

令和 5 年 6 月 26 日現在

機関番号：12301

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K15320

研究課題名（和文）フルフラール由来の多官能性モノマーを用いた機能性バイオベースポリマーの新合成

研究課題名（英文）Synthesis of functional bio-based polymer using furfural-derived multifunctional monomer

研究代表者

筒場 豊和 (Tsutsuba, Toyokazu)

群馬大学・大学院理工学府・特任助教

研究者番号：70807396

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：非可食性バイオマス由来であるフルフラールを原料として用い、2種類の重合が可能
な新規多官能性モノマーを開発した。この多官能性モノマーはビニル基と六員環ラクトンが一分子内に集約され
た構造を有しているが、実際の合成では、開環重合やビニル重合は進行せず、対応するポリマーは得られなかつ
た。この結果から、多官能性モノマーの重合性の低さが示された。しかしながら、このモノマーは種々の反応に
よる化学修飾や変換することができ、新たなバイオベースビルディングブロックとしての利用が可能である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

多様な構造に展開可能な多官能性モノマーを用いることで、バイオベースポリマーの構造にこれまでに無い多様
性を持たせることができる。この手法では1種類の基幹化合物から数種類の新規バイオベースポリマーを合成で
き、さらにこのポリマーは高分子修飾反応のプラットフォームとして様々な機能性ポリマーに波及できる可能性
がある。このような構造・機能の多様性に繋がる性質はポリエチレンサクシネートやポリ乳酸等の既存のバイオ
ベースポリマーには無いものである。この研究を達成することでバイオベースポリマーライブラリーの拡充だけ
ではなく、安価且つ大量生産可能なフルフラールをベースとした高付加価値材料の創生が期待できる。

研究成果の概要（英文）：We have developed a multifunctional monomer that would be capable of two
types of polymerizations using furfural which is derived from inedible biomass. Although
multifunctional monomer has a structure in which vinyl group and lactone, the ring-opening
polymerization and vinyl polymerization of this monomer did not proceed, and the corresponding
polymers were not obtained. These results indicate the low polymerizability of the monomer. However,
the monomer is available the further chemical modification and conversion, which is applicable as a
biobased building block for the functionalized polymers.

研究分野：バイオベースポリマー

キーワード：多官能性モノマー バイオベースポリマー 高分子反応 フルフラール ポリエステル

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、石油資源の枯渇などの観点から高分子材料が関係する分野で多くの問題が提起され、石油化学製品の代替材料としてバイオマスからのバイオベースポリマーが注目を集めている。バイオベース化合物の構造は石油資源由来のものに比べてその種類が絶対的に少ないため、従来の合成ポリマーのような構造の多様性を生むのは困難である。たださえ、ポリマーに望みの特性を付与しようとした場合、その都度新たにモノマーや重合法を設計しなければならず、コスト面で問題を抱えるバイオベースポリマー開発において大きな課題となっている。こうした課題に対し、一つのモノマーからいくつかの重合可能である多官能性モノマーによる高分子合成は画期的な解決手段であると言える。例えば、エステル及びビニル基を有する多官能性ラクトンモノマーがラジカル重合と開環重合の両方に適用できることを見出している (*J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 2016, 35, 721)。このようなポリマーは重合反応に関与しない官能基を足がかりとした高分子修飾が可能であり、さらなる機能性の付与が可能であることが特徴である。多官能性モノマーをバイオベース化合物から合成することができれば、一つの化合物から複数のバイオベースポリマーへの展開が可能であり、構造と機能の多様化につながると期待される。

2. 研究の目的

本研究課題では、バイオマス由来のフルフラールを原料とした新規多官能性モノマーの開発と、それを用いた機能性バイオベースポリマーの合成法の確立を目的とする (図1)。フルフラールは数種の非可食性バイオマスから安価かつ安定に生産されており、種々の化学反応により多くの化合物に変換することができる。モノマーはビニル基と6員環ラクトンが一分子内に集約された構造を有しており、ビニル重合と開環重合により、加水分解可能な脂環式ビニルポリマーと、主鎖にアルケニル基を有する脂肪族ポリエステルをそれぞれ合成することができる。また、これらは高分子反応により更なる機能の付与が可能である。

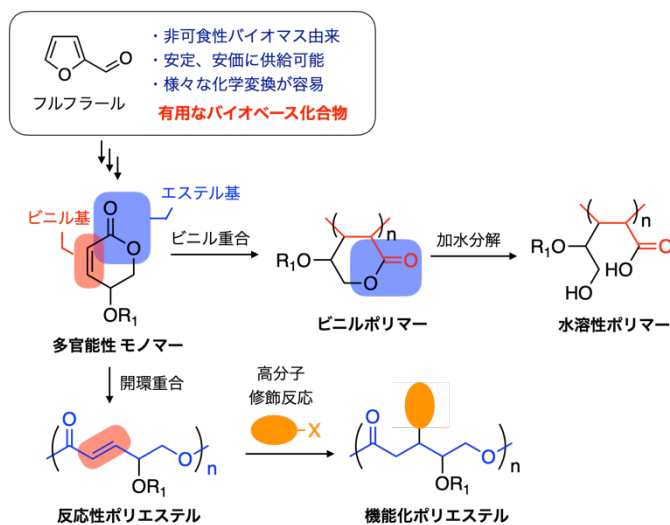


図1. 本研究課題の目的：フルフラールからの多官能性モノマー及び機能性バイオベースポリマーの合成

3. 研究の方法

(1) 多官能性モノマーの合成

多官能性モノマーは、フルフラールの還元で得られるフルフリルアルコールから Achmatowicz 転位と、続く Ir 触媒存在下の異性化反応と水酸基へのエステル基の導入により合成した。

(2) 多官能性モノマーの重合性の評価

多官能性モノマーの類似の構造を持つ δ -バレロラク톤を重合可能なリン酸ジフェニル (DPP) (*Macromolecules* 2011, 44, 1999)、ラク톤の重合に用いられる 1,5,7-トリアザビシクロ [4.4.0]デカ-5-エン (TBD) (*J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128 (14), 4557)、ノルマルブチルリチウム (n-BuLi)、アルミニウムイソプロポキシド (Al(OiPr)₃) を触媒として、触媒量や反応温度、反応時間は既報の条件を参考に行った。一部の条件では開始剤として 3-フェニル-1-プロパノールを用いた。また、置換基の影響を考慮し、5,6-Dihydro-2H-pyran-2-one (DPO) を用い、2-エチルヘキサン酸スズ(II) (Sn(Oct)₂)や DPP、TBD を触媒としてより高温条件での開環重合を試みた。また、多官能性モノマーの重合性を密度汎関数法 (DFT) を用いた理論計算からも評価した。

またラジカル重合性について、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 存在下でのスチレンや無水マレイン酸、マレイミドとの共重合を試みた。さらに、多官能性モノマーは環状オレフィンとみなすことができるため、第2世代 Grubbs 触媒による開環メタセシス重合が進行するかについても評価した。

(3) 高分子反応の評価と官能基化モノマーの合成

高分子が得られなかった場合を考慮し、多官能性モノマーの二重結合に対する Michael 付加反応や還元反応を行なった。また、カルボニル基の還元反応や、光二量化反応、Diels-Alder 反応による官能基化モノマーの合成を検討した。

4. 研究成果

(1) 多官能性モノマーの合成

図2に従い、多官能性モノマー3を得た。各化合物の精製はシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより行い、構造は¹H、¹³C NMR、IRにより決定した。フルフリルアルコールから1の合成に関して、当初行っていた合成法から酸化アルミニウムに担持させる穏和な反応 (*Green Chem.* 2019, 21, 64) に変更し、収率が大きく向上した。

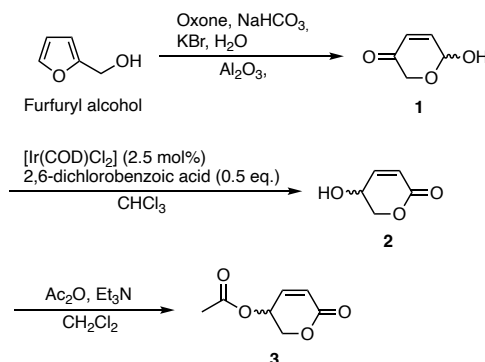


図2. 多官能性モノマー3の合成

(2) 3の重合性の評価

3に対し、種々の酸、塩基、金属触媒存在下の開環重合を試みたが、いずれの条件においてもポリエステルの生成は確認できず、ほとんどの条件で3がそのまま回収された。3の重合性におけるエステル基の影響を評価するためにDPOを用いて開環重合を試みたが、この条件においてもポリエステルは生成しなかった。これらの結果より、導入したエステル基に関係なく、ラクトン環の開環重合性が極めて低いことが明らかとなった。そこで、DFT計算により最安定構造を求め、ラクトンの環歪みとエステル基の電子状態を評価したところ、3が開環重合に十分な歪みを持つ反面、環内のカルボニル炭素がアルケンとの共役により求核付加反応に対して不活性化されていることが示唆された。実際に、このエステル基は単純加水分解試験においてもほとんど分解しなかった。

また、AIBNを開始剤としたスチレンや無水マレイン酸、マレイミドとの共重合と開環メタセシス重合についても検討を行ったが、対応するポリマーの生成は確認できなかった。

(3) 高分子反応の評価と官能基化バイオベースモノマーの合成

いずれの重合についても高分子の生成が確認できなかったため、3に導入した官能基が反応性を持つかについて評価した。まず、2の水酸基に関して、エステル基以外にもハロゲンアルカンを用いたエーテル化、Appel反応によるブロモ化、ジフェニルリン酸アジドを用いたアジド化など、種々の置換基の導入が可能であることを見出した(図3a)。

また、二重結合には、チオールMichael付加反応や、Pd/Cを用いた接触水素化による還元反応により、二重結合を持たないラクトンの合成に成功し、開環重合と官能基修飾の可能性が示唆された(図3b)。この場合は高分子反応の起点となる二重結合が消失してしまうため、前述の方法で2水酸基を起点として反応性の置換基を導入する。

最後に、水素化ホウ素ナトリウムによるカルボニル基の還元や、合成中間体である2の光二量化反応により、二重結合やエステル基を持つ新規環状ジオールモノマーを得ることができ、ポリエステル合成におけるモノマーとして利用することが可能となった(図3c)。すなわち、これらの結果より、3の構造を足がかりとした新たなバイオベースビルディングブロックの合成が可能になった。

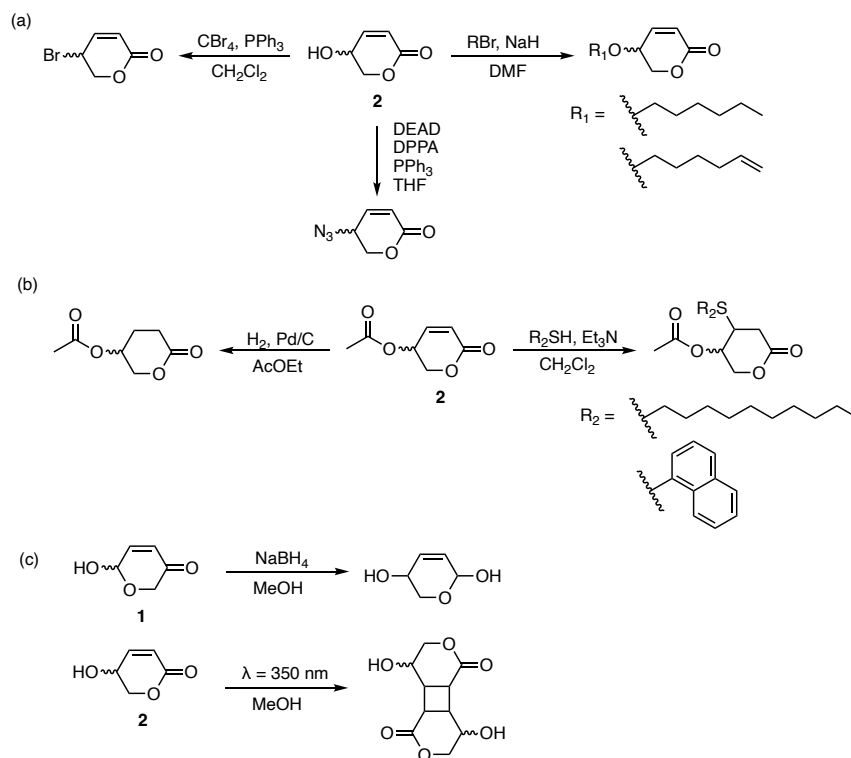


図3. 官能基化バイオベースモノマーの合成

5. 主な発表論文等

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

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
---------	---------