

令和 6 年 6 月 13 日現在

機関番号：13102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2023

課題番号：20K05580

研究課題名(和文) 第3世代バイオ素材で創出する次世代高分子材料の開発のための重合技術の構築

研究課題名(英文) Polymerization technology for the development of polymers derived from third-generation bio-materials

研究代表者

戸田 智之 (Toda, Tomoyuki)

長岡技術科学大学・工学研究科・助教

研究者番号：60709335

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：ボツリオコッカス・ブラウニーが産生する炭化水素化合物(ボトリオコッセン)には複数の種類があるが、それらの中には高い1置換オレフィンを生産する株、ならびに1置換共役ジエンを生産する株が知られている。本研究では1位にメチル基を有するペンタジエンと長鎖アルキル基を有する1,3-ブタジエン誘導体である(E/Z)-ヘンイコサ-1,3-ジエン(HD)ならびに(3E/Z,12Z)-ヘンイコサ-1,3,12-トリエン(HT)を合成し、ネオジウム触媒を用いて1,3-ブタジエン(BD)との配位共重合を行い、新しい高分子材料を合成し、その熱特性の評価をした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

藻類はパームと比べても単位面積当たりのオイル(炭化水素化合物)生産性が高く、加えて他の植物よりも二酸化炭素を固定する能力が高い。しかし、この藻類由来バイオ素材を活用した材料開発の例は少ない。本研究では藻類の中でも炭化水素化合物を生産するボツリオコッカス・ブラウニーに注目し、これが産生する炭化水素(ボトリオコッセン)による高分子合成を進めた。1位に長鎖アルキル基を有する1,3-ブタジエン誘導体を合成し、これの配位重合により高分子材料を合成することができた。この研究成果は、石油代替のバイオ素材である藻類から誘導される高分子材料の開発として重要な研究に位置付けられ、社会的に意義がある。

研究成果の概要(英文)：Botryococcus braunii produces various types of hydrocarbon compounds known as botryococcenes. Among these, there are strains known to produce 1-substituted olefins and strains that produce 1-substituted conjugated dienes. In this study, pentadiene, (E/Z)-heneicos-1,3-diene (HD) and (3E/Z,12Z)-heneicos-1,3,12-triene (HT), which are derivatives of 1,3-butadiene (BD) containing long-chain alkyl groups, were subjected to coordination copolymerization with BD using a neodymium catalyst. The resulting new polymer materials were synthesized and their thermal properties were evaluated.

研究分野：高分子合成、重合触媒

キーワード：藻類産生炭化水素 ボトリオコッセン ボツリオコッカス・ブラウニー 重合 ジエン ブタジエン  
ネオジウム触媒

## 1. 研究開始当初の背景

地球温暖化対策として大気中の二酸化炭素削減の技術開発が推進されている一方で、石油枯渇に関する危機感から、カーボンニュートラルな再生可能エネルギーの研究が急ピッチで行われている。上述の社会的要請に対し、国内外の多くの研究者が藻類から得られる第3世代バイオ素材の利用に着目した研究を始めている。藻類はパームと比べても単位面積当たりのオイル(炭化水素化合物)生産性が少なくとも数倍以上と効率面で優れており、加えて他の植物よりも二酸化炭素を固定する能力が高い。さらに藻類を活用した研究は、資源や国土が少ない日本にとって大きな農資源利用となることが期待できる。しかし、これらの研究は未だジェット燃料などのエネルギー利用に留まり、藻類由来第3世代バイオ素材を活用した材料開発に光が当たれば、日本が農資源における循環型社会のモデルとして世界をリードしていくことになる。

石油化学から脱し、新たな舞台で高分子化学を展開するためには、原料であるモノマーをバイオ素材より供給する必要があるが、第3世代バイオ素材を高分子材料として応用した例は進んでいない。藻類、特に *Botryococcus braunii* (以下 *B. braunii*) は生合成において多種多様な炭化水素を産生する。それらは構造上の特徴から3つに分類され、その中で Race-A や Race-B の炭化水素化合物群は分子内に複数の炭素-炭素二重結合を有する。一方、研究代表者はこれまで金属触媒を用いるオレフィン、共役ジエンの精密高分子合成の研究課題を進めてきた(平成27-28及び29-31年度、科研費・若手研究B)。これらの社会的背景ならびに申請者の研究の強みを生かし、「藻類産生オイルの特徴的な構造を利用した精密合成法による次世代高機能高分子材料の創出」を達成できるのか、という学術的な「問い」を研究課題の核心と位置付けた。

## 2. 研究の目的

研究代表者は、次世代の農資源として注目される藻類産生オイルの特殊な構造を最大限に利用した特殊高分子材料の創出を最終的なゴールとする。具体的には藻類の中でオイル生産性が高い *B. braunii* から単離される Race-A および Race-B の構造内部に見られる特徴的な不飽和炭化水素と類似構造を有するモノマーを用い、精密重合法による新たなプラスチック材料、ゴム材料の創出を志向した重合法の確立と高分子材料の開発を目指す。

藻類から得られる種々の炭化水素化合物は、金属触媒によって重合可能な炭素-炭素二重結合を有する不飽和化合物に属し、これらを用いる高分子材料の開発が可能か、という学術的問いは、我々の置かれている環境問題に対する解決策の一つとして喫緊の重要課題となる。加えて、すでに知られる高分子合成において未達成な構造のモノマーの適用範囲拡大という視点では非常に基礎学術的な新規性が高い。

Race-A C27 アルカトリエン

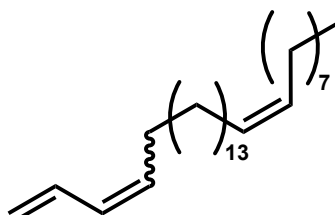


図1 藻類 (*B. braunii*) から得られる炭化水素化合物として本研究で注目した化合物

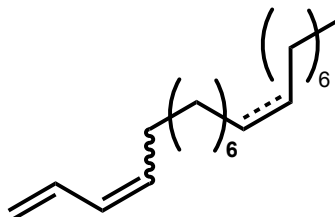
## 3. 研究の方法

### (1) ペンタジエンの重合、共重合

1,3-ペンタジエン (PD) はイソプレン (IP) の異性体であり、(E)-1,3-ペンタジエン (EPD) と (Z)-1,3-ペンタジエン (ZPD) が存在する。PD は共役ジエン骨格を有し、高分子合成の観点から共役モノマーに分類されるが、IP や 1,3-ブタジエン (BD) とは対照的に、PD 類は反応性が低く、その重合研究は限られている。そのため石化由来の C5 留分ではイソプレンのみ抽出され、PD を含むその他 C5 留分は廃棄されている。また本研究の目的としている Race-A C27 アルカトリエンは 1,3-ブタジエンの 4 位にアルキル基が置換した構造と見なすことができることから、PD は重合性官能基の共役ジエンの基本骨格を有する最小単位のモデルモノマーとみなすこともできる。そこで本研究では工業的に高 cis-1,4-ポリ BD (PBD) を合成できるネオジム (Nd) を中心金属に持つ化合物と有機アルミニウムを組み合わせた触媒系を用いて、PD の重合性や得られるポリ PD (PPD) のミクロ構造、さらには PD と BD の共重合について検討した。共重合比やミクロ構造は、核磁気共鳴スペクトル法 (NMR)、分子量はサイズ排除クロマトグラフィー (SEC) により求めた。

## (2) 長鎖アルキル基を有する 1,3-ブタジエン (HD と HT) の合成と重合

Race-A C27 アルカトリエンの基本骨格を模したモデルモノマーとして、4 位に長鎖アルキル基を有する 1,3-ブタジエン誘導体である(E/Z)-ヘンイコサ-1,3-ジエン (HD) ならびに(3E/Z,12Z)-ヘンイコサ-1,3,12-トリエン (HT) を設計した。本研究ではこれらを有機合成し、ネオジウム (Nd) 触媒を用いて 1,3-ブタジエン (BD) との配位共重合を行い、新しい高分子材料の合成を目指した。



Race-A C27 アルカトリエンの基本骨格を模したモデルモノマー (HD と HT)

## (3) HD-BD ならびに HT-BD 共重合体の熱特性

示差走査熱量測定 (DSC) により HD および HT 成分を 4 mol%含む共重合体の結晶化挙動について検討した。

## 4. 研究成果

### (1) ペンタジエンの重合、共重合

65°Cでの EPD の重合では転化率 80%で PPD が得られた。<sup>13</sup>C NMR スペクトルから決定した得られた PPD ミクロ構造は、cis-1,4 : 45 mol%、trans-1,4 : 24 mol%、cis-1,2 : 2 mol%、trans-1,2 : 29 mol%であった。一方、ZPD の重合では同条件下での転化率 1.4%で PPD が得られ、重合性は EPD と比較して著しく低下したことがわかった。さらに得られた PPD のミクロ構造は trans 体が主であった。これらの結果から本研究で用いた Nd 触媒系は ZPD と比較して EPD に対して高い重合活性を示すことが分かった。また重合過程で syn-anti 異性化によりモノマーの立体配置とは異なるミクロ構造が生成したと考えられる。

EPD の重合において重合温度を下げるにつれて転化率は低下したが、数平均分子量は増加した。Nd 触媒系は重合温度が下がるにつれて開始効率が低下していると考えられる。しかし、重合温度が下がるにつれて PPD のミクロ構造は制御され、重合温度が-20°Cのときに cis-1,4-構造を 92 mol%含む PPD が得られた。

さらに BD と EPD のモル比 1:1 での重合を検討した。結果として PBD 成分を 7-8 割、PPD 成分を 2-3 割含むランダム共重合体を得られた。重合温度が下がるにつれて数平均分子量が増加し、ミクロ構造が制御された。

## (2) 長鎖アルキル基を有する 1,3-ブタジエン (HD と HT) の合成と重合

モノマーである HD と HT は臭化アリルトリブチルホスホニウムから調製したリンイリドと対応するアルデヒドとの Wittig 反応により合成した。

不活性ガス雰囲気下で BD と、HD または HT をヘキサン中で Nd 触媒を用いて 20°C で 24 時間、重合を行ったところ、BD の cis-1,4-構造を主成分とする共重合体を得られた。標準ポリスチレン換算で生成した共重合体の数平均分子量は 20000-60000 g/mol、分子量分布は 2.2-4.0 で単峰性のポリマーであった。共重合体の合成において各モノマーの仕込み量と生成ポリマーの各成分の組成を比べると Nd 触媒に対して BD の方が反応性が高かった。またミクロ構造についても BD 成分は主に cis-1,4-構造が生成していた。

## (3) HD-BD ならびに HT-BD 共重合体の熱特性

DSC 測定により HD および HT 成分を 4 mol%含む共重合体では BD 成分の結晶化の阻害が確認された。これは長鎖アルキル基の分子運動により結晶化が阻害されたためと考えられる。HD 成分を 29 mol%含む共重合体では HD 成分の融点のみが見られ、HT 成分を 18 mol%含む共重合体では BD 成分のガラス転移温度と融点が消滅した。HD 成分は側鎖が直鎖状飽和アルキル鎖であるため側鎖同士で結晶化しやすいが、HT 成分は側鎖中に cis 配置の二重結合を有するため側鎖同士で結晶化できないと考えられる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Toda Tomoyuki, Sasakawa Yuhi, Takenaka Katsuhiko, Yamaguchi Kosuke, Nakagawa Yoshinao, Nishii Kei, Nakamura Yo	4. 巻 -
2. 論文標題 Synthesis and tensile properties of biomass based <i>cis</i> -1,4 polybutadiene using erythritol derived 1,3 butadiene as a monomer	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Journal of Applied Polymer Science	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/app.55401	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Takagi Tsukasa, Toda Tomoyuki, Miya Masamitsu, Takenaka Katsuhiko	4. 巻 54
2. 論文標題 Stable and Highly Regioselective Anionic Polymerization of ( <i>Z</i> )-1-Phenyl[3]dendralene	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 4326 ~ 4332
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.macromol.1c00260	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Takagi Tsukasa, Toda Tomoyuki, Miya Masamitsu, Takenaka Katsuhiko	4. 巻 54
2. 論文標題 DFT study on the anionic polymerization of phenyl-substituted [3]dendralene derivatives: reactivities of monomer and chain end carbanion	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 643 ~ 652
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41428-022-00615-1	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ohta Shun, Iwabuchi Yurika, Mukai Ryota, Ishizaki Manabu, Toda Tomoyuki, Kurihara Masato, Okazaki Masaaki	4. 巻 20
2. 論文標題 Adsorption of Polar Volatile Organic Compounds by a Crystalline Network Structure Based on a Bis(benzimidazole)NiCl <sub>2</sub> Complex	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Crystal Growth & Design	6. 最初と最後の頁 4046 ~ 4053
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.cgd.0c00328	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計30件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 笹川 雄飛・戸田 智之・竹中 克彦
2. 発表標題 ネオジム触媒による 1,3-ブタジエンと 1,3-ペンタジエンの配位重合
3. 学会等名 第71回高分子学会北陸支部研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 田中 陽大・戸田 智之・竹中 克彦
2. 発表標題 トルエン中での(Z)-1-フェニル[3]デンドラレンのアニオン重合と溶媒効果
3. 学会等名 第71回高分子学会北陸支部研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 西口未玖・戸田 智之・竹中 克彦
2. 発表標題 塩化チタンを使ったC(sp <sup>3</sup> )-P結合の切断反応によるジホスフィンの生成
3. 学会等名 日本化学会 第103春季年会 (2023)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Samsul Bhakri・竹中克彦・戸田智之・Anyaporn Boonmahitthisud・Orathai Boondamnoen
2. 発表標題 Mechanical Performance of Epoxidized Natural Rubber/Microfibrillated Cellulose Composite Varying Epoxidation Levels
3. 学会等名 日本ゴム協会2022年年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 及川香梨、齊藤 慧一郎、戸田智之、岡崎雅明、太田俊
2. 発表標題 4族遷移金属クロリド錯体をマグネシウムで還元することで発生する低原子価種による芳香族ニトリル類の触媒的環化三量化反応
3. 学会等名 日本化学会 第103春季年会 (2023)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 太田俊, 畠山竜弥, 戸田智之, 岡崎雅明
2. 発表標題 フェニルビス(ベンゾイミダゾリル)メタノールを構築単位とする結晶性水素結合ネットワークの合成、構造および吸着機能
3. 学会等名 第30回有機結晶シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 齊藤慧一郎, 及川香梨, 戸田智之, 岡崎雅明, 太田俊
2. 発表標題 チタンクロリド錯体をマグネシウムで還元することで発生する低原子価チタンを利用した芳香族ニトリルの環化三量化反応
3. 学会等名 第12回CSJ化学フェスタ2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 蓮見正仁, 松本亨典, 植田 泰之, 太田俊, 戸田智之, 西井圭
2. 発表標題 希土類塩化物触媒系を用いた共役ジエン類のcis-1,4-選択的重合
3. 学会等名 第12回CSJ化学フェスタ2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 塚原翔, 宮田翔太, 植田泰之, 戸田智之, 太田俊, 西井圭
2. 発表標題 ビス(ベンゾイミダゾール)配位ニッケルジクロリド錯体を用いた共役ジエン類の重合におけるアルキルアルミニウムの影響
3. 学会等名 第12回CSJ化学フェスタ2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 齊藤慧一郎, 及川香梨, 戸田智之, 岡崎雅明, 太田俊
2. 発表標題 Ti-chloride/Mgシステムを用いた芳香族ニトリルの触媒的環化三量化反応
3. 学会等名 錯体化学会第72回討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 及川香梨, 齊藤慧一郎, 戸田智之, 岡崎雅明, 太田俊
2. 発表標題 Cyclotrimerization of benzonitriles catalyzed by magnesium-activated titanium chlorido complexes
3. 学会等名 令和4年度化学系学協会東北大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 塚原翔, 宮田翔太, 植田泰之, 戸田智之, 太田俊, 西井圭
2. 発表標題 ビス(ベンゾイミダゾール)配位ニッケルジクロリド錯体触媒系による共役ジエン類およびスチレンの重合
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 西井圭, 鶴見侑樹, 佐藤亮太, 植田泰之, 太田俊, 戸田智之
2. 発表標題 4族架橋型インデニルアミドジメチル錯体によるイソブレンおよびミルセンの重合
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Structures and functions of hydrogen-bonded organic frameworks based on metal chlorido complexes bearing a bis(benzimidzol-2-yl)methane
2. 発表標題 Shun Ohta, Yurika Iwabuchi, Ryota Mukai, Ryoga Yamaguchi, Tomoyuki Toda, Masaaki Okazaki
3. 学会等名 8th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC8)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Keiichiro Saitoh, Tomoyuki Toda, Masaaki Okazaki, Shun Ohta
2. 発表標題 Cyclotrimerization of benzonitriles by the catalyst systems composed of titanium chlorido complexes and magnesium
3. 学会等名 8th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC8)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 笠原柚希, 戸田智之, 岩崎迅, 竹中克彦, 宮正光, 若月彩奈, 俣野善博
2. 発表標題 [NPN]配位子を有する新規Zr錯体の合成およびエチレン重合活性評価
3. 学会等名 第70回高分子学会北陸支部 研究発表会
4. 発表年 2021年



1. 発表者名 安達佳祐, 戸田智之, 宮正光, 竹中克彦
2. 発表標題 スチレンブタジエンコポリマーの生長末端アニオンとアクリロイルモルホリンのアニオンブロック共重合におけるLiClの及ぼす影響
3. 学会等名 第70回高分子学会北陸支部 研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 笹川雄飛, 戸田智之, 宮正光, 竹中克彦, 山口巧祐, 中川善直, 西井圭, 中村洋
2. 発表標題 エリスリトール由来1,3-ブタジエンの配位重合
3. 学会等名 第70回高分子学会北陸支部 研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 古河颯太, 竹中克彦, 戸田智之, 宮正光
2. 発表標題 4-( $\beta$ -ヒドロキシアルキル)- $\alpha$ -メチルスチレンと一酸化炭素の重付加反応におけるアルキル鎖長の効果
3. 学会等名 第70回高分子学会北陸支部 研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 西井圭・大本ななこ・戸田智之・中村洋
2. 発表標題 ネオジム触媒系によるバイオマス組成ブタジエンの重合
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 西口 未玖 戸田 智之 竹中 克彦 宮 正光
2. 発表標題 ジベンゾシクロヘプタトリエニルジベンゾホスホールと前周期遷移金属との反応
3. 学会等名 第48回 有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 笠原袖希 ・戸田智之 ・岩崎迅 ・竹中克彦 ・若月彩奈 ・俣野善博 ・西井圭 ・太田俊
2. 発表標題 中性リンドナーを含む[NPN]三座配位子から成る Zr 錯体の合成およびオレフィン重合活性評価
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会 (2022)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 岩崎迅 ・戸田智之 ・竹中克彦 ・若月彩奈 ・俣野善博 ・西井圭 ・太田俊
2. 発表標題 [PN]配位子を有するジルコニウム錯体の合成と構造解析およびエチレン重合活性評価
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会 (2022)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 谷 綾乃・坪郷 哲・戸田 智之・大谷 卓
2. 発表標題 強Bronsted酸を用いたo-アルキニルフェニル基を持つグアニジンの環化反応による含窒素複素環化合物の合成
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会 (2022)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 塚原翔・植田泰之・加藤岳仁・戸田智之・太田俊・西井圭
2. 発表標題 ビス(ベンゾイミダゾール)配位ニッケルジクロリド錯体触媒系による共役ジエン類の重合
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会 (2022)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 戸田 智之, 工藤 慎也, 宮 正光, 竹中 克彦
2. 発表標題 2-フェニル[3]デンドラレン類の配位重合
3. 学会等名 第 69 回 高分子学会北陸支部研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 竹中 克彦, 片倉 隼人, 戸田 智之
2. 発表標題 1,3-ブタジエニル基を導入した変性ブチルゴムの合成とその架橋特性
3. 学会等名 第 69 回 高分子学会北陸支部研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 高木 司・戸田 智之・竹中 克彦
2. 発表標題 (Z)-1-フェニル[3]デンドラレンのアニオン重合における重合温度の影響
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 西井 圭・佐藤 亮太・戸田 智之・太田 俊
2. 発表標題 4族幾何拘束型触媒系によるイソプレンおよびスチレンの立体特異性重合
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 太田 俊・伊藤 桂吾・戸田 智之・西井 圭・岡崎 雅明
2. 発表標題 ビス(インドリル)配位チタン錯体のエチレン重合活性におよぼす -配位子と中性ドナーの効果
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

長岡技術科学大学 物質生物学分野 高分子材料化学研究室 ホームページ <a href="http://mst.nagaokaut.ac.jp/polymer/">http://mst.nagaokaut.ac.jp/polymer/</a>
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------