheme 4-2 Synthesis strategy of the polyesters containing GA-based anthraquinones.

以上から、本研究では、加工性に優れた高耐熱性、高力学特性を持つ新規アントラキノンポリエステルを開発を目的として、異なるアルキル側鎖 **R** と主鎖ジカルボン酸 **X** を持つ **GDR**ポリエステルの合成および材料物性解析を行い、**R** および **X** が諸物性に与える影響を調査した。第 4 章においては **GDR** 調製の最適化および **GDR** ポリエステル合成法の最適化および各種 **GDR**ポリエステルの調製に関して記述する。

4-2 実験

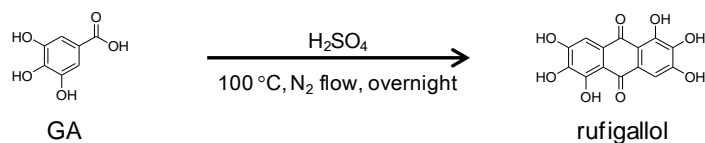
4-2-1 試料

没食子酸(GA)、ジメチルスルホキシド(DMSO, >99.0%)、水酸化ナトリウム(>93%)、塩酸(35-37%)、メタノール(>99.5%)、クロロホルム(>99.0%)は和光純薬株式会社から購入した。ヨウ化メチル(>99.5%)、ヨウ化エチル(>99.0%)、1-臭化プロピル(>98.0%)、1-臭化ブチル(>98.0%)、1-臭化ペンチル(>98.0%)、1-臭化ヘキシル(>98.0%)、テトラブチルアンモニウムブロミド(TBAB, >98.0%)、ベンジルトリブチルアンモニウムブロミド(BTBAB, >98.0%)、セチルトリメチルアンモニウムブロミド(CTMAB, >98.0%)、テレフタル酸クロリド(>99.0%)、4,4'-オキシビス(ベンゾイルクロリド) (>97.0%)、アジピン酸クロリド(>98.0%)、セバシン酸クロリド(>95.0%)は東京化成工業株式会社から購入した。硫酸(>95.0%)、ジクロロメタン(DCM, >99.5%)は純正化学株式会社から購入した。

4-2-2 没食子酸由来アントラキノンジオールモノマーの調製

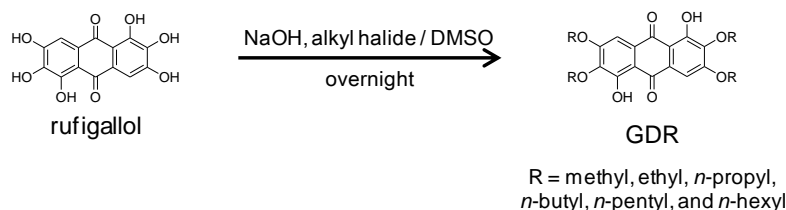
1,2,3,5,6,7-Hexahydroxyanthraquinone (Rufigallol)

GA 101.5 g (333.6 mmol)に硫酸 200 mL を加え、窒素流下 100 °C に加熱し 16 h 反応させた。反応後、氷冷下でイオン交換水 2 L に加えて沈澱させ、繰り返し水洗浄した。ガラスフィルターでろ過し、80 °C で 2 日間真空乾燥することにより赤褐色粉末 83.7 g (92.2 %)を得た。



1,5-Dihydroxy-2,3,6,7-tetraalkoxyanthraquinone (GDR)

Rufigallol と NaOH に DMSO を加え室温で 5 min 攪拌した。ハロゲン化アルキルを加え、所定の反応温度で 16 h 反応させた。反応後、NaOH と等モル量の塩酸を加えたメタノールに加え、沈殿として粗生成物を得た。粗生成物をクロロホルム抽出し、メタノールに再沈殿させた。再沈殿を計 3 回行った後、80 °C で一晩乾燥することで赤橙色または黄色粉末として目的物を得た。各 GDR 調製における仕込み量、反応温度および収率を Table 4-1 に示す。



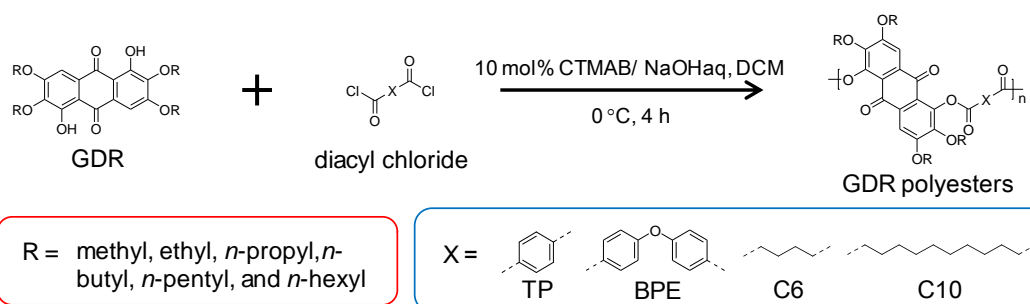
Scheme 4-4 Synthesis of GDR through the selective etherification of rufigallol with alkyl halides.

Table 4-1 Charge amounts, reaction temperatures, and yields of GDR syntheses.

GDR	R	rufigallol		alkyl halide		NaOH		DMSO	T	yield		
		g	mmol	mL	mmol	g	mmol			mL	C	g
GDMe	methyl	9.1	30	CH ₃ I	12	> 180	7.9	198	100	r.t.	4.6	42.6
GDEt	ethyl	9.1	30	C ₂ H ₅ I	15	> 180	7.9	198	100	40	5.9	47.0
GDPr	<i>n</i> -propyl	9.1	30	C ₃ H ₇ Br	16	> 180	7.9	198	100	60	7.4	52.4
GDBu	<i>n</i> -butyl	30.4	100	C ₄ H ₉ Br	65	> 600	24.3	600	200	80	16.8	31.8
GDPe	<i>n</i> -pentyl	30.5	100	C ₅ H ₁₁ Br	75	> 600	24.0	600	200	80	29.2	49.7
GDHe	<i>n</i> -hexyl	30.4	100	C ₆ H ₁₃ Br	85	> 600	24.1	600	200	80	36.3	56.7

4-2-3 界面重合による GDR ポリエステルの合成

GDR (20 mmol)、CTMAB 73 mg (0.2 mmol) に DCM 20 mL を加え氷冷した。ジカルボン酸クロリド (20 mmol) の DCM 40 mL 溶液または懸濁液、0.1 N NaOHaq 44 mL を加え、氷冷下で 4 h 反応させた。重合後、濃塩酸 0.4 mL でクエンチし、アセトン 300 mL に加え洗浄し、更にイオン交換水で洗浄した。加熱真空乾燥を行うことで GDR ポリエステルを得た。各 GDR ポリエステルにおける重合の仕込みおよび収率を Table 4-2 に示す。



Scheme 4-5 Interfacial polymerization of GDRs with diacyl chlorides.

Table 4-2 A summary of interfacial polymerization of GDR with dicarboxyl chlorides

Polymer	GDMe g	GDEt g	GDPPr g	GDBu g	GDPe g	GDHe g	TPCl ^a mg	BPECl ^a mg	C6Cl ^a mg	C10Cl ^a mg	yield g	yield %	solubility ^b	M_n^c kg/mol	M_w^c kg/mol	M_w/M_n^c
P(GDMe-TP)	0.72	-	-	-	-	-	408	-	-	-	0.93	94.8	-	-	-	-
P(GDMe-BPE)	0.72	-	-	-	-	-	-	591	-	-	1.14	97.6	-	-	-	-
P(GDMe-C6)	0.72	-	-	-	-	-	-	-	362	-	0.82	87.3	+-	24.6 ^d	65.9 ^d	2.7 ^d
P(GDMe-C10)	0.72	-	-	-	-	-	-	-	-	487	0.95	89.9	+-	25.5 ^d	63.4 ^d	2.5 ^d
P(GDEt-TP)	-	0.83	-	-	-	-	409	-	-	-	1.06	97.2	-	-	-	-
P(GDEt-BPE)	-	0.83	-	-	-	-	-	591	-	-	1.25	98.0	+	64.9	165.4	2.6
P(GDEt-C6)	-	0.83	-	-	-	-	-	-	367	-	1.00	95.1	+	34.0	84.0	2.5
P(GDEt-C10)	-	0.83	-	-	-	-	-	-	-	474	1.07	91.7	+	16.4	34.8	2.1
P(GDPPr-TP)	-	-	0.95	-	-	-	410	-	-	-	1.20	99.6	-	-	-	-
P(GDPPr-BPE)	-	-	0.95	-	-	-	-	591	-	-	1.37	98.3	+	55.2	106.8	1.9
P(GDPPr-C6)	-	-	0.95	-	-	-	-	-	363	-	1.11	94.8	+	21.0	40.4	1.9
P(GDPPr-C10)	-	-	0.95	-	-	-	-	-	-	479	1.16	91.1	+	20.3	41.5	2.0
P(GDBu-TP)	-	-	-	1.06	-	-	407	-	-	-	1.25	94.8	+	82.6	198.0	2.4
P(GDBu-BPE)	-	-	-	1.06	-	-	-	590	-	-	1.47	98.1	+	43.9	92.6	2.1
P(GDBu-C6)	-	-	-	1.06	-	-	-	-	366	-	1.06	84.5	+	31.7	51.8	1.6
P(GDBu-C10)	-	-	-	1.05	-	-	-	-	-	484	1.33	96.0	+	29.2	59.0	2.0
P(GDPe-TP)	-	-	-	-	1.17	-	405	-	-	-	1.35	94.2	+	29.8	60.6	2.0
P(GDPe-BPE)	-	-	-	-	1.17	-	-	590	-	-	1.58	97.3	+	49.9	118.6	2.4
P(GDPe-C6)	-	-	-	-	1.17	-	-	-	364	-	1.24	88.9	+	33.9	61.6	1.8
P(GDPe-C10)	-	-	-	-	1.17	-	-	-	-	476	1.40	93.3	+	29.9	54.5	1.8
P(GDHe-TP)	-	-	-	-	-	1.28	407	-	-	-	1.46	95.0	+	68.9	157.1	2.3
P(GDHe-BPE)	-	-	-	-	-	1.28	-	589	-	-	1.68	97.3	+	62.9	134.2	2.1
P(GDHe-C6)	-	-	-	-	-	1.28	-	-	363	-	1.42	94.3	+	28.0	61.2	2.2
P(GDHe-C10)	-	-	-	-	-	1.28	-	-	-	481	1.53	94.8	+	29.9	65.9	2.2

^aTPCl: terephthaloyl chloride, BPECl: 4, 4'-oxybis(benzoyl chloride), C6Cl: adipoyl chloride, C10Cl: sebacoyl chloride. ^b+: soluble, +-: partly soluble, -: insoluble (for chloroform). ^cMeasured by GPC (chloroform, PS standard). ^dSoluble fraction

4-2-4 解析

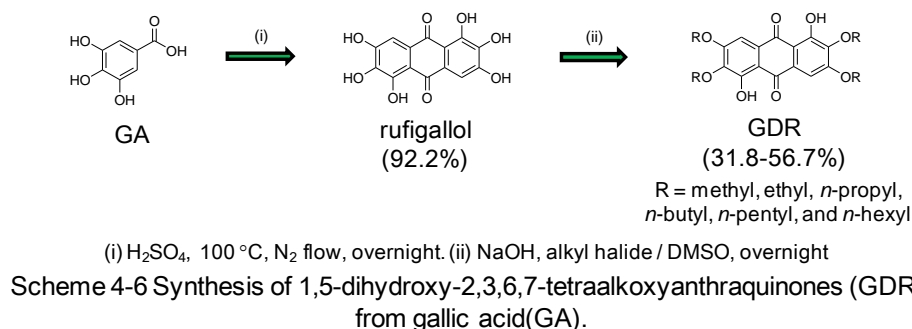
化合物の構造解析は核磁気共鳴分光分析(^1H , ^{13}C NMR)により行った。 ^1H , ^{13}C NMR は Varian NMR System 500 spectrometer を使用し、サンプル濃度 1-10 mg/mL で行った。NMR 溶媒には DMSO- d_6 、 CDCl_3 、または硫酸にロック用の DMSO- d_6 を加えた混合溶媒を使用した。

ポリマーの分子量測定は、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により行い、Shimadzu 20A chromatograph に Shodex K-806M と K-802 カラムを装着して使用した。GPC 溶媒にはクロロホルムを使用し流速:0.8 mL/min で測定した。ポリマー分子量は polystyrene スタンダード(PSst)を使用して算出した。

4-3 結果と考察

4-3-1 没食子酸由来アントラキノンジオールモノマーの調製

GDR は没食子酸を出発物質として 2 段階の反応により調製した(Scheme 4-6)。1 段階の反応では硫酸を脱水剤とした没食子酸の縮合 2 量体化による rufigallol の調製、2 段階の反応では rufigallol の 2,3,6,7 位選択的エーテル化による GDR の調製を行った。



没食子酸の縮合 2 量体化は、硫酸や五酸化二リンなどの脱水剤と没食子酸を加熱する方法が報告されており、Grimshaw らは硫酸を用いて 100 °C で 2 h 反応させることで約 20% の収率 [3]、S. Kumar らはマイクロ波による活性化により約 80% の収率で rufigallol が得られることを報告した [4]。これらの報告を踏まえて、前者の反応条件では反応が最後まで進行していないと考え、100 °C で一晩(16 h)反応させることでマイクロ波を使用した後者と同程度の約 80% の収率で rufigallol を得た。また、反応終期においてナスフラスコ壁面に結露が見られた。これは脱水反応の進行により生成した水と考えられ、窒素流下で水蒸気の除去を行うことで、収率が向上し、約 90% の収率で rufigallol が調製可能となった。

Rufigallol の 2,3,6,7 位選択的エーテル化反応では、導入するアルキル基がプロピル基以上の炭素数であるものが報告されている [4-9]。DMF または DMSO を溶媒、水酸化ナトリウムを塩基、臭化アルキルをアルキル化剤として使用した Williamson エーテル合成が報告されており、TBAB を相間移動触媒として用いた系 [5-7] も見られた。また、ハロゲン化アルキルの使用量が報告によって異なることから、rufigallol と 1-臭化ブチルを使用して、相間移動触媒とハロゲン化アルキル量に関する反応条件調査を行った。調査条件および収率を Table 4-3 に示す。

Table 4-3 Charge amounts and yields of GDBu synthesis under different conditions.

entry	rufigallol		NaOH		TBAB		CTMAB		<i>n</i> -BuBr		yield	
	g	mmol	g	mmol	g	mmol	g	mmol	ml	mmol	g	%
1	0.91	3.0	0.79	19.8	-	-	-	-	1.4	13.2	0.61	38.7
2	0.91	3.0	0.79	19.8	6.39	19.8	-	-	1.4	13.2	0.63	39.7
3	0.91	3.0	0.79	19.8	-	-	7.21	19.8	1.4	13.2	0.36	22.8
4	0.92	3.0	0.80	19.8	-	-	-	-	2.6	24	0.71	44.5
5	0.91	3.0	0.80	19.8	-	-	-	-	3.9	36	0.71	44.5

Reaction temperature: 80 °C, Reaction time: 16 h. Purification method: After the reaction, the mixture was poured into dilute hydrochloric acid to precipitate the crude product. Then, the crude product was extracted with chloroform and precipitated in methanol.

最初に相間移動触媒に関する調査を行った(entry 1-3)。GDBu の収率は相間移動触媒未使用の場合と TBAB は同程度、CTMAB では低下した。相間移動触媒を使用する利点がないことから相間移動触媒を使用しない条件でハロゲン化アルキル量の調査を行った(entry 1,4,5)。Entry 1 と比較して entry 4, 5 では収率の向上が見られたが、entry 4, 5 間では同等の結果が得られた。このことから、相間移動触媒は未使用、ハロゲン化アルキルはエーテル化対象の水酸基に対して 1.5 等量使用することにした。

Rufigallol のエーテル化における選択性は 1,5 位水酸基の 9,10 位キノンに対する分子内水素結合および電価の非局在化に由来する (Figure 4-1)。これらの要因により、2,3,6,7 位水酸基と比較して 1,5 位水酸基はソフトな酸となるため、ハードなナトリウムイオンを使用することで 2,3,6,7 位の水酸基のみがアルキル化可能となる。一方で、rufigallol の 1,5 位水酸基のエーテル化はナトリウムより

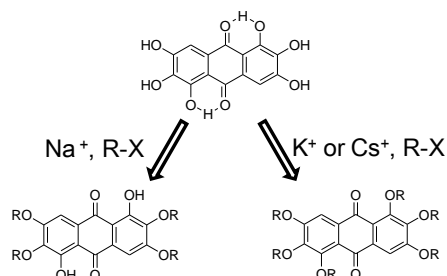


Figure 4-1 Selective etherification of rufigallol with Na⁺.

原子半径の大きなカリウムまたはセシウムを利用することにより達成される[4-9]。以上の背景から、ナトリウムフェノキシドとのエーテル化が可能なハロゲン化アルキルに対してこの合成法が成り立つと考え、ヨウ化メチル、ヨウ化エチル、1-臭化プロピル、1-臭化ブチル、1-臭化ペンチル、1-臭化ヘキシルを用いて 2,3,6,7 位選択的エーテル化を行い、それぞれ GDMe、GDEt、GDPr、GDBu、GDPe、GDHe を調製した (Figure 4-2)。

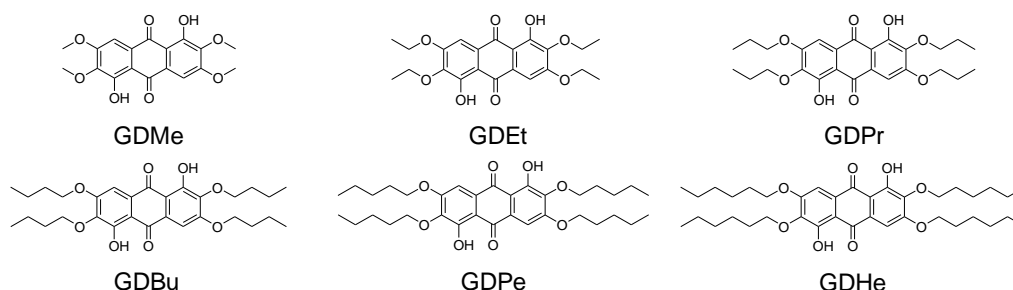


Figure 4-2 Chemical structures of 1,5-dihydroxy-2,3,6,7-tetraalkoxyanthraquinones (GDR)

Rufigallol および GDR の化学構造を ¹H, ¹³C NMR により調べた (Figures 4-3, 4-4, 4-5)。¹H NMR スペクトルでは、rufigallol (Figure 4-3 (1)) で見られた 2,3,6,7 位水酸基由来のシグナル (b) が GDR (Figure 4-3 (2-7)) では消失した一方で、1,5 位水酸基由来のシグナル (a) が GDR (Figure 4-3 (2-7)) で確認されたことから 2,3,6,7 位水酸基での反応が確認された。また、導入した各アルキル基由来のシグナルが約 1-4 ppm に観測され、COSY による解析結果から 2,6 位アルキル基のシグナルが 3,7 位に対応するシグナルより高磁場側に帰属された。

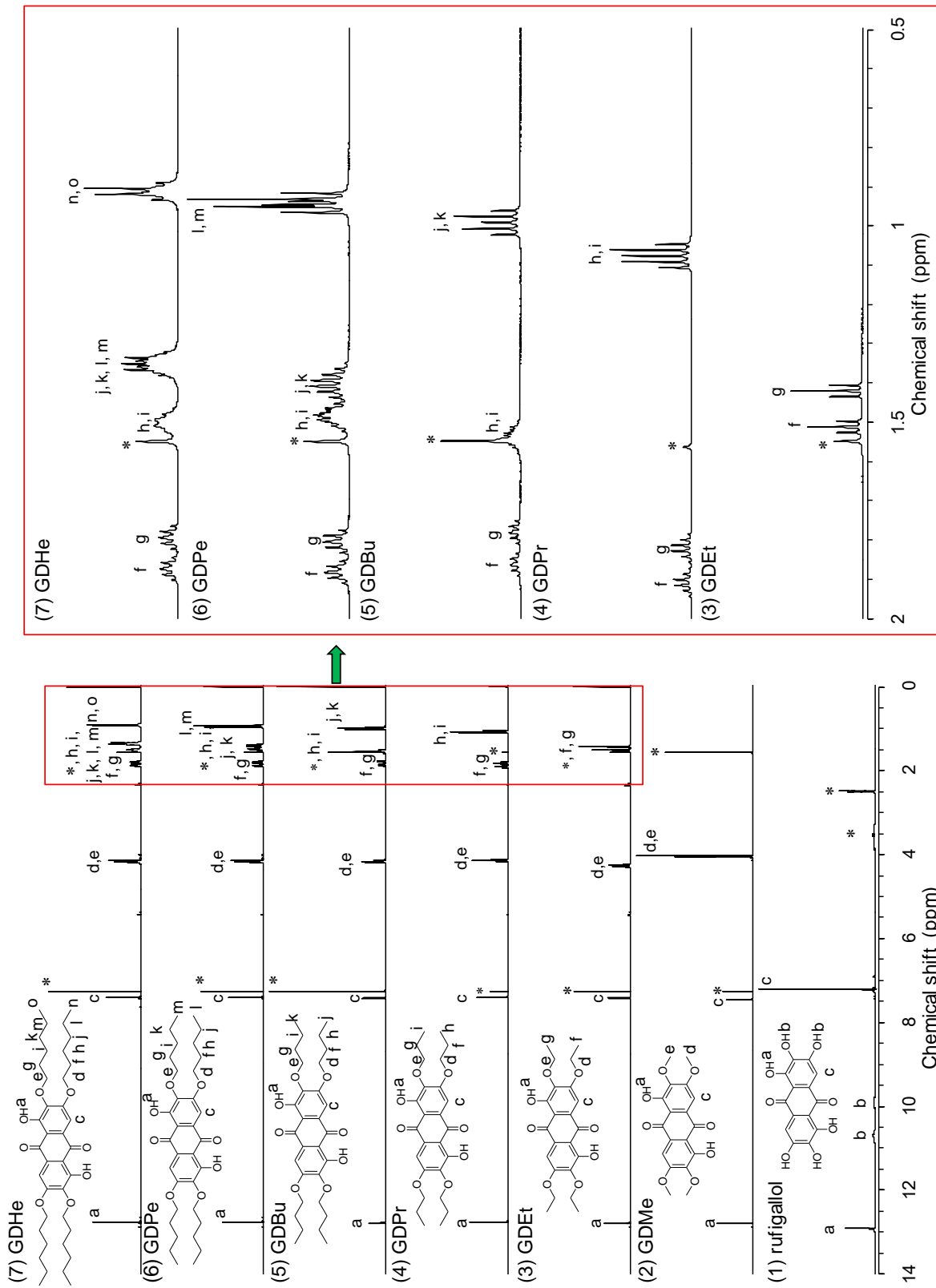


Figure 4-3 ^1H NMR spectra of (1) rufiagalloyl (DMSO- d_6), (2) GDMe (CDCl₃), (3) GDEt (CDCl₃), (4) GDPPr (CDCl₃), (5) GDBu (CDCl₃), (6) GDPe (CDCl₃), and (7) GDHe (CDCl₃) (* : solvent or H₂O)

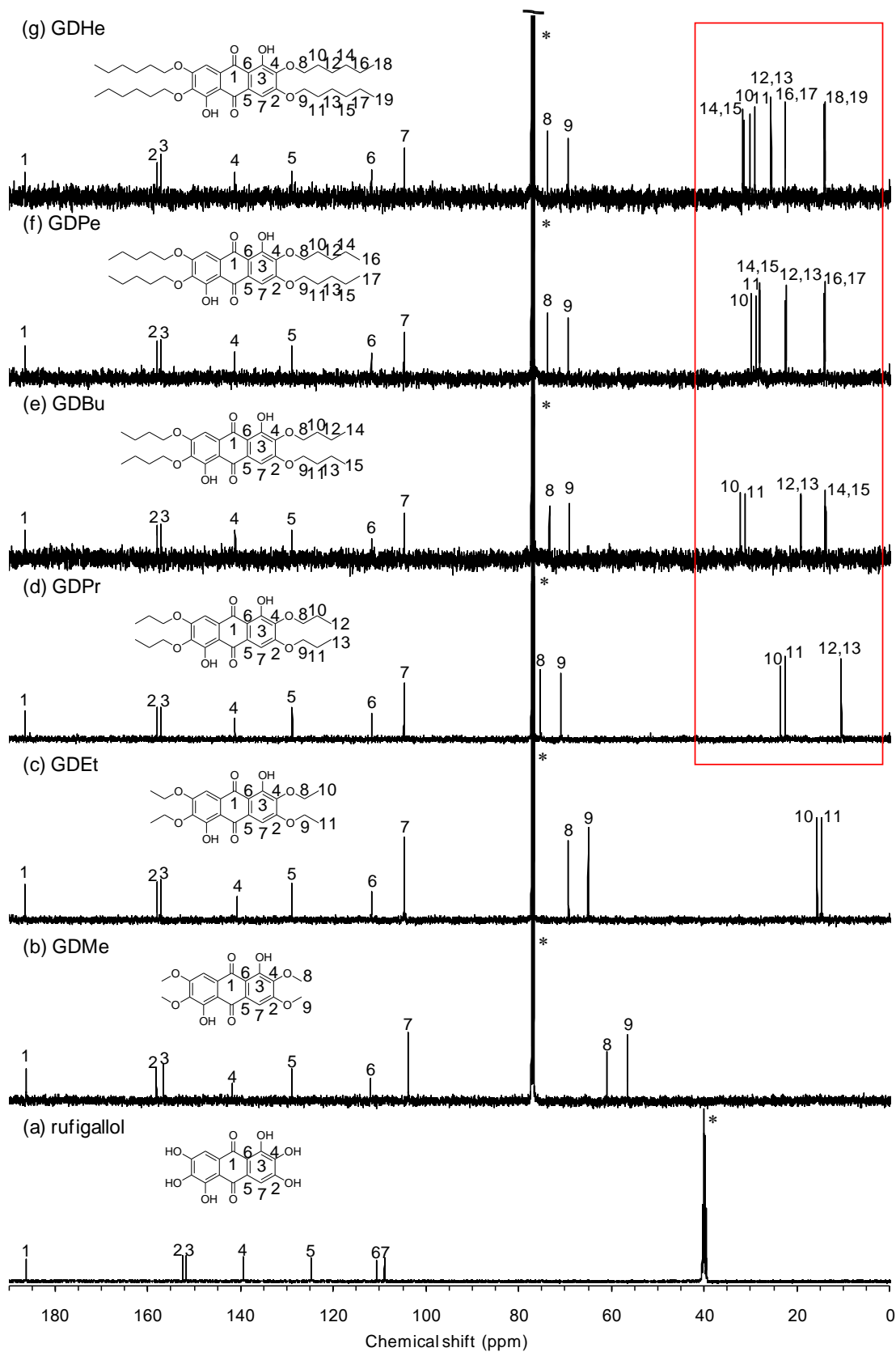


Figure 4-4 ¹³C NMR spectra of (a) rufiagalloyl (DMSO-*d*₆), (b) GDMe (CDCl₃), (c) GDEt (CDCl₃), (d) GDPr (CDCl₃), (e) GDBu (CDCl₃), (f) GDPe (CDCl₃), and (g) GDHe (CDCl₃) (* : solvent)

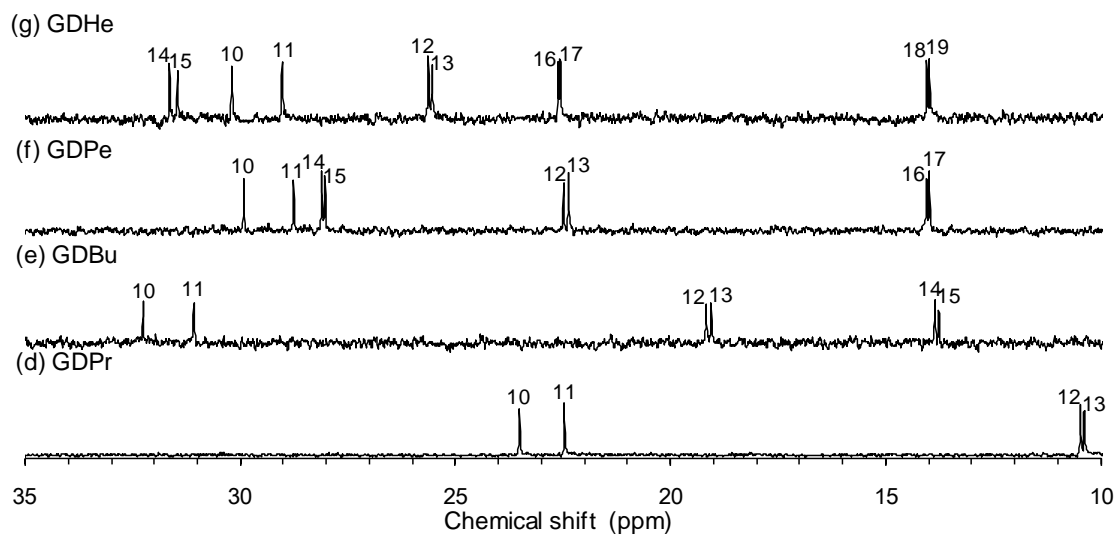


Figure 4-5 ^{13}C NMR spectra of (d) GDPPr (CDCl_3), (e) GDBu (CDCl_3), (f) GDPe (CDCl_3), and (g) GDHe (CDCl_3)

GDR (Figure 4-4 (b-g))の ^{13}C NMR では、rufigallol (Figure 4-3 (a))で見られたアントラキノン骨格由来の 7 本のシグナルに加えて、導入したアルキル基に由来するシグナルが 10-80 ppm にそれぞれ見られ、HSQC および HMBC を用いることで帰属された。

4-3-2 界面重合による GDR ポリエステルの合成

GDR ポリエステルは高融点または熱分解以上の融点を示す可能性が高く、熔融重合では使用可能なモノマーが制限される。このため、ビスフェノール系全芳香族ポリエステル(ポリアリレート)の合成で使用される界面重合を GDR ポリエステルの合成方法として選択した [10-12]。

ポリアリレートの界面重合では酸クロリドとフェノール性水酸基間で反応を行うことから、フェノール性水酸基の解離または電離による活性化が重要となり、テトラアルキルアンモニウム系相間移動触媒を添加して行う。テトラアルキルアンモニウム系相間移動触媒は 2 種類の触媒機構が提唱されているが、どちらの触媒機構においてもフェノキシドとテトラアルキルアンモニウムの塩を生成することでビスフェノール成分が活性化される [13, 14]。

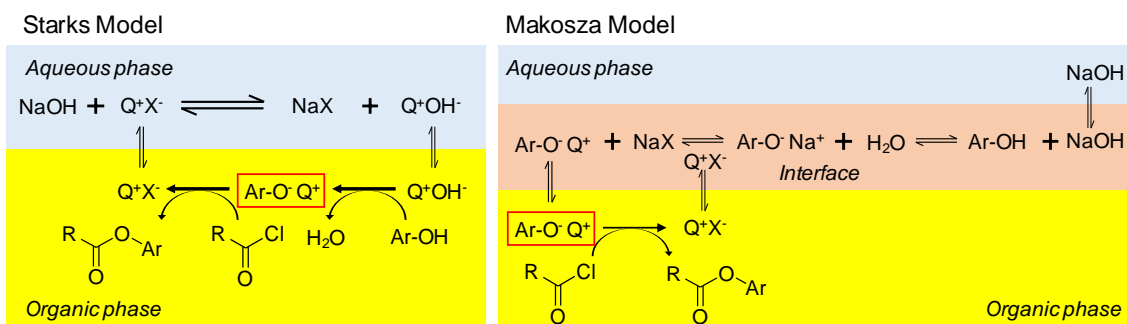
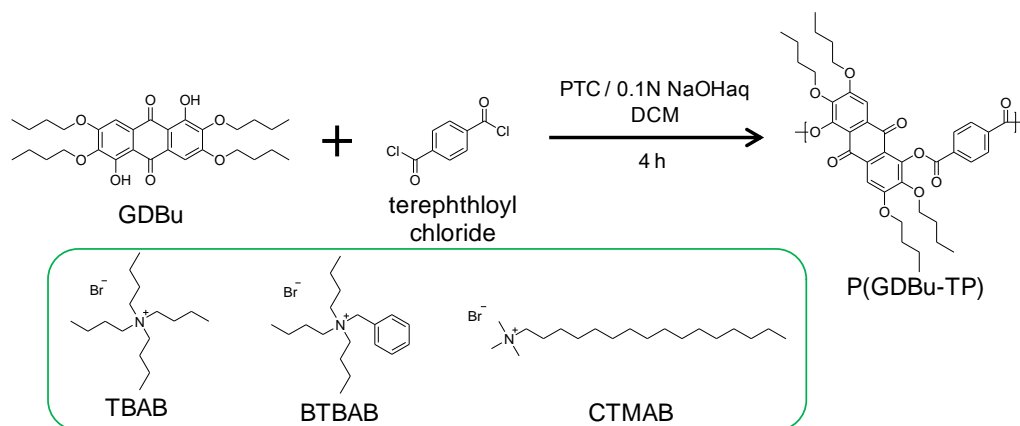


Figure 4-6 Starks and Makosza mechanism of phase-transfer catalyst (Q⁺: quaternary ammonium ion)

GDR の 1,5 位水酸基は隣接する 2,6 位にアルコキシ基を有することから、ビスフェノール A と異なり立体障害によるアンモニウム塩生成阻害を起こすと考えられる。このため、GDBu とテレフタル酸クロリドを用いて重合条件調査を行った (Scheme 4-7)。GDBu とテレフタル酸クロリドの界面重合における調査条件および結果を Table 4-4 に示す。



Scheme 4-7 The polymerization of GDBu with terephthaloyl chloride using phase-transfer catalyst

Table 4-4 Charge amounts and yields of P(GDBu-TP) synthesis under different conditions.

Entry	PTC ^a		temperature °C	yield %	M_n^b kg/mol	M_w^b kg/mol	M_w/M_n^b
	mol%						
1	-	-	0	-	-	-	-
2	TBAB	10	0	10.6	2.5	4.9	1.9
3	BTBAB	10	0	66.7	15.2	30.1	2.0
4	CTMAB	10	0	87.7	127.4	324.6	2.5
5	CTMAB	10	10	70.5	22.7	52.2	2.3
6	CTMAB	10	20	93.1	21.6	46.3	2.1
7	CTMAB	5	0	78.5	16.8	45.3	2.7
8	CTMAB	20	0	74.7	17.2	40.1	2.3

Polymerization method: 50 mM GDBu/DCM solution 4 mL, 100 mM terephthaloyl chloride/DCM solution 2 mL, and 0.1N NaOH aq 4.4 mL with PTC was mixed in an ice bath, and reacted for 4 h. After the polymerization, the mixture was poured into acetone and washed with acetone and water. ^aPTC: phase-transfer catalyst, ^bcalculated by GPC(chloroform, PS std).

最初に相間移動触媒に関する検討を行った(entries 1-4)。相間移動触媒未使用の entry 1 においては重合の進行が見られなかった一方で、entries 2-4 では重合が進行しポリマーが得られた。また、相間移動触媒によってポリマーの収率および得られるポリマーの分子量に大きな差が見られ、CTMAB を使用した entry 4 では数平均分子量が 10 万を越える高分子量体の合成に成功した。以上から、相間移動触媒が GDR 水酸基の活性化に重要な役割を果たしていると考えられ、GDR ポリエステルにおいて CTMAB が最適であることがわかった。このため、CTMAB を使用して重合温度の調査を行った(entries 4-6)。ポリマー収率に関しては傾向が見られなかったが、ポリマー分子量は重合温度の増加と共に減少することが分かった。これは重合反応よりも副反応である加水分解による酸クロリドの失活の方が優先的に起こったためと考えられる。最後に相間移動触媒量に関する検討を行った(entries 4, 7, 8)。10 mol%の CTMAB を使用した entry 4 と比較して、5 mol% (entry 7)と 20 mol% (entry 8)の両方で分子量が低下した。通常の重合時には有機相が黄色となるが、entry 7 においては相間移動触媒未使用の entry 1 と同様の赤色を示した。このことから、entry 7 では触媒量が少なく相間移動触媒として機能しなかったことが示唆される。

以上の結果から、相間移動触媒として GDBu に対して 10 mol%の CTMAB を使用し、0 °C の重合条件で各種 GDR とテレフタル酸クロリド(TPCI)、4,4'-オキシビス(ベンゾイルクロリド)(BPECI)、アジピン酸クロリド(C6CI)、セバシン酸クロリド(C10CI)との重合を行った。

各 GDR ポリエステルのクロロホルムに対する溶解性を Table4-5 に示す。GDR ポリエステルの溶解性は側鎖 R およびコモノマー X の構造により影響され、柔軟性の高い構造を導入することで溶解性が向上する傾向が見られた。特に側鎖 R がメチル基の場合に急激な溶解性低下が見られ、不溶性材料を設計する際に短い側鎖 R の利用が有効であることが分かった。

Table 4-5 Solubility of GDR-based polyesters (CHCl₃)

		comonomer X			
		TP	BPE	C6	C10
side chain R	Me	-	-	+-	+-
	Et	-	+	+	+
	Pr	-	+	+	+
	Bu	+	+	+	+
	Pe	+	+	+	+
	He	+	+	+	+

Concentration: 5mg/mL, +: soluble, +-: partly soluble, -: insoluble

GDR ポリエステルの化学構造を ^1H NMR により調べた。GDR ポリエステルの ^1H NMR スペクトルの例として P(GDBu-TP)の ^1H NMR スペクトルを Figure 4-7に示す。GDBuの ^1H NMR スペクトル(Figure 4-7)と比較して、P(GDBu-TP)の ^1H NMR スペクトルでは末端水酸基由来のシグナルが減少しテレフタル酸ユニットに由来するシグナル(a)が 8.5 ppm に出現した。このことから目的とする GDR ポリエステルが得られたことが確認された。

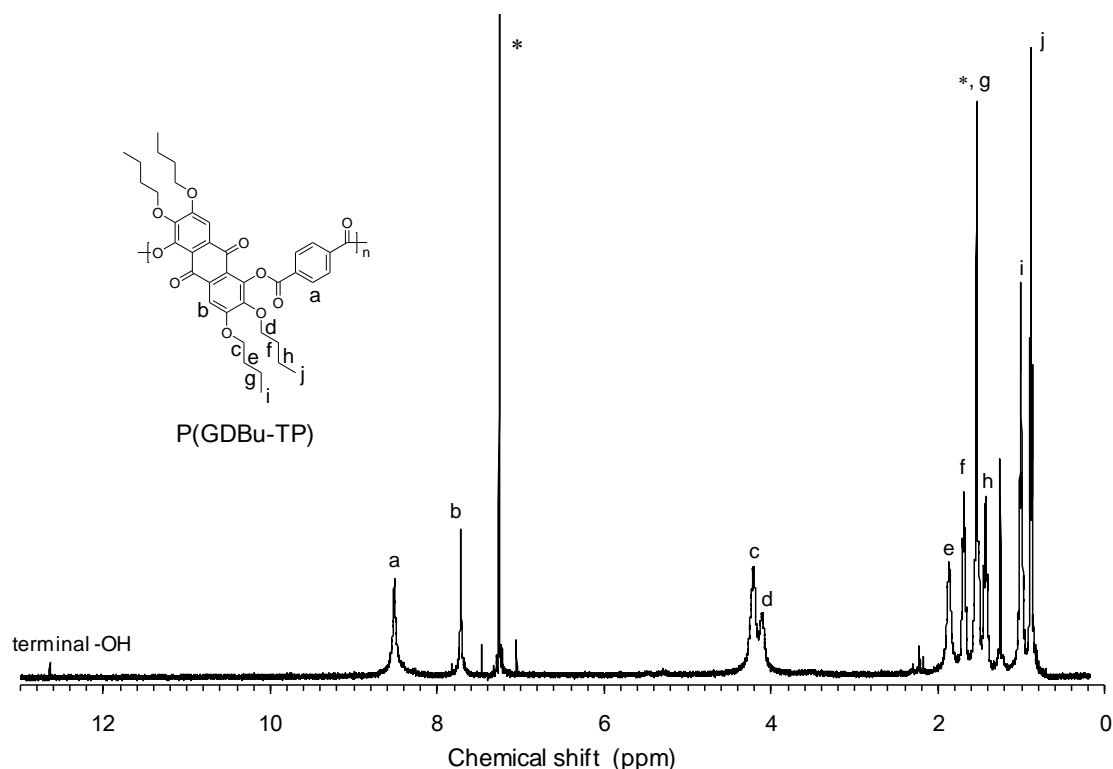


Figure 4-7 ^1H NMR spectrum of P(GDBu-TP) (CDCl_3 , * : solvent, H_2O)

クロロホルムに可溶または部分的に可溶な GDR ポリエステルに関して GPC による分子量測定を行った。GDR ポリエステルの数平均分子量はモノマー X が脂肪族の場合に約 20-30 kg/mol、芳香族の場合に約 50-70 kg/mol となり、大部分でモノマー X が脂肪族の場合より芳香族の方が高分子量となる傾向が見られた(Table 4-2)。また、より炭素数が少なく親水性の高い脂肪族ジカルボン酸クロリドであるコハク酸クロリドと GDMe および GDBu を行ったところ数平均分子量が < 10 kg/mol となり、更に低分子量となった。この要因としては脂肪族ジカルボン酸クロリドの柔軟性に由来する分子鎖の環化による重合停止や芳香族ジカルボン酸クロリドより高い親水性に由来する加水分解による失活が推測される。

以上から、異なる側鎖 R およびモノマー X を持つ GDR ポリエステルの合成に成功し、GDR ポリエステルの溶解性が側鎖 R およびモノマー X の剛直性に依存し、特に側鎖 R がメチル基の場合に急激に溶解性が低下することが確認された。

4-4 結言

第4章では、側鎖および主鎖の構造が得られるポリマー材料物性に与える影響を調査するために、没食子酸を出発物質とした2段階の反応により6種の異なる側鎖を持つバイオベースアントラキノンジオールモノマーを調製し、4種のジカルボン酸クロリドとの界面重合により24種の新規芳香族ポリエステルを合成した。没食子酸由来アントラキノポリエステルは側鎖および主鎖構造の剛直性が高いほど溶解性が低下する傾向が見られ、側鎖Rがメチル基の場合に特に大きな溶解性の差が見られた。このため、没食子酸由来アントラキノポリエステルにおいて、薬品耐性や溶媒耐性が要求される用途に関しては側鎖が剛直なポリマー設計を行うことが有効であると言える。

4-5 参考文献

- [1] I. Mueller-Hervey. Analysis of hydrolysable tannins. *Anim. Feed. Sci. Technol.* **2001**, *91*, 3-20.
- [2] Ch. Raghu Babu, N. Sowjanya, Dr. D. Saravamangala. Production of Gallic acid-A Short Review. *Ijsrm. Human*, **2016**, *4*, 125-132.
- [3] J. Grimshaw and R. D. Haworth. Flavogallol. *J.Chem. Soc.* **1956**, *0*, 4225-4232.
- [4] H. K. Bisoyi and S. Kumar. Microwave-assisted synthesis of rufigallol and its novel room-temperature liquid crystalline derivatives. *Tetrahedron Lett.*, **2007**, *48*, 4399-4402.
- [5] S. Kumar. Rufigallol-based self-assembled supramolecular architectures. *Phase Transitions*. **2008**, *81*, 113-128.
- [6] K. S. Raja, S. Ramakrishnan, and V. A. Raghunathan. Asymmetric Discotic Liquid Crystals Based on Rufigallol. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1630-1637.
- [7] K. S. Raja, V.A. Raghunathan, and S. Ramakrishnan. Synthesis and Properties of Main Chain Discotic Liquid Crystalline Polyethers Based on Rufigallol. *Macromolecules*. **1998**, *31*, 3807-3814.
- [8] S. Kumar, J. J. Naidu, and S. K. Varshney. Novel monofunctionalized electron-deficient anthraquinone-based discotic liquid crystals. *Liq. Cryst.* **2003**, *30*, 319-323.
- [9] H. K. Bisoyi, and S. Kumar. Carbon nanotubes in triphenylene and rufigallol-based room temperature monomeric and polymeric discotic liquid crystals. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 3032-3039.
- [10] L. H. Tangle, F. R. Diaz, and S. Roncero. Polymerization by Phase Transfer Catalyst. 14. Polyesters from Terephthalic Acid and Related Diacids with Bisphenol A. *Polym. Int.*, **1992**, *29*, 265-268.
- [11] S. S. Vibhute, M. D. Joshi, P. P. Wadgaonkar, A. S. Patil, and N. N. Maldar. Synthesis and Characterization of New Cardo Polyesters. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **1997**, *35*, 3227-3234.
- [12] S. G. Sanadhya, S. L. Oswal, and K. C. Parmar. Synthesis and characterization of aliphatic-aromatic polyesters using interfacial polycondensation technique. *J. Chem. Pharm. Res.*, **2014**, *6*, 705-714.
- [13] Charles M. Starks, Phase-Transfer Catalyst. I. Heterogeneous Reactions Involving Anion Transfer by Quaternary Ammonium and Phosphonium Salts. *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, *93*, 195-199.
- [14] M. Makosza, M. Ludwikow, *Rocz. Chem.*, **1965**, *39*, 1223

4-6 参考データ

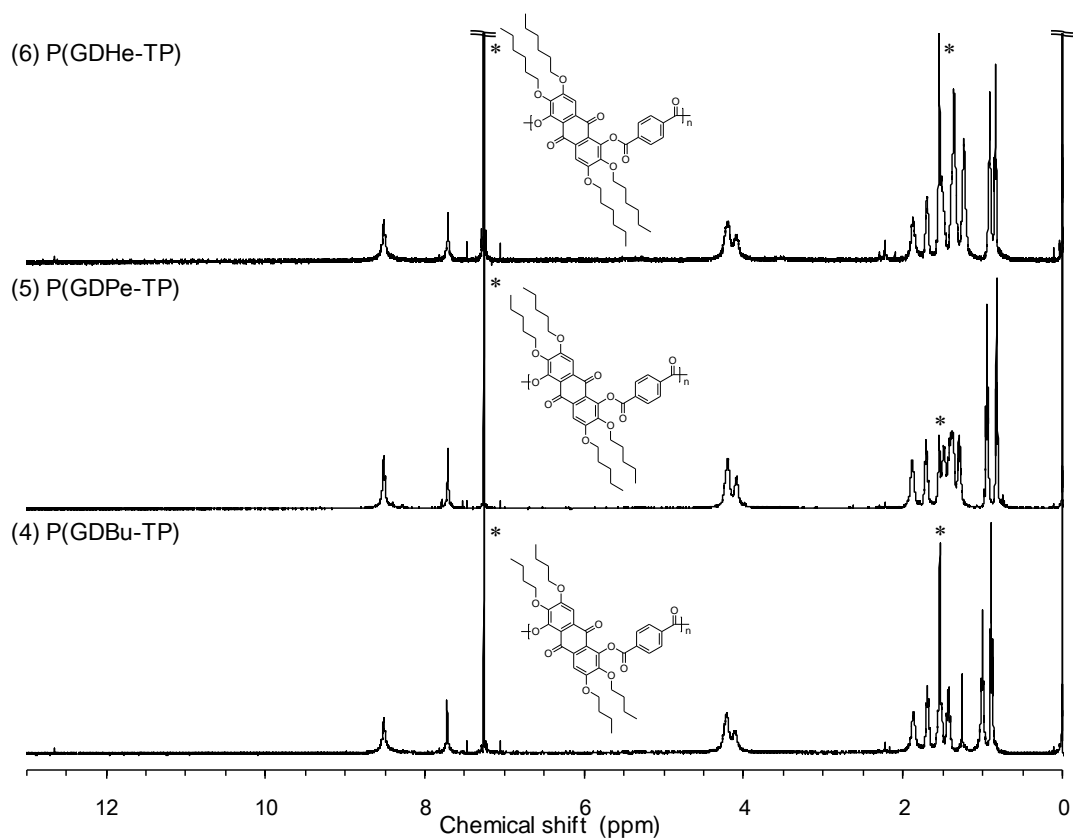


Figure S4-1a ¹H NMR spectra of (4) P(GDBu-TP), (5) P(GDPe-TP), (6) P(GDHe-TP), (CDCl₃, * : solvent or H₂O)

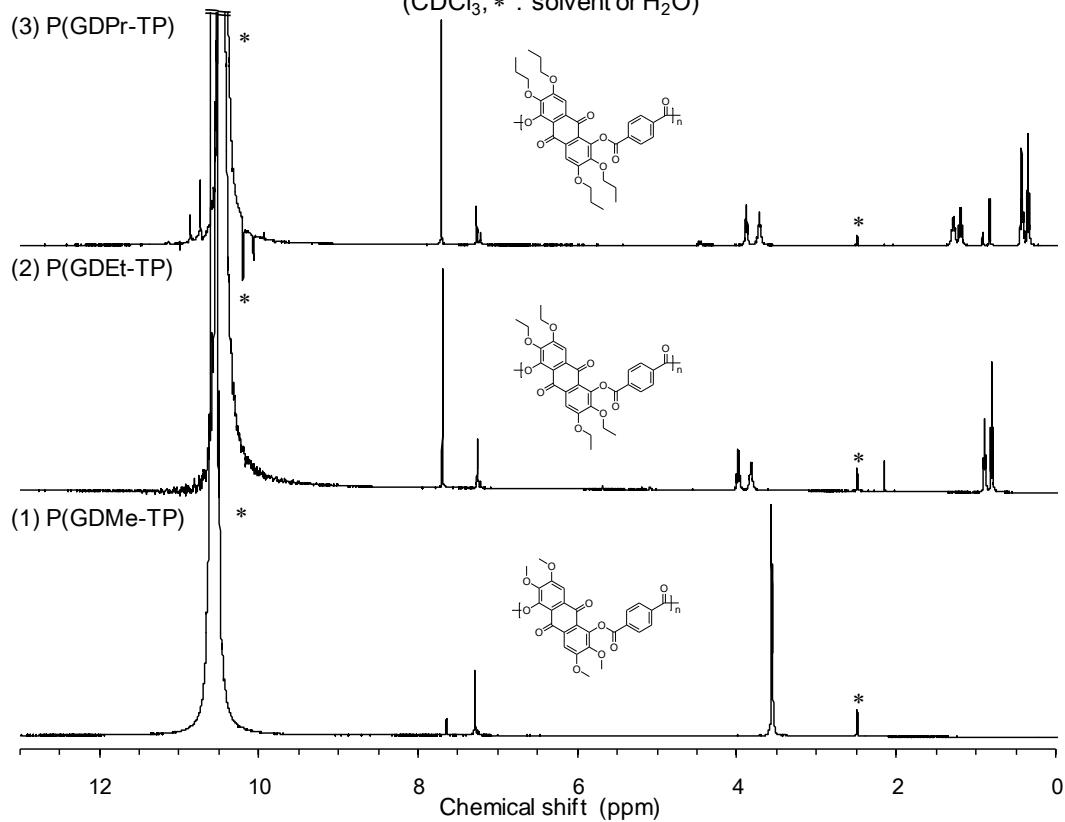


Figure S4-1b ¹H NMR spectra of (1) P(GDMe-TP), (2) P(GDEt-TP), (3) P(GDPr-TP), (H₂SO₄, DMSO-*d*₆, * : solvent or H₂O)

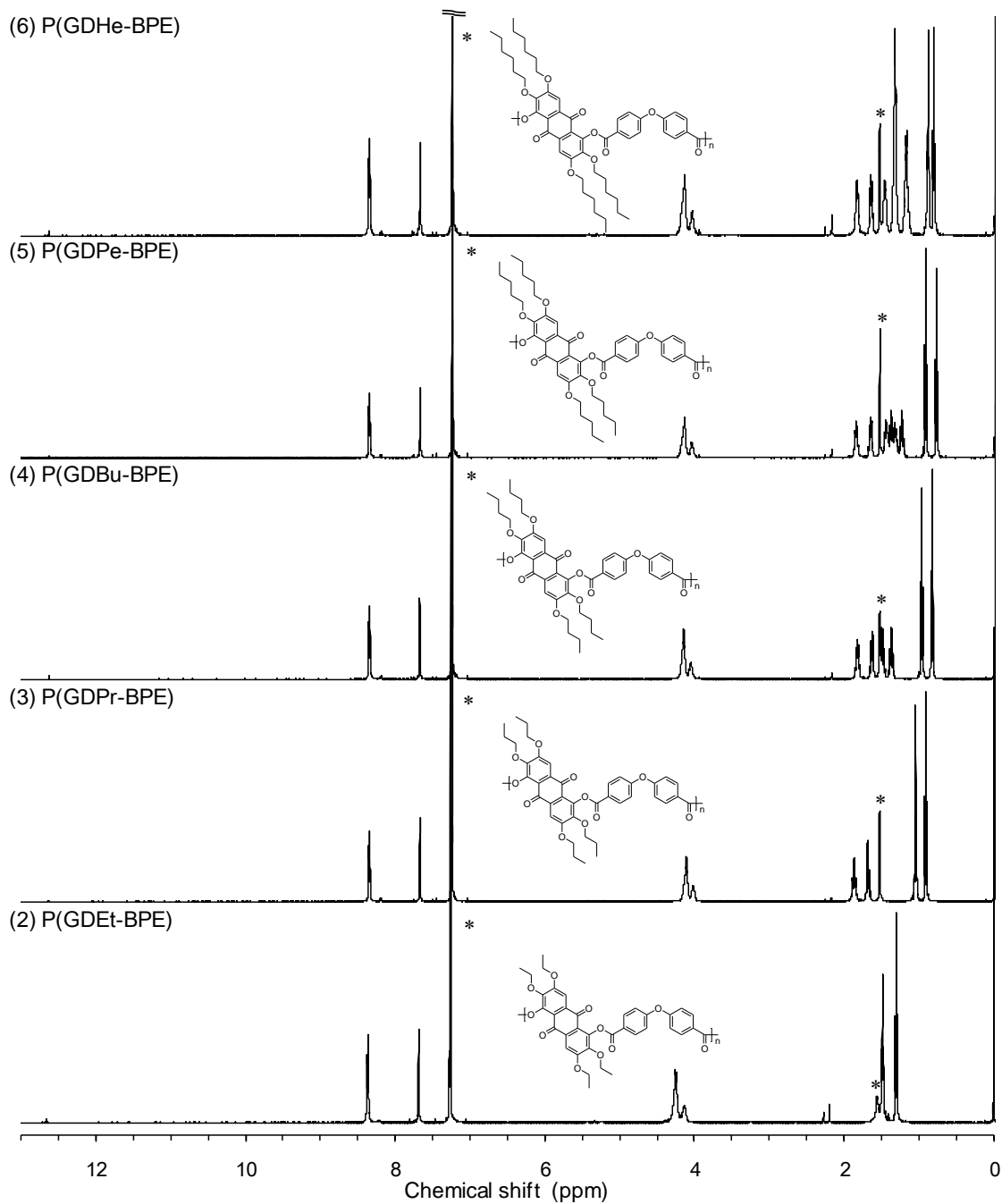


Figure S4-2a ^1H NMR spectra of (2) P(GDEt-CBPE), (3) P(GDPr-BPE), (4) P(GDBu-BPE), (5) P(GDPe-BPE), (6) P(GDHe-BPE), (CDCl_3 , * : solvent or H_2O)

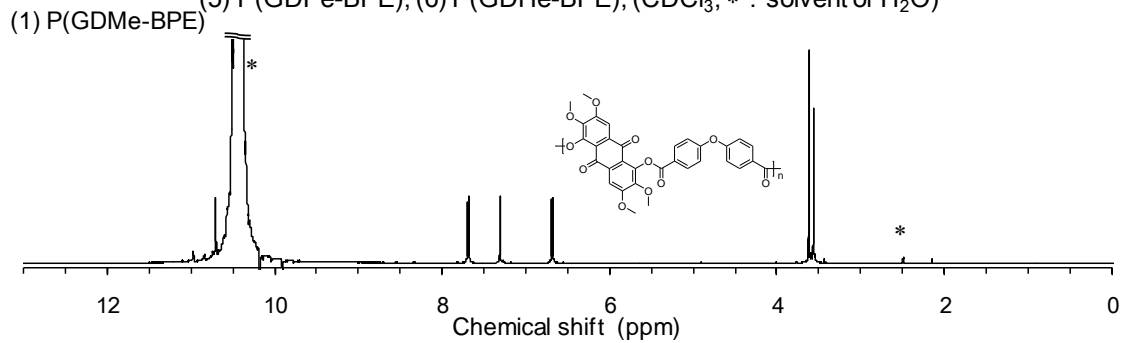


Figure S4-2b ^1H NMR spectrum of (1) P(GDMe-BPE) (H_2SO_4 , $\text{DMSO}-d_6$, * : solvent or H_2O)

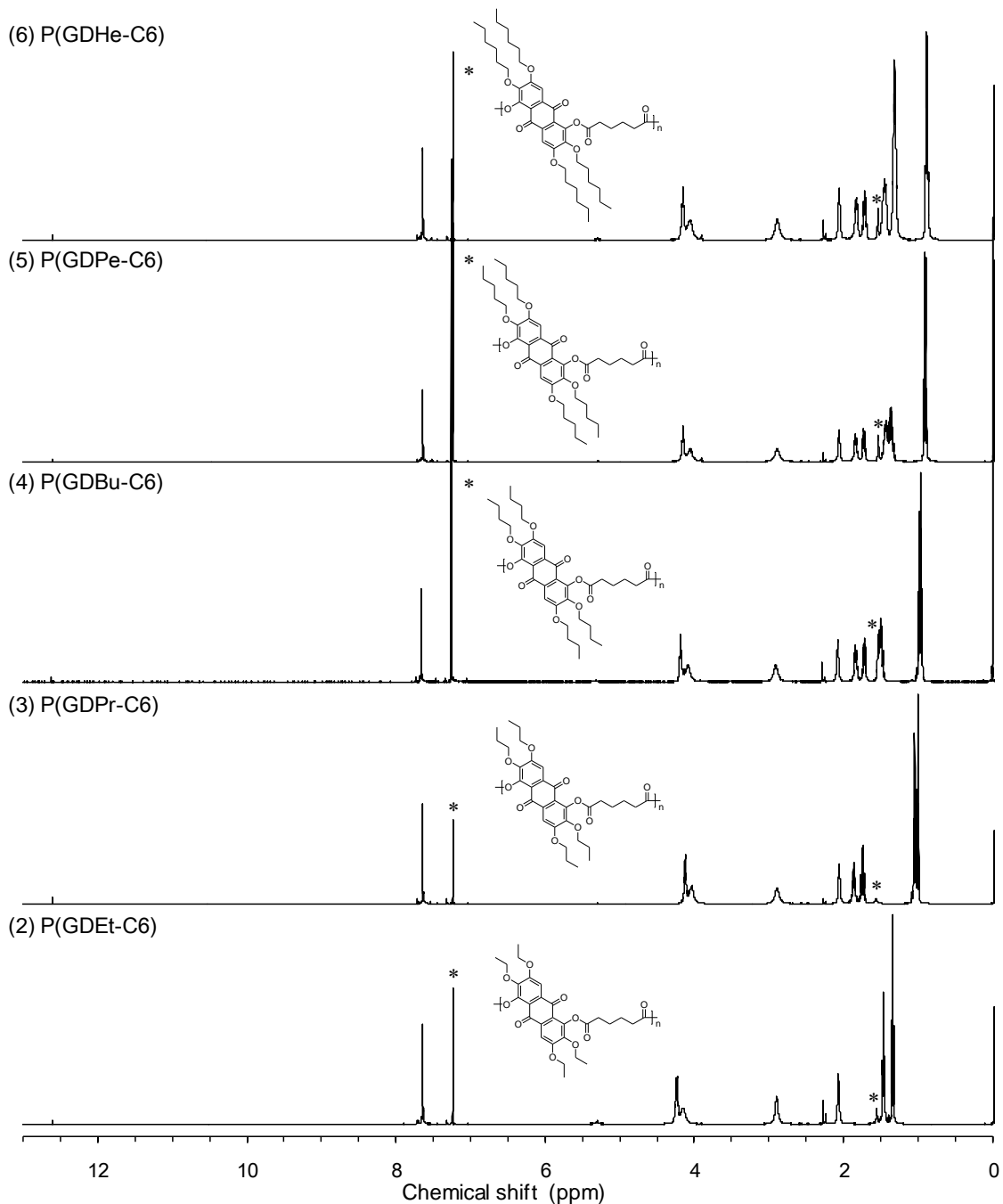


Figure S4-3a ^1H NMR spectra of (2) P(GDEt-C6), (3) P(GDPr-C6), (4) P(GDBu-C6), (5) P(GDPe-C6), (6) P(GDHe-C6), (CDCl_3 , * : solvent or H_2O)

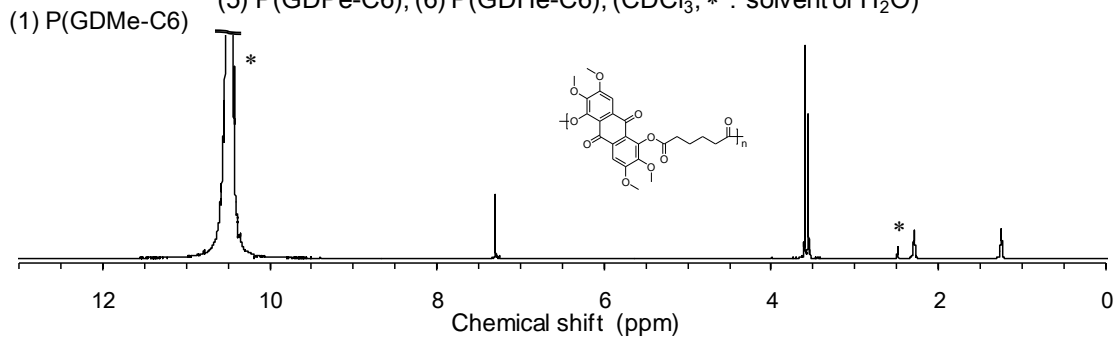


Figure S4-3b ^1H NMR spectrum of (1) P(GDMe-C6) (H_2SO_4 , $\text{DMSO}-d_6$, * : solvent or H_2O)

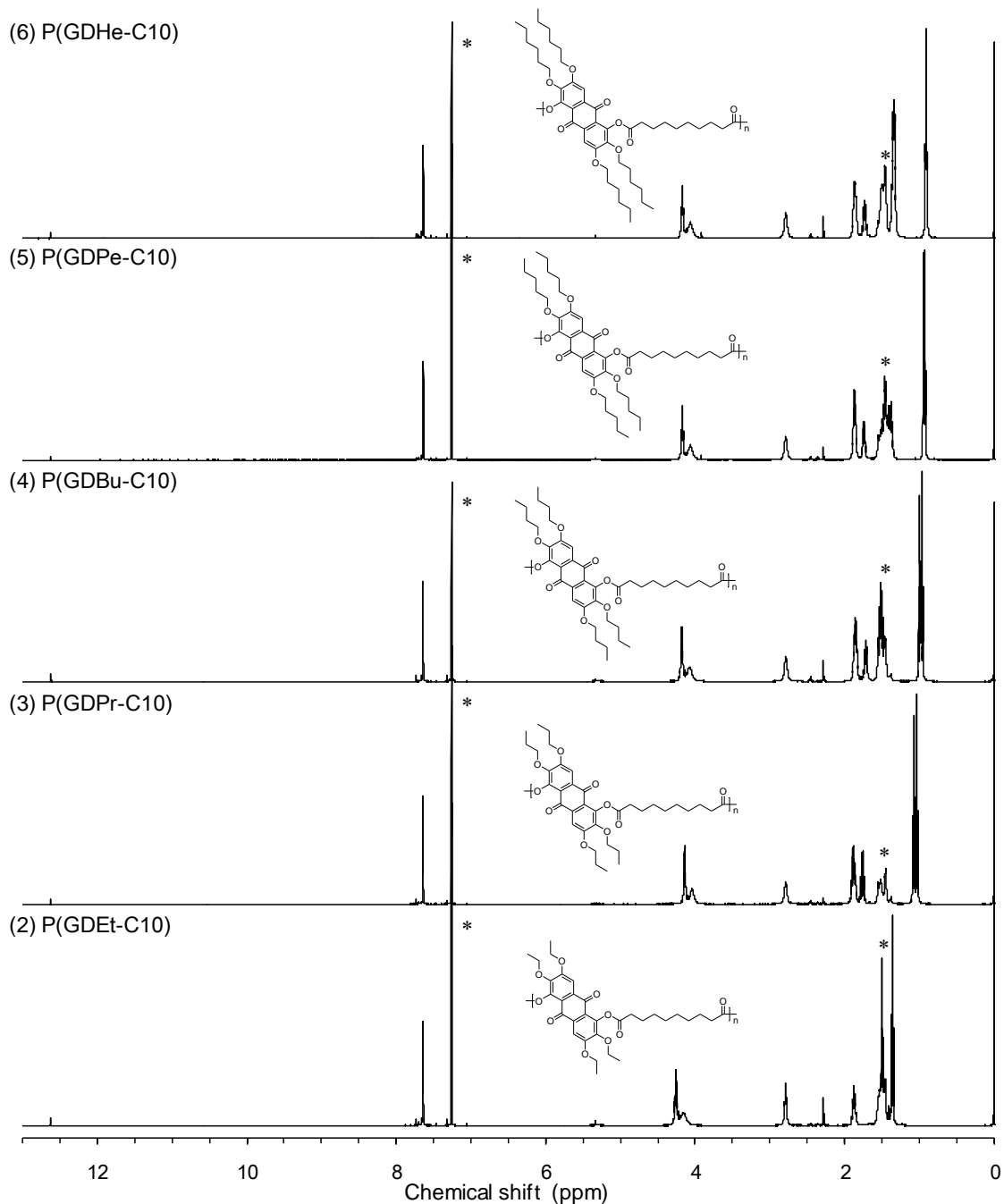


Figure S4-4a ^1H NMR spectra of (2) P(GDEt-C10), (3) P(GDPr-C10), (4) P(GDBu-C10), (5) P(GDPe-C10), (6) P(GDHe-C10), (CDCl_3 , * : solvent or H_2O)

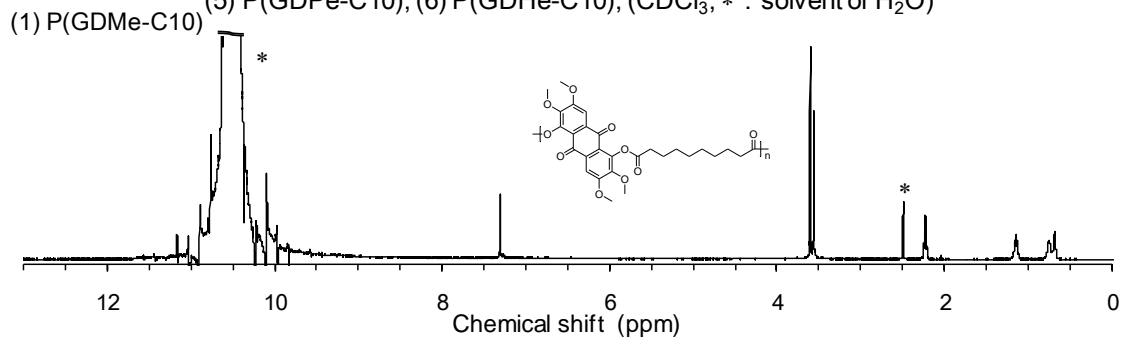


Figure S4-4b ^1H NMR spectrum of (1) P(GDMe-C10) (H_2SO_4 , $\text{DMSO}-d_6$, * : solvent or H_2O)

第5章 没食子酸由来アントラキノンジオールを用いたポリエステル の熱物性および力学物性解析

5-1 緒言

第4章において、6種類の側鎖R（メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基）および4種類のコモノマーX（テレフタレート TP、4,4'-オキシビスベンゾエート BPE、アジペート C6、セバケート C10）をそれぞれ持つ24種類の没食子酸由来アントラキノンジオールポリエステル（GDR ポリエステル、Figure 5-1）を合成し、GDR ポリエステルの溶解性が側鎖Rがメチル基の場合に大きく低下し、コモノマーXがTPのときにやや低下することを明らかにした。

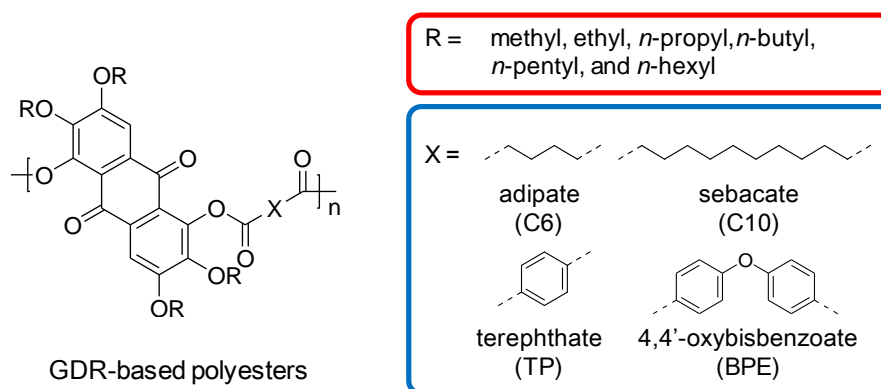


Figure 5-1 Chemical structures of GDR-based polyesters

第5章では、これら24種類のGDR ポリエステルに関する材料物性として熱物性や力学物性に関して解析し、比較することで、側鎖RおよびコモノマーXがGDR ポリエステルの材料物性に与える影響を調べ、高耐熱性・高力学特性を持つバイオベースポリマーの分子設計に関する知見を得ることを目的として行った。

GDR ポリエステルの熱物性としては、耐熱分解性、耐熱性の評価を熱重量解析、動的粘弾性測定、示差走査熱量測定により行い、実際の熔融挙動を偏光顕微鏡を用いて観察した。GDR ポリエステルの力学物性としては、成形性、機械物性の評価をクロロホルム溶液を用いたキャストフィルム作製およびキャストフィルムの引張試験により行った。

5-2 実験

5-2-1 試料

GDR ポリエステルは第4章で合成したサンプル24種を用いた。クロロホルム(>99.0%)は和光純薬株式会社から購入した。

5-2-2 GDR ポリエステルのキャストフィルム作製

GDR ポリエステルのキャストフィルムはサンプル250 mgにクロロホルム5 mLまたは10 mLを加えて溶解させ、脱脂綿でろ過し、テフロンシャーレ上にキャストした。全てのキャストフィルムは4-6 hで溶媒が揮発する速度で作製し、一晩室温で真空乾燥した。

5-2-3 解析

GDR ポリエステルの熱物性測定は熱重量解析(TGDTA)、動的粘弾性測定(DMA)、示差走査熱量測定(DSC)、偏光顕微鏡(POM)観察により行った。TGDTAはSeiko instruments TG/DTA 220Uを使用し、サンプル：2-4 mg、窒素流下、昇温速度：10 °C/min、rt.-500 °Cの温度範囲で測定した。DMAはdynamic mechanical analyzer (DMA 8000, PerkinElmer)を使用し material pocket (PerkinElmer)を用いて、粉末サンプルを冷媒：液体窒素、昇温速度：5 °C/min、測定温度範囲：0-300または400 °C、曲げモード、付加周波数測定：1.0 Hzの条件で測定を行った。DSCはDSC 8500 (Perkin Elmer)を使用して、耐圧パンを用いて昇温速度：20 °C/minで0-300または350 °Cまで昇温し測定した。POM観察はBX53 Upright Microscope (Olympus Co.)にTHMS600 temperature-controlled microscope stage (Linkam Scientific Instruments)を設置し、形態的な熱物性を観察した。

GDR ポリエステルの機械物性はキャストフィルムの引張試験により評価した。引張試験はAG-50kNXDplus (Shimadzu)を使用し、試験片形状：5×20 mm 短冊型、クロスヘッドスピード：5 mm/minの条件で行った。

5-3 結果と考察

5-3-1 GDR ポリエステルにおける側鎖およびモノマーが熱分解性に与える影響

GDR ポリエステルの熱分解挙動は TGDTA により測定した。GDR ポリエステルの TGA 曲線を Figure 5-2、5%および 50%重量減少温度を Tables 5-1, 5-2 に示す。GDR ポリエステルの熱分解挙動はモノマー X の構造による影響が大きく見られ、モノマー X が芳香族(TP, BPE)の場合に 350-390 °C、脂肪族(C6, C10)の場合に約 300 °C で熱分解が開始した。ポリ乳酸やポリプロラク톤などの脂肪族ポリエステルは 300-350 °C、ポリエチレンテレフタレートなどの芳香族ジカルボン酸ユニットを持つポリエステルでは約 400 °C から熱分解が開始することが報告されており[1,2]、これらの報告と同様の傾向を示した。一方、側鎖 R の熱分解挙動に対する影響としては、モノマー X が脂肪族の場合に側鎖長が長い GDPe、GDHe において熱分解速度の低下が挙げられる。

以上から、高熱分解耐性 GDR ポリエステルの分子設計では熱的安定性が高い構造や結合が望ましく、モノマー X としては芳香族ジカルボン酸が適することが明らかとなった。

Table 5-1 5% weight reduction temperatures of GDR-based polyesters calculated using TGA (°C)

		Side chain R					
		Me	Et	Pr	Bu	Pe	He
Comonomer X	TP	389	342	372	357	363	334
	BPE	381	348	369	363	361	354
	C6	297	313	309	295	329	330
	C10	303	313	327	320	327	335

Table 5-2 50% weight reduction temperatures of GDR-based polyesters calculated using TGA (°C)

		Side chain R					
		Me	Et	Pr	Bu	Pe	He
Comonomer X	TP	439	407	403	394	392	387
	BPE	441	402	393	387	385	385
	C6	345	358	361	358	378	391
	C10	349	357	362	364	382	390

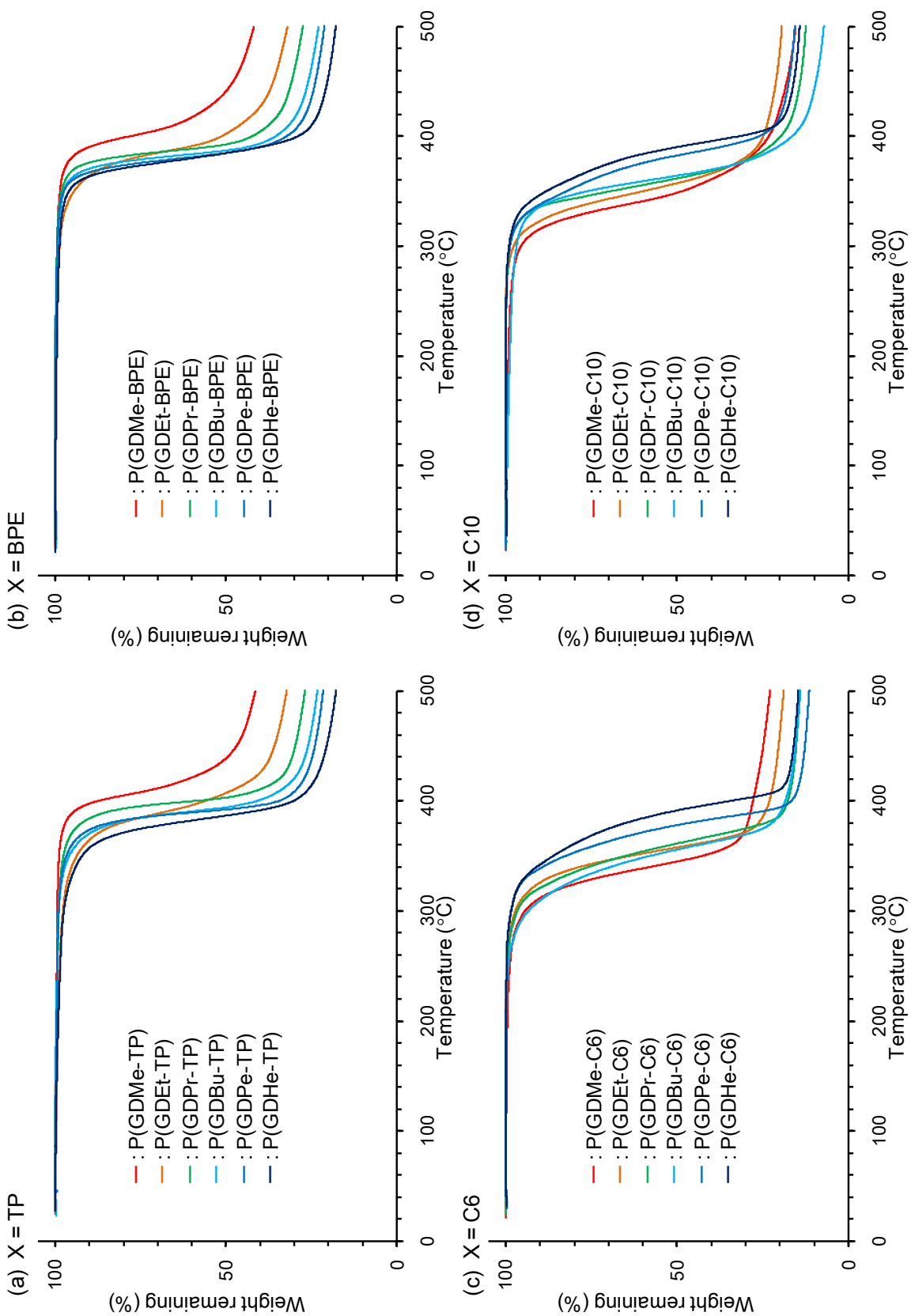


Figure 5-2 TGA curve of GDR polyester with comonomer X = (a) TP, (b) BPE, (c) C6, and (d) C10 (10 °C/min, r.t.-500 °C, N₂ flow)

5-3-2 GDR ポリエステルにおける側鎖およびモノマーが熱物性に与える影響

GDR ポリエステルの熱物性調査は DMA、DSC、POM 観察により行った。GDR ポリエステルは剛直な分子構造を有することから、一部の GDR ポリエステルは熱分解温度以上の温度域に融点を示すことが予想される[3-5]。熱物性解析では一般的に DSC による解析が一般的であるが、剛直な分子構造を持つポリマーや熱分解温度以上の温度域に融点を持つポリマーでは解析が困難となる[6]。このため、最初に粉末サンプルを使用した DMA 測定により各種転移挙動を調査した。

GDR ポリエステルの DMA プロットを Figure 5-3、得られたガラス転移点(T_g)を Table 5-3 に示す。粉末サンプルを使用した DMA 測定ではマテリアルポケットと呼ばれる金属片に挟み測定するため、力学的なパラメータは定量性を持たず温度依存の定性的な性質の解析に使用される[7]。TP ユニットを持つ GDR ポリエステルは最も剛直な分子構造を持つことから緩和挙動の判別が困難であったが、その他の GDR ポリエステルでは T_g が明確な $\tan \delta$ のピークとして得られた。一般的な傾向と同様に側鎖 R、モノマー X の双方でより剛直性が高い構造の場合に、より高い T_g を示し、R と X の双方を制御することで 50-300 °C と広範囲で T_g 制御が可能であることが示された。また、一部の GDR ポリエステルで T_g より高温域で複数の緩和が観測されたため、DSC による融点測定および、POM 観察による形態観察を行った。

Table 5-3 Glass-transition temperatures of GDR-based polyesters measured using DMA (°C)

		Side chain R					
		Me	Et	Pr	Bu	Pe	He
Comonomer X	TP	308	299	250	230	195	190
	BPE	292	256	234	203	167	144
	C6	179	147	131	103	94	70
	C10	131	120	107	81	58	50

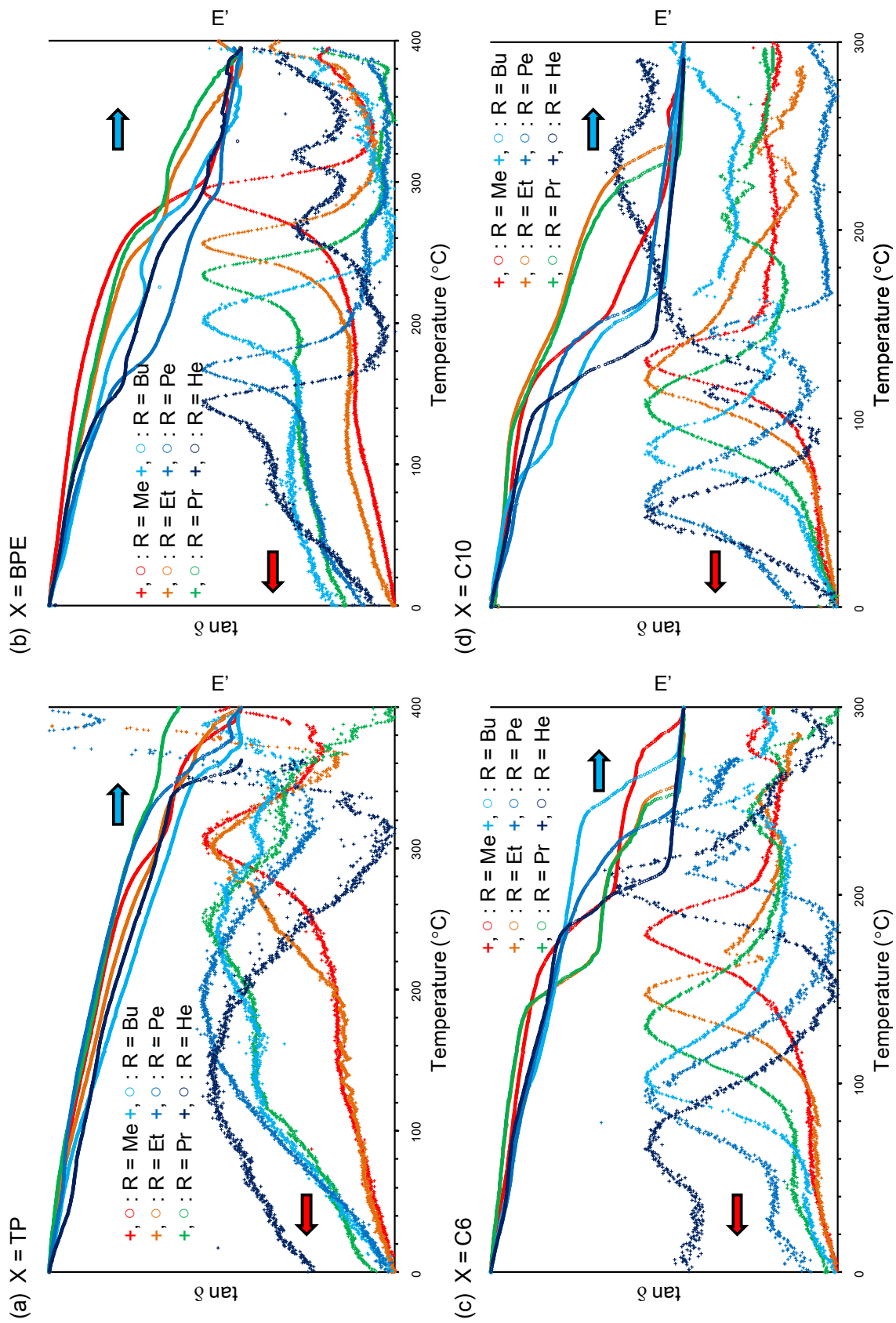


Figure 5-3 DMA plots of GDR with comonomer X = (a) TP, (b) BPE, (c) C6, and (d) C10 (5 °C/min, r.t.-300 or 400 °C)

GDR ポリエステルの DSC 曲線を Figure 5-4、得られた融点(T_m)を Table 5-4、POM 観察下で複屈折性の消失や流動性が見られた温度域を Table 5-5、側鎖 R に対する GDR ポリエステルの T_g および T_m のプロットを Figure 5-5 に示す。GDR ポリエステルの DSC 測定では熱分解温度の違いからモノマー X の構造が芳香族(TP、BPE)の場合に 0-350 °C、脂肪族(C6、C10)の場合に 0-300 °C の温度範囲で測定を行った。

モノマー X が TP ユニットの場合(Figure 5-4 (a))では、DSC 測定において熔融に由来する吸熱ピークが観測できず、POM 観察下で複屈折の消失や流動性が確認できなかった。一方、モノマー X が BPE ユニットの場合(Figure 5-4 (b))の場合では、P(GDBu-BPE)、P(GDPe-BPE)、P(GDHe-BPE)において DSC 曲線での吸熱ピークが、POM 観察下での複屈折性の消失および流動性と同じ温度範囲で確認された(Tables 5-4, 5-5)。また、P(GDPr-BPE)では DSC 測定温度以上の領域で POM 観察により複屈折の消失や流動が観察された。以上から、モノマー X の構造が芳香族(TP、BPE)の場合では、熱可塑性の有無がモノマー X の構造に大きく左右され、柔軟なエーテル結合を持つ BPE ユニットを使用することで熱可塑性の付与が可能であることが明らかになった。また、BPE ユニットを持つ GDR ポリエステルの T_g は側鎖長の増加と共に徐々に低下したのに対し、GDR ポリエステルの T_m は P(GDBu-BPE)、P(GDPe-BPE)、P(GDHe-BPE)では約 300 °C、P(GDPr-BPE)では約 360 °C と側鎖が Pr と Bu で大きな変化が見られ、側鎖長の違いによる結晶系などの 3 次構造変化のような要因が示唆された。

モノマー X が脂肪族ユニット(C6、C10)の場合(Figure 5-4 (c), (d))では、DSC 測定における吸熱ピークと POM 観察における複屈折の消失や流動性がよい一致を示した(Tables 5-4, 5-5)。一方で、BPE ユニットの場合同様に、脂肪族ユニットを持つ GDR ポリエステルの T_g は側鎖長の増加と共に徐々に低下したのに対し、 T_m では側鎖長の増加による融点の上昇が部分的に見られ、BPE ユニットの場合同様に側鎖長の違いによる 3 次構造の変化が示唆された。また、一部の脂肪族ユニットを持つ GDR ポリエステルでは複数の吸熱ピークが見られた、この原因としては、熱履歴の未消去による結晶厚等の差異や、液晶転移などが考えられる。

以上から、GDR ポリエステルの熱分解温度や T_g は側鎖 R およびモノマー X により制御可能であることが明らかとなったが、熱可塑性の有無を決定付ける T_m に関しては 1 次構造情報のみでの制御は困難であり、3 次構造に関する調査が必要になると考えられる。

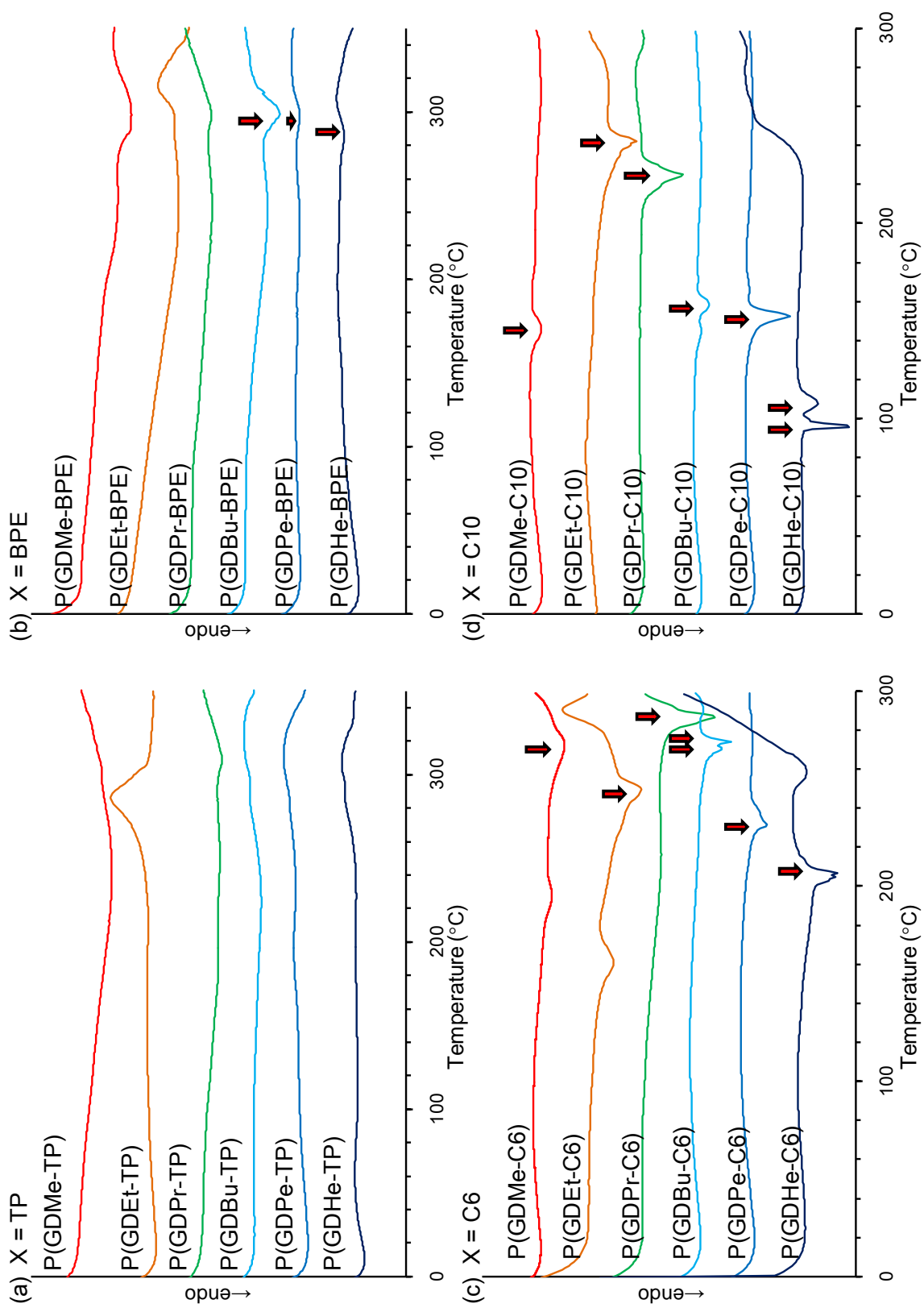


Figure 5-4 DSC curves of GDR polyester with comonomer X = (a) TP, (b) BPE, (c) C6, and (d) C10 (5 °C/min, r.t.-300 or 350 °C)

Table 5-4 Melting temperatures of GDR-based polyesters measured by DSC (°C)

Comonomer X		Side chain R					
		Me	Et	Pr	Bu	Pe	He
Comonomer X	TP	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
	BPE	n. d.	n. d.	n. d.	299	297	286
	C6	273	249	287	271 / 274	231	206
	C10	146	242	225	158	152	96 / 108

n. d. : not detected.

Table 5-5 Melting temperatures of GDR-based polyesters under POM observation (°C)

Comonomer X		Side chain R					
		Me	Et	Pr	Bu	Pe	He
Comonomer X	TP	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
	BPE	n. d.	n. d.	360-370	310-330	300-320	280-300
	C6	270-290	240-255	280-300	260-280	220-240	200-210
	C10	160-280 ^a	220-250	220-240	140-160	150-160	100-120

^aThe birefringence of P(GDMe-C10) disappeared at 160 °C, and its liquid flow was observed over 280 °C

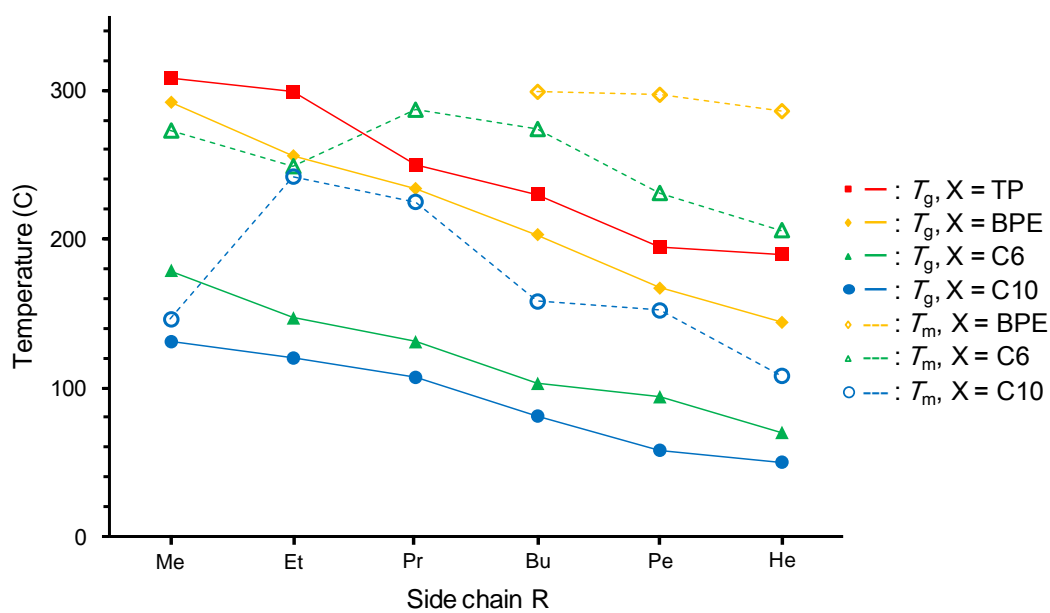


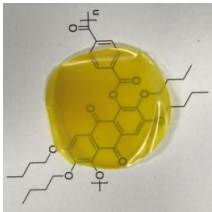
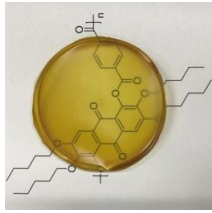
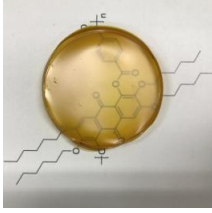
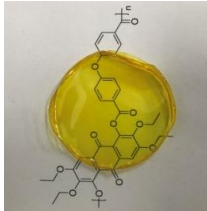
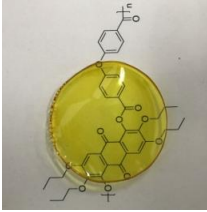
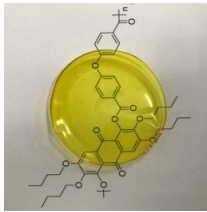
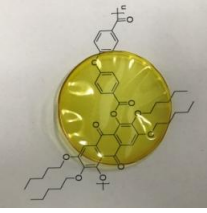
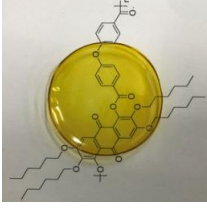

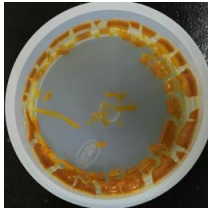
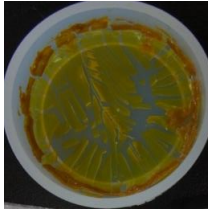
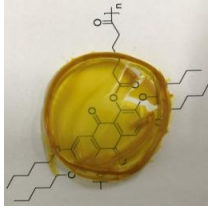




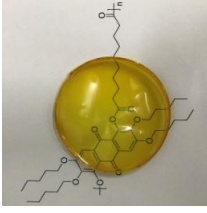
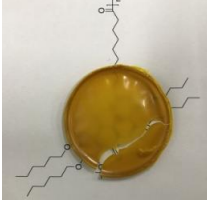
Figure 5-5 The effects of side and main chains of GDR-based polyesters on their thermal properties (T_g was measured by DMA, T_m was detected by DSC)

5-3-3 GDR ポリエステルにおける側鎖およびモノマーが力学物性に与える影響

GDR ポリエステルの溶解性や熱物性の調査により、熱可塑性よりも溶解性を示す GDR ポリエステルの方が多いことが明らかとなった。このため、GDR ポリエステルの成形性や力学物性を調査するために溶液成形によるフィルム(キャストフィルム)作製を行った。クロロホルムに可溶な GDR ポリエステルから得られたキャストフィルムの写真一覧を Table 5-6 に示す。

アントラキノン可視光領域に吸収波長を持つ天然色素や顔料などの基本骨格であるため、GDR ポリエステルキャストフィルムも黄色となった。得られたキャストフィルムの中でもモノマーX が芳香族ユニット(TP、BPE)の場合では、十分に強いキャストフィルムが得られた。一方で、モノマーX が脂肪族ユニット(C6、C10)の GDR ポリエステルキャストフィルムでは多くがキャスト中の収縮によるひび割れを生じ、ひび割れを生じずに得られたキャストフィルムも脆いものであった。このため、モノマーX が芳香族ユニット(TP、BPE)の GDR ポリエステルキャストフィルムに関してのみ引張試験を行った。

Table 5-6 Photos of GDR polyester cast films

Comonomer X	Side chain R					
	Me	Et	Pr	Bu	Pe	He
TP	-	-	-			
BPE	-					
C6	-					
C10	-					

- : partly soluble or insoluble for chloroform

GDR ポリエステルキャストフィルムの引張試験により得られた S-S 曲線を Figure 5-6 に、ヤング率、引張強度、破断伸びを Table 5-7 に示す。GDR ポリエステルキャストフィルムのヤング率は 0.7-1.1 GPa、引張強度は 20-50 MPa、破断伸びは 3-44% となった。側鎖 R が等しくモノマー X が TP ユニットと BPE ユニットで異なるサンプルにおいて、ヤング率は TP でやや大きく、破断伸びが BPE で大きくなった。これは、BPE ユニット中のエーテル結合に由来する柔軟性によると考えられる。また、モノマー X が BPE ユニットで同じ場合、側鎖長が長くなるにつれ、ヤング率と引張強度が減少する傾向が見られた一方で、破断伸びに関しては P(GDBu-BPE) を頂点として炭素数が増加あるいは減少するごとに減少した。

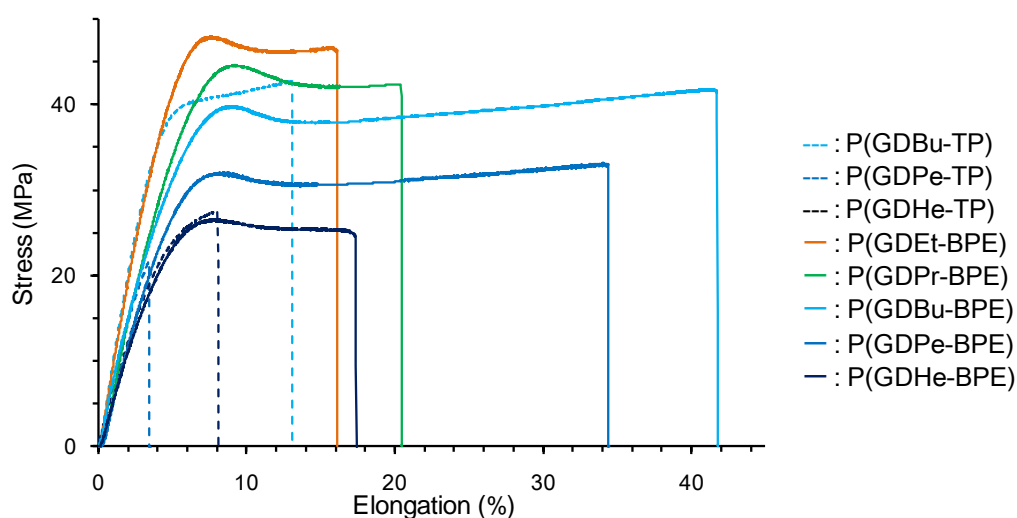


Figure 5-6 Stress-strain curves of GDR-based polyester cast films

Table 5-7 A summary of tensile test of GDR-based polyester cast films

Polymer	Young's modulus	Tensile strength	Elongation
	GPa	MPa	%
P(GDBu-TP)	1.07±0.11	41.9±0.9	13.1±0.8
P(GDPe-TP)	0.79±0.02	21.1±1.9	3.4±0.4
P(GDHe-TP)	0.67±0.01	22.7±0.2	5.9±0.3
P(GDEt-BPE)	1.06±0.05	48.1±0.3	16.8±2.6
P(GDPr-BPE)	0.83±0.08	42.9±1.9	22.2±4.1
P(GDBu-BPE)	0.84±0.10	41.3±1.6	43.7±5.5
P(GDPe-BPE)	0.76±0.02	33.6±0.6	34.7±1.4
P(GDHe-BPE)	0.67±0.01	27.5±0.9	14.3±3.2

以上から、第5章では分子構造(主鎖構造および側鎖構造)が異なる4置換アントラキノンポリエステルに関して、分子構造が熱物性や力学物性に与える影響を調査し、熱分解挙動がポリマーを構成する化学結合の安定性に依存し、ガラス転移点が主鎖および側鎖構造の剛直性に依存することを示した。一方で、熱可塑性の有無に影響する熔融挙動やキャストフィルムの引張強度に関しては分子構造の依存性は見られたが、その他の要因(結晶構造などの3次構造)に対する依存性が存在することが示唆された。今後、4置換アントラキノンポリエステルのより詳細な分子設計を行う上で、結晶構造の解析や液晶性の評価など3次構造に関する解析を行い、1次構造である分子構造との相関性を調査することが必要と言える。

5-4 結言

第5章では、第4章で合成した24種類の没食子酸由来アントラキノンポリエステル熱物性および力学物性を熱重量解析、動的粘弾性測定、示差走査熱量測定、偏光顕微鏡観察および、クロロホルム溶液から調製したキャストフィルムの引張試験により解析し、側鎖および主鎖の構造がポリマー物性に与える影響を調査した。熱分解挙動では5%重量減少温度が分子鎖を構成するジカルボン酸ユニットが脂肪族の場合で約300℃、芳香族の場合で350-390℃となり、芳香族ジカルボン酸の使用により耐熱分解性向上が見られた。熱物性では、側鎖および主鎖構造の剛直性の増加に伴いガラス転移点が上昇する傾向が見られ50-308℃と広範囲で制御可能であった。一方で、融点では大部分でガラス転移点と同様に側鎖および主鎖構造の剛直性の増加に伴い上昇したが、部分的に側鎖構造が剛直な短鎖の場合に融点の低下が見られた。これは、結晶構造などの3次構造が起因していると推測され今後X線回折等の3次構造解析が必要と考えられる。また、引張試験における機械強度では、ヤング率や引張強度において側鎖および主鎖構造の剛直性に伴い増加する傾向が見られた一方で、破断伸びにおいては側鎖にブトキシ基を持つ場合に最大となり、側鎖長が変化すると低下する傾向が見られた。これは、融点と同様に結晶構造や結晶化度などの3次構造に由来すると考えられる。以上から、今後更なる没食子酸由来アントラキノンポリエステルの詳細な分子設計を行うためには、3次構造に関する解析を行い1次構造との関係性を明らかにすることが必要と言える。

5-5 参考文献

- [1] Hideki Abe. Thermal Degradation of Environmentally Degradable Poly(hydroxyalkanoic acid)s. *Macromol. Biosci.*, **2006**, *6*, 469-486.
- [2] Adnan, Jasmin Shah, and Muhammad Rasul Jan. Thermo-catalytic pyrolysis of polystyrene in the presence of zinc bulk catalysts. *J. Taiwan Inst. Chem. E.*, **2015**, *0*, 1-7.
- [3] F. Hinkel, D. Cho, W. Pisula, M. Baumgarten, and K Müllen. Alternating Donor-Acceptor Arrays from Hexa-peri-hexabenzocoronene and Benzothiadiazole: Synthesis, Optical Properties, and Self-Assembly. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 86-90
- [4] A. Lafleur-Lambert, J.-B. Giguère, and J.-F. Morin. Conjugated Polymers Based on 4,10-Bis(thiophene-2-yl)anthanthrone: Synthesis, Characterization, and Fluoride-Promoted Photoinduced Electron Transfer. *Macromolecules.* **2015**, *48*, 8376-8381.
- [5] S. V. John, V. Cimrová, C. Ulbricht, V. Pokorná, A. Růžička, J.-B. Giguère, A. Lafleur-Lambert, J.-F. Morin, E. Iwuoha, and D. A. M. Egbe. Poly[(arylene ethynylene)-*alt*-(arylene vinylene)]s Based on Anthanthrone and Its Derivatives: Synthesis and Photophysical, Electrochemical, Electroluminescent, and Photovoltaic Properties. *Macromolecules.* **2017**, *50*, 8357-8371.
- [6] A. Llevot, E. Grau, S. Carlotti, S. Grelier, and H. Cramail, ADMET polymerization of bio-based biphenyl compounds, *Polym. Chem.*, **2015**, *6*, 7693-7700.
- [7] PerkinElmer, Inc. Use of Material Pockets for Mechanical Analysis of Powders. https://www.perkinelmer.com/lab-solutions/resonances/docs/APP_007771B_03_Use_ofMaterial_Pockets_for_Mechanical_Analysis_of_Powders.pdf

第6章 総括

近年、石油由来の合成プラスチックは大量生産・大量消費による化石資源の枯渇や地球上の炭素循環サイクルの崩壊、海中におけるマイクロプラスチックによる汚染など様々な環境負荷を引き起こしており、環境にやさしいプラスチックの開発および製造プロセスの重要性が高まっている。これまでに多くの脂肪族バイオプラスチックが開発され、利用される一方で、芳香族バイオプラスチックではバイオポリエチレンテレフタレートなどの石油または糖類を原料として合成される芳香族成分を利用した汎用プラスチックが主流となっている。今後、バイオプラスチックの利用用途拡大を行う上で、高強度・高耐熱性を有するエンジニアリングプラスチックやスーパーエンブラの開発は必要不可欠であり、特に現在利用されていない植物由来芳香族化合物のバイオマスプラスチックへの利用は持続可能な社会の実現に向けて非常に重要である。

そこで本研究では、すでにバイオマスを原料とした生産技術が確立しているフェルラ酸、没食子酸に加え、バニリン酸を用いて新規芳香族バイオマスプラスチックの分子設計および合成を行い、それぞれの芳香族ポリエステルに関して各種物性を分析することで、分子構造が各種物性に及ぼす影響を調査した。

第2章「フェルラ酸・グリシン由来ポリエステルアミド合成におけるモノマー構造の検討」では、フェルラ酸・アミノ酸交互共重合ポリエステルアミドの合成法確立を目的としてフェルラ酸とグリシンのアミド化により規則性モノマーを調製し、末端構造の違いによる重合化における規則構造の安定性と重合性を調べた。フェルラ酸のフェノール性水酸基が未保護の場合では、200 °C に加熱するとフェルラ酸の二重結合が部分的に開裂することが¹H NMR 解析により明らかになった。また、フェルラ酸の水酸基をアセチル化するとグリシンのカルボンキシル基を保護しなくても規則性モノマーを200 °C に加熱ことによって無触媒条件で脱酢酸による重合反応が進行した。しかしながら、この脱酢酸反応により得られたフェルラ酸・グリシン共重合体は低分子量でありながら汎用溶媒への溶解性や熱可塑性といった成型に必要な性質を示さなかった。このため、成形可能なフェルラ酸・アミノ酸ポリエステルアミドを調製するためには、より長い脂肪族主鎖を有するアミノ酸を用いることが必要であることが明らかとなった。長鎖脂肪族主鎖を有するアミノ酸ではグリシンと異なり、副反応として環化脱離が想定され、アミノ酸のカルボン酸が未保護の場合では重合中の副反応制御が困難となることから、再度、規則性モノマーの分子設計を行う必要性があった。

第3章「バニリン酸およびフェルラ酸を含むポリエーテルエステルアミド重合法の探索と物性解析」では、フェルラ酸とより長鎖の脂肪族主鎖を持つアミノ酸とのポリエーテルエステルアミドの合成を目的とした規則性モノマーの分子設計とポリマー合成を行った。第2章から長鎖の脂肪族アミノ酸の導入には、フェルラ酸のフェノール性水酸基およびアミノ酸の両末端を保護または結合する必要があることが明らかとなった。このため、フェルラ酸のフェノール性水酸基を2-ヒドロキシエチル基、アミノ酸のカルボキシル基をメチル基により保護し、フェルラ酸のカルボキシル基とアミノ酸のアミノ基をアミド化した規則性モノマーを設計した。エステル交換反応下におけるアミド結合の開裂や交換、フェルラ酸の二重結合における副反応やアミノ酸の環化脱離に関して詳細な知見を得るため、初めに、二重結合を持たないフェルラ酸と類似化合物であるバニリン酸と、環化脱離にくい6-アミノヘキサン酸を規則性ユニットとして持つ、VAC2-C6をモデル化合物として用いた。エーテル結合およびアミド結合存在下でエステル交換反応が可能な重合触媒や重合温度の検討を行い、スズ触媒を使用し、220 °Cで重合することにより規則性ポリエーテルエステルアミド P(VAC2-C6)の合成に成功した。この結果を基に、二重結合を持つフェルラ酸や環化脱離能の高い4-アミノ酪酸をユニットとして含む規則性モノマーの調製および重合を行った。フェルラ酸・6-アミノヘキサン酸系では1.9%のアミド結合の開裂、バニリン酸・4-アミノ酪酸系では65%のアミド結合の開裂、フェルラ酸・4-アミノ酪酸系で95%のアミド結合の開裂が見られた。フェルラ酸の二重結合における副反応は完全に抑制された一方で、フェルラ酸のアミド結合安定性はバニリン酸と比較して低いことが明らかとなった。また、4-アミノ酪酸を含む場合には6-アミノヘキサン酸と比較してアミド結合の開裂量が著しく大きいことから、メチルエステル化では環化脱離能が高いアミノ酸の環化抑制には不十分であることが明らかとなった。今後、フェルラ酸を用いたポリエーテルエステルアミドの精密合成を行う上で、アミド結合の反応を完全に抑制するためには、スズ触媒の利用と共にアミノ酸の末端エステルに導入する置換基の設計が重要といえる。

第4章「没食子酸由来アントラキノンジオールを用いたポリエステルの合成」では、アントラキノンの剛直性や強固な π - π スタッキングによる溶解性・熱可塑性の低さを側鎖や主鎖の分子構造最適化により制御するため、没食子酸から2段階の反応で得られる1,5-ジオール-2,3,6,7-テトラアルコキシアントラキノン(GDR)の調製およびGDRとアジピン酸クロリド、セバシン酸クロリド、テレフタル酸クロリド、4,4'-オキシビスベンゾイルクロリドの界面重合を行い、新規没食子酸由来アントラキノンジオールポリエステルを合成した。GDRポリエステルの溶解性は側鎖および主鎖構造の剛直性が高くなるにつれ溶解性が低下する傾向が見られた。このため、不溶性ポリマーの溶解性獲得において、側鎖および主鎖に柔軟構造を導入することが有効であることがわかった。

第5章「没食子酸由来アントラキノンジオールを用いたポリエステル熱物性および力学物性解析」では、GDRの側鎖アルコキシ基および主鎖ジカルボン酸ユニットが異なるGDRポリエステルの熱物性、成型性、力学物性を調査し比較することで、側鎖および主鎖の分子構造が各種物性に与える影響を考察した。熱分解耐性では側鎖構造より主鎖構造の影響が大きく、脂肪族ジカルボン酸ユニットより芳香族ジカルボン酸ユニットを使用することでより高い熱分解耐性が期待できる結果となった。熱物性では側鎖と主鎖構造の両方がGDRポリエステルのガラス転移温度に影響し、側鎖および主鎖構造の剛直性が高いほどガラス転移温度が上昇し、50-308 °Cの間で制御可能であった。一方で、ほとんどのGDRポリエステルの融点は側鎖および主鎖の剛直性が高くなるほど高くなる傾向が見られたが、主鎖ジカルボン酸が脂肪族で側鎖構造がメトキシ基やエトキシ基の場合にGDRポリエステルの融点が低下する様子が観察された。これは、結晶系等の三次構造が変化したためと考えられ、今後、X線構造解析などの三次構造を含めた詳細な調査により、要因の特定が可能となると期待できる。溶液成型によるキャストフィルムの作製では、主鎖ジカルボン酸ユニットが脂肪族の場合に脆いフィルムとなり、芳香族の場合に丈夫なフィルムが得られた。また、主鎖ジカルボン酸ユニットが芳香族のGDRポリエステルキャストフィルムの引張試験により側鎖および主鎖構造が柔軟であるほどヤング率および引張強度が低下する傾向が見られた。破断伸びに関しては依存性が見られたものの剛直性だけでは説明できないことから、融点と同様に三次構造を調査することでより詳細な分子構造と力学物性の関係性が明らかになるものと期待できる。

以上、本論文ではフェルラ酸、バニリン酸、没食子酸を原料として、重合条件に合わせてモノマー調製や重合を行い、新規バイオマスプラスチック材料開発における合成と各種物性の両方における分子構造の影響を調査した。これにより複雑な分子構造を持つバイオマス原料を利用した材料開発や成型困難な材料の改質における分子設計法の指針が明らかとなった。

今後、石油資源に依存しない持続可能な社会を目指す上で、高強度・高耐熱性を持つエンジニアリングプラスチックやスーパーエンブラの用途で利用可能なバイオマスプラスチックの開発は必要不可欠である。本研究による天然由来芳香族化合物を利用する上で必要となる複雑な官能基に由来する副反応制御や複雑な官能基を有効利用した分子構造設計に関する知見が、さらなる新規芳香族バイオプラスチックの材料開発と実用化への一助になることを願う。

発表論文

第2章

1. Tatsuya Goto, Daisuke Ishii, Yukiko Enomoto-Rogers, Akio Takemura, and Tadahisa Iwata / Synthesis and characterization of poly[(ferulic acid)-alt-(glycine)] / Polymer, 112, 385-392, 2017.

第4章

2. Tatsuya Goto, Tadahisa Iwata, and Hideki Abe / Synthesis and Characterization of Bio-based Polyesters Containing Anthraquinones Derived from Gallic Acid / Biomacromolecules, 20, 318-325, 2019.

謝辞

本研究を遂行するにあたり、研究活動、論文作成、学会発表、研究室の生活について数多くのご指導を賜りました、東京大学大学院農学生命科学研究科・岩田忠久教授に心よりお礼申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、理化学研究所ジュニアリサーチアソシエイトとして受け入れて下さり、多大なるご指導、ご鞭撻を賜りました国立研究開発法人理化学研究所環境資源科学研究センター・阿部英喜チームリーダーに心より感謝いたします。

本論文の学位申請において、ご指導、ご助言を頂きました東京大学大学院農学生命科学研究科・横山朝哉准教授、榎本有希子准教授、東京農業大学生命科学部分子生命科学科・石井大輔准教授に心より感謝いたします。

本研究を進めるにあたり、様々なご指導、ご助言頂きました東京大学大学院農学生命科学研究科・木村聡特任准教授、国立研究開発法人理化学研究所環境資源センターバイオプラスチック研究チーム・竹中康将研究員、橘弘一郎特別研究員、本田正義特別研究員に深く感謝申し上げます。

また、研究を進めるにあたり、公私ともにお世話になりました東京大学高分子材料学研究室の学生および卒業生の皆様、国立研究開発法人理化学研究所環境資源センターバイオプラスチック研究チームの皆様にお礼申し上げます。

最後に、学生生活を支援して頂いた両親に深く感謝致します。

2019年3月

東京大学大学院農学生命科学研究科高分子材料学研究室

後藤 達也