

**先端研究助成基金助成金(最先端・次世代研究開発支援プログラム)  
実施状況報告書(平成24年度)**

本様式の内容は一般に公表されます

研究課題名	植物由来モノマー群の精密重合による新規バイオベースポリマーの構築
研究機関・ 部局・職名	名古屋大学・大学院工学研究科・教授
氏名	上垣外 正己

### 1. 当該年度の研究目的

平成24年度では、平成23年度に続き、柑橘類の皮や松の木などの非可食性植物部分から採取されるリモネン及び $\beta$ -ピネンなどのオレフィン類と、マレイミド誘導体との1:2配列制御ラジカル共重合機構を解明すると共に、この共重合を利用して、周期的に官能基の導入されたバイオベースポリマーを構築する。

また、植物からも採取される、スチレンとアクリル酸の両方の骨格を有する桂皮酸誘導体と、官能基を有するビニルモノマーとの共重合を行うことにより、機能性バイオベースポリマーの構築を行う。また、共重合相手として、無水マレイン酸を選び、配列の制御されたポリメチレン誘導体へと導く。

糖類から誘導されるビニルモノマーとして、アクリル酸類似骨格を有するイタコン酸誘導体のリビングラジカル重合を検討すると共に、ブロック共重合体を合成し、機能性バイオベースポリマーを構築する。またその構造異性体であるシトラコン酸誘導体について、ラジカル共重合の検討を行う。

### 2. 研究の実施状況

リモネンや $\beta$ -ピネンなどのテルペノイド類とマレイミド誘導体との、フルオロアルコール中での1:2配列制御ラジカル共重合の機構を明らかとするため、種々の非極性オレフィンと極性モノマーとのラジカル共重合をさまざまな条件下で行った。その結果、特異な配列制御には、テルペノイド類における3級のアルキルラジカルを生成する構造とシクロヘキセン環の存在と、フルオロアルコールの水素結合が重要なことがわかった。また、リモネンと類似の骨格を有するテルペンアルコールを用いても、同様な1:2配列制御ラジカル重合が進行し、周期的に水酸基を有する新規バイオベースポリマーが得られることを明らかとした。

種々の桂皮酸誘導体は、スチレンやアクリル系モノマーとのラジカル共重合およびリビングラジカル共重合が可能であり、耐熱性が向上した。また、桂皮酸誘導体の生長反応は、スチレン型のラジカルで選択的に進行することをモデル反応などにより明らかとした。これを用いて、桂皮酸メチルと無水マレイン酸とのラジカル共重合を行い、無水マレイン酸ユニットをメチルエステル化することで、芳香環とメチルエステルユニットが1:3の順に配列した耐熱性の配列制御ポリメチレン誘導体へと変換可能であった。また、桂皮酸アミドとイソプロピルアクリルアミドとの共重合により、新規バイオベース熱応答性ポリマーの合成を行った。

長鎖アルキル基をもつイタコン酸エステルと、環状骨格を有するイタコン酸イミドとのリビングラジカル重合系を見出し、これを用いて新規バイオベースABA型熱可塑性エラストマーの合成を可能とした。また、シトラコン酸イミドは、スチレン、アクリル酸エステル、酢酸ビニルなど種々の共役及び非共役ビニルモノマー

との共重合性が比較的高く、耐熱性の向上と共にリビングラジカル共重合が可能であった。

3. 研究発表等

<p>雑誌論文 計 3 件</p>	<p>(掲載済み一査読有り) 計 3 件</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1) M. Matsuda, K. Satoh, and M. Kamigaito, 1:2-Sequence-Regulated Radical Copolymerization of Naturally Occurring Terpenes with Maleimide Derivatives in Fluorinated Alcohol, <i>J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.</i>, <b>51</b>, 1774-1785 (2013).</li> <li>2) M. Matsuda, K. Satoh, and M. Kamigaito, Controlled Radical Copolymerization of Naturally-Occurring Terpenes with Acrylic Monomers in Fluorinated Alcohol, <i>KGK-Kautschuk Gummi Kunststoffe</i>, <b>66</b> (5), 51-56 (2013).</li> <li>3) 上垣外正己, 佐藤浩太郎, 植物由来ビニルモノマーの精密重合による新規バイオベースポリマーの構築, <i>材料の科学と工学</i>, <b>50</b>, 20-25 (2013).</li> </ol> <p>(掲載済み一査読無し) 計 0 件</p> <p>(未掲載) 計 0 件</p>
<p>会議発表 計 26 件</p>	<p>専門家向け 計 24 件</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1) M. Kamigaito, <i>Precision Radical Polymerization: Monomer Sequence Control and Renewable Vinyl Monomers</i>, Soochow University, Suzhou, China, May 9, 2012.</li> <li>2) M. Kamigaito and K. Satoh, <i>Precision Radical Polymerization of Renewable Vinyl Monomers</i>, IUPAC World Polymer Congress, MACRO2012, Blacksburg, USA, June 24-29, 2012.</li> <li>3) M. Kamigaito, <i>Precision Radical Polymerization: Monomer Sequence Control and Renewable Chiral Monomers</i>, The 5th Symposium on Molecular Chirality of Chinese Chemical Society &amp; International Chiral Meeting (5th MCCC &amp; ICM), Zhangjiajie, China, August 1-4, 2012.</li> <li>4) M. Kamigaito and K. Satoh, <i>Controlled Radical Polymerization of Renewable Vinyl Monomers</i>, 2012 Japan-Taiwan Bilateral Polymer Symposium (JTBPS '12), Kitakyushu, Japan, September 5-8, 2012.</li> <li>5) S. Suzuki, S. Saitoh, K. Satoh, and M. Kamigaito, <i>Living Cationic Polymerization and Copolymerization of Plant-Derived <math>\beta</math>-Methylstyrenes</i>, Kyoto International Symposium on Biodegradable and Biobased Polymers (KISBP 2012), Kyoto, Japan, December 9-10, 2012.</li> <li>6) S. Suzuki, S. Saitoh, K. Satoh, and M. Kamigaito, <i>Living Cationic Polymerization and Copolymerization of Plant-Derived <math>\beta</math>-Methylstyrenes</i>, The 9th SPSJ International Polymer Conference (IPC2012), Kobe, Japan, December 11-14, 2012.</li> <li>7) S. Suzuki, S. Saitoh, K. Satoh, and M. Kamigaito, <i>Living Cationic Polymerization and Copolymerization of Plant-Derived <math>\beta</math>-Methylstyrenes</i>, The Second Campus Asia Symposium, Nanjing, China, March 12, 2013.</li> <li>8) 上垣外正己, 植物由来ビニルモノマーの精密重合による新規バイオベースポリマーの創製, 第4回「バイオマス由来有機材料設計研究会」, 名古屋市, 2012年4月23日.</li> <li>9) 上垣外正己, 植物由来モノマーの精密重合による新規バイオベースポリマーの創製, 2012年度繊維学会夏季セミナー, 奈良市, 2012年8月8日.</li> <li>10) 上垣外正己, 精密ラジカル重合: 配列制御と植物由来モノマーへの展開, 第38回中国四国支部高分子講座, 松山市, 2012年9月27日.</li> <li>11) 上垣外正己, 精密重合の基礎と最近の進歩, 関西H&amp;I研究会 第34回研究会, 吹田市, 2012年10月16日.</li> <li>12) 上垣外正己, 精密ラジカル重合の開発と植物由来モノマーへの展開, 第21回ポリマー材料フォーラム, 北九州市, 2012年11月1日.</li> <li>13) 上垣外正己, 精密ラジカル重合の動向と接着材料への応用, 接着講座マスターコース2013, 名古屋市, 2013年1月25日.</li> <li>14) 松田将, 佐藤浩太郎, 上垣外正己, 精密ラジカル共重合による機能性官能基含有1:2配列共重合体の合成, 第61回高分子学会年次大会, パシフィコ横浜, 2012年5月29-31日.</li> <li>15) 町田峻宏, 佐藤浩太郎, 上垣外正己, 植物由来シトロン酸誘導体と種々のビニルモノマーの制御ラジカ</li> </ol>

様式19 別紙1

	<p>ル共重合、第61回高分子学会年次大会、パシフィコ横浜、2012年5月29-31日。</p> <p>16) 鈴木慎也、佐藤浩太郎、上垣外正己、D-Glucal誘導体を用いた精密カチオン重合系の開発、第61回高分子学会年次大会、パシフィコ横浜、2012年5月29-31日。</p> <p>17) 松田将、佐藤浩太郎、上垣外正己、精密ラジカル共重合による機能性官能基含有1:2配列共重合体の合成、第1回高分子学会グリーンケミストリー研究会シンポジウム、日本大学、2012年8月23-24日。</p> <p>18) 鈴木慎也、佐藤浩太郎、上垣外正己、D-Glucal誘導体を用いた精密カチオン重合系の開発、第1回高分子学会グリーンケミストリー研究会シンポジウム、日本大学、2012年8月23-24日。</p> <p>19) 鈴木慎也、齋藤翔一、佐藤浩太郎、上垣外正己、植物由来β-メチルスチレン類のリビングカチオン重合および共重合、第61回高分子討論会、名古屋工業大学、2012年9月19-21日。</p> <p>20) 町田峻宏、松田将、佐藤浩太郎、上垣外正己、植物由来シトラコン酸誘導体の制御ラジカル共重合による新規バイオベースポリマーの開発、第61回高分子討論会、名古屋工業大学、2012年9月19-21日。</p> <p>21) 松田将、佐藤浩太郎、上垣外正己、リモネン/マレイミド誘導体の共重合による新規1:2周期配列グラフトポリマーの合成、第61回高分子討論会、名古屋工業大学、2012年9月19-21日。</p> <p>22) 鈴木慎也、齋藤翔一、佐藤浩太郎、上垣外正己、植物由来β-メチルスチレン類のリビングカチオン重合、第2回CSJ化学フェスタ2012、東京工業大学、2012年10月14-17日。</p> <p>23) 松田将、佐藤浩太郎、上垣外正己、<i>Synthesis of Novel 1:2 Sequenced Graft Polymers by Copolymerization of Limonene and Meleimide Derivatives</i>、グリーン自然科学国際教育研究プログラムIGER Annual Meeting 2012、名古屋大学、2013年1月10日。</p> <p>24) 鈴木慎也、齋藤翔一、佐藤浩太郎、上垣外正己、植物由来アネールのリビングカチオン重合、日本化学会 第93春季年会、立命館大学びわこ・くさつキャンパス、2013年3月22-25日。</p> <p>一般向け 計2件</p> <p>1) 上垣外正己、植物由来モノマー群の精密重合による新規バイオベースポリマーの構築、Polymer EXPO 2012(高分子学会設立60周年記念展示会)、横浜市、2012年5月28-30日。</p> <p>2) 上垣外正己、植物由来モノマー群の精密重合による新規バイオベースポリマーの構築、テクノ・フェア名大2011、名古屋市、2012年8月31日、名古屋大学。</p>
図書 計1件	1) K. Satoh and M. Kamigaito, <i>New Polymerization Methods for Bio-Based Polymers from Renewable Vinyl Monomers</i> , In "Bio-Based Polymers", Y. Kimura, ed., CMC, Japan, 2013, pp. 95-111.
産業財産権 出願・取得状況 計0件	(取得済み) 計0件  (出願中) 計0件
Webページ (URL)	<a href="https://chiral.apchem.nagoya-u.ac.jp/~living/index.html">https://chiral.apchem.nagoya-u.ac.jp/~living/index.html</a>
国民との科学・技術対話の実施状況	<p>1) Polymer EXPO 2012(高分子学会設立60周年記念展示会)、2012年5月28-30日、パシフィコ横浜、一般無料公開、延べ約18,000名参加、招待ポスター形式において、本プロジェクトにおいて得られる植物由来高分子の説明を行った。</p> <p>2) 豊北ユニバーシティ、2012年7月26日、豊田北高校、高校生約40名を対象として、「身のまわりの高分子と植物からつくる新しい高分子」と題して、高分子に関する一般説明と本プロジェクトにおいて得られる植物由来高分子の説明を行った。</p> <p>3) テクノ・フェア名大2012、2012年8月31日、名古屋大学、一般無料公開、約300名参加、一般講演およびポスター形式において本プロジェクトにおいて得られる植物由来高分子の説明を行った。</p>
新聞・一般雑誌等掲載 計1件	化学工業日報、2013年3月18日、7頁、「真にサステイナブルな材料創成へ」 (2013年3月22-25日、立命館大学びわこ・くさつキャンパスで開催された日本化学会第93春季年会において、本研究内容も関連する特別企画として「サステイナブル高分子の設計・合成・解析・応用」を企画・開催し、その内容が掲載された。)
その他	

4. その他特記事項

本研究に関連して、共同研究者の以下の受賞があった。

- ・平成24年度高分子学会旭化成賞、佐藤浩太郎准教授
- ・日本化学会秋季事業-第2回CSJフェスタ2012優秀ポスター賞、鈴木慎也(大学院生)

様式19 別紙1

・Biomacromolecules (ACS) Poster Prize at KISBP2012、鈴木慎也(大学院生)

## 実施状況報告書(平成24年度) 助成金の執行状況

本様式の内容は一般に公表されません

## 1. 助成金の受領状況(累計)

(単位:円)

	①交付決定額	②既受領額 (前年度迄の 累計)	③当該年度受 領額	④(=①-②- ③)未受領額	既返還額(前 年度迄の累 計)
直接経費	127,000,000	75,000,000	26,000,000	26,000,000	0
間接経費	38,100,000	22,500,000	7,800,000	7,800,000	0
合計	165,100,000	97,500,000	33,800,000	33,800,000	0

## 2. 当該年度の収支状況

(単位:円)

	①前年度未執 行額	②当該年度受 領額	③当該年度受 取利息等額 (未収利息を除 く)	④(=①+②+ ③)当該年度 合計収入	⑤当該年度執 行額	⑥(=④-⑤) 当該年度未執 行額	当該年度返還 額
直接経費	14,033,236	26,000,000	0	40,033,236	34,573,820	5,459,416	0
間接経費	2,052,241	7,800,000	0	9,852,241	6,420,807	3,431,434	0
合計	16,085,477	33,800,000	0	49,885,477	40,994,627	8,890,850	0

## 3. 当該年度の執行額内訳

(単位:円)

	金額	備考
物品費	31,374,448	測定機器、実験装置、合成試薬、ガラス器具
旅費	1,481,242	国外および国内学会での成果発表及び情報収集
謝金・人件費等	0	
その他	1,718,130	測定機器修理費、使用料、維持費
直接経費計	34,573,820	
間接経費計	6,420,807	
合計	40,994,627	

## 4. 当該年度の主な購入物品(1品又は1組若しくは1式の価格が50万円以上のもの)

物品名	仕様・型・性能 等	数量	単価 (単位:円)	金額 (単位:円)	納入 年月日	設置研究機関 名
スチール製ベンチフート*	三連金属脚架(株) 製 HSHD-3000D特 型	1	3,927,000	3,927,000	2012/12/13	名古屋大学
動的光散乱光度計	大塚電子(株)製 DLS-8000PL	1	12,810,000	12,810,000	2013/2/22	名古屋大学
高速液体クロマトグラフ	日本分光(株)製 LC-2000Plusシリーズ*	1	2,784,600	2,784,600	2013/2/28	名古屋大学