

SICORP 終了報告書 (野村・キティヤナン・ディムゾン課題)

戦略的国際共同研究プログラム(SICORP)

日本-タイ・フィリピン共同研究

終了報告書 概要

1. 研究課題名：「触媒的効率炭素-炭素結合形成を基盤とする植物油由来の高分子機能材料の開発」
2. 研究期間：令和2年4月～令和5年3月
3. 主な参加研究者名：
日本側チーム

	氏名	役職	所属	研究分担
研究代表者	野村琴広	教授	東京都立大学・大学院理学研究科	研究統括、実験計画、基礎教育、技術指導、触媒合成
研究参加者	Abdellatif Mohamed Mehawed	准教授	東京都立大学・大学院理学研究科	高分子機能材料の合成、技術指導
研究参加者	Go Lance O'Hari P.	博士後期課程学生	東京都立大学・大学院理学研究科	ネットワークポリマーの合成
研究期間中の全参加研究者数			17名	

タイ側チーム

	氏名	役職	所属	研究分担
研究代表者	Boonyarach Kitiyanan	教授	Chulalongkorn University	触媒開発、トランスエステル化
研究参加者	Nisanart Traiphol	教授	Chulalongkorn University	ポリマーの機能評価
主たる共同研究者	Rakchart Traiphol	准教授	Mahidol University	ポリマーの機能評価
研究参加者	Panuwat Padungros	助教	Chulalongkorn University	モノマー合成、触媒開発
研究参加者	Orathai Boondamnoen	講師	Chulalongkorn University	ポリマーの機能評価
研究参加者	Palawat Unruean	博士研究員	Chulalongkorn University	触媒開発、トランスエステル化
研究期間中の全参加研究者数			8名	

フィリピン側チーム

	氏名	役職	所属	研究分担
研究代表者	Gilbert U. Yu*	助教	Ateneo de Manila University	ポリマー合成
研究代表者	Ian Ken Dimzon	准教授	Ateneo de Manila University	フィルム作成と重金属捕捉実験
研究参加者	Amyel Joseph Peña Baldovino**	研究員	Ateneo de Manila University	ポリマーの合成とフィルム作成
研究参加者	Keith Marcx Gungon	研究員	Ateneo de Manila University	ポリマーの合成とフィルム作成
研究参加者	Philip Gabriel M. Opao	研究員	Ateneo de Manila University	フィルム作成と重金属捕捉実験
研究参加者	Ramon Galvan	研究員	Ateneo de Manila University	フィルム作成と重金属捕捉実験
研究期間中の全参加研究者数			8名	

*2020年度のみ参画; **2020, 2022年度参画

4. 国際共同研究の概要

本国際共同研究は、ASEAN 諸国に豊富に存在する非可食の植物資源から、触媒による精密重合を基盤技術として、分解・リサイクル可能な高分子機能材料（ポリエステル）の創製・開発に関する。具体的には、日本側が植物油等から誘導される各種モノマー（非共役ジエン）より、独自の触媒技術（オレフィンメタセシス重合）による高分子機能材料の合成に取り組む。タイ側では合成したポリマーの機能評価（特にセンシング材料への適用）、フィリピン側では糖鎖ポリマーとの複合化による重金属等を捕捉・回収する水質浄化材料の開発に取り組む。さらに、タイ側と日本側で連携し、タイ側で過剰の強塩基を必要とする従来法よりも環境低負荷型の植物油（脂肪酸トリグリセリド）から脂肪酸エステル（FAEs）を得る触媒的分解法の開発、日本側では FAEs からモノマーやファインケミカルズの合成法の開発に取り組む。

5. 国際共同研究の成果

5-1 国際共同研究の学術成果および実施内容

植物油とグルコースから誘導される原料（モノマー、非共役ジエン）のオレフィンメタセシス重合とつづく（従来より温和な条件下での）One-Pot 水素化手法を開発した。さらに従来技術より高分子量ポリマーの合成を可能にする手法開発に取り組み、フィルム特性（引張強度や破断伸び）に優れる材料開発に成功した。今回取り組んだ長鎖アルキル基とグルコースユニットからなるポリマーは、ジアセチレンポリマーとの複合化で極微量のアンモニアガスなどにより色調変化する機能発現がみられた。また、糖鎖ポリマーとの複合化フィルムは水中の重金属（水銀など）を捕捉し、その効果は複合化により格段に顕著に現れることを明らかにした。

過剰な塩基のいらぬ植物油（トリグリセリド）の分解反応（脂肪酸エステルの合成）に有効な酸化カルシウム触媒を開発し、同触媒が脂肪酸エステルからモノマーや精密化学品の合成、ポリエステルのアルコール分解に適用できることを見出した。この種の反応はアルコールとのトランスエステル化であり、ポリエステルや植物油から有用化学品を効率良く合成する均一系高性能チタン錯体触媒を見出した。

5-2 国際共同研究による相乗効果

ASEAN に豊富に存在する非可食の植物資源から分解・リサイクル可能な高機能ポリエステルの開発にタイ側と共同で植物油・トリグリセリドの分解からポリマー原料合成までの触媒開発に取り組み、上述の高性能触媒を見出した。さらに、開発した触媒が従来より温和な条件で、酸・塩基フリーのポリエステル分解触媒として機能することを見出した。この3つの課題に共通する反応はトランスエステル化で、この点に注目して国際共同研究成果を達成し、米国化学会の環境化学専門誌掲載とプレスリリースに至った。また、日本側で開発したポリマーはタイ側の研究チームによりセンシング材料としての可能性、フィリピン側で重金属捕捉材料としての可能性を強く示唆する興味深い結果が得られた。専門分野や着眼点の異なる研究者共同による数多くの成果が得られた。期間中はコロナ禍で交流は制限されたものの、2022 年度はタイ化学会での研究成果発表やフィリピン側での国際ワークショップでの交流も可能になり、国際連携の基盤となる有用な機会を得た。

5-3 国際共同研究成果の波及効果と今後の展望

本共同研究の成果の一部、特にポリエステルや植物油から有用化学品を効率良く合成する高性能触媒の開発に関する成果は、JST を通じてプレスリリース（2022 年 9 月 16 日）され、海外への成果配信も行った。分解・リサイクル可能なポリマーの開発に有用な成果が得られたことから、このプレスリリースを機に国際交流がより活発になり今後は更なる革新的な成果への発展が期待される。

Strategic International Collaborative Research Program (SICORP)
Japan–Thai, Philippines Joint Research Program
Executive Summary of Final Report

1. Project title : 「Development of New Functional Polymers from Plant Oils by Efficient Catalytic Carbon-Carbon Bond Formation, Post-Modifications」
2. Research period : April 2020 ~ March 2023
3. Main participants :

Japan-side

	Name	Title	Affiliation	Role in the research project
PI	Kotohiro Nomura	Professor	Tokyo Metropolitan University	Polymer, monomer synthesis; Catalyst development
Collaborator	Abdellatif Mohamed Mehawed	Associate Professor	Tokyo Metropolitan University	Polymer synthesis
Collaborator	Go Lance O'Hari P.	Ph.D. student	Tokyo Metropolitan University	Polymer synthesis
Total number of participants throughout the research period: 17				

Thai-side

	Name	Title	Affiliation	Role in the research project
PI	Boonyarach Kitiyanan	Professor	Chulalongkorn University	Catalyst development, transesterification
Collaborator	Nisanart Traiphol	Professor	Chulalongkorn University	Polymer applications
Co-PI	Rakchart Traiphol	Associate Professor	Mahidol University	Polymer applications
Collaborator	Panuwat Padungros	Assistant Professor	Chulalongkorn University	Monomer synthesis, catalyst development
Collaborator	Orathai Boondamnoen	Lecturer	Chulalongkorn University	Polymer applications
Collaborator	Palawat Unruean	Post-doctoral researcher	Chulalongkorn University	Catalyst development, transesterification
Total number of participants throughout the research period: 8				

Philippines -side

	Name	Title	Affiliation	Role in the research project
PI*	Gilbert U. Yu*	Assistant Professor	Ateneo de Manila University	Monomer, polymer synthesis; film fabrication
PI	Ian Ken Dimzon	Associate Professor	Ateneo de Manila University	Film fabrication; metal sequestration studies
Collaborator	Amyel Joseph Peña Baldovino**	Researcher	Ateneo de Manila University	Monomer, polymer synthesis; film fabrication
Collaborator	Keith Marcx Gungon	Researcher	Ateneo de Manila University	Monomer, polymer synthesis; film fabrication
Collaborator	Philip Gabriel M. Opao	Researcher	Ateneo de Manila University	Film fabrication; metal sequestration studies
Collaborator	Ramon Galvan	Researcher	Ateneo de Manila University	Film fabrication; metal sequestration studies
Total number of participants throughout the research period: 8 (*2020, **2020 and 2022 year)				

4. Summary of the international joint research

This international cooperative research project aims to develop new recyclable functional polymers (biobased polyesters) from non-edible plant oils by precise polymerization technique in the presence of catalysts. The core technology is the olefin metathesis polymerization through efficient carbon-carbon bond formations using the original catalysis technology developed by groups of lead PI in Japan. The project also aims to develop new efficient green catalytic process for synthesis of monomers from plant oils (triglycerides). The materials should be applicable not only to ordinary packaging and fibers, but also to sensors and water purification by trapping heavy metals (subject in this project). The efforts should provide new materials, draw insights to establish green sustainable society, and shall contribute to circular economy.

5. Outcomes of the international joint research

5-1 Scientific outputs and implemented activities of the joint research

Developments of catalysis methods for (i) synthesis of high molecular weight biobased polyesters (compared to those prepared by conventional method), which exhibit excellent film properties (tensile strength, elongation at break) by olefin metathesis polymerization of monomers (nonconjugated dienes derived from plant oil and glucose), and (ii) subsequent one-pot hydrogenation method under mild conditions have been achieved. The resultant polymers demonstrated a possibility to apply the sensing materials by making polymer composite with diacetylene polymer, and to water mediation membrane by preparation of composite film with chitosan through trapping heavy metals from wastewater. Moreover, a calcium oxide catalyst is proven to be effective for base-free transesterification of vegetable oils (triglycerides, synthesis of fatty acid esters). It was demonstrated that the CaO catalyst can be applied to the synthesis of monomers and fine chemicals from fatty acid esters and depolymerization of polyesters by reaction with alcohol. Homogeneous titanium complex catalyst also exhibits superior catalyst performance for transesterification of aliphatic unsaturated acid esters and quantitative depolymerization of polyesters.

5-2 Synergistic effects of the joint research

Through this international collaboration project, we developed the catalysis methods not only for alcoholysis of plant oils (triglycerides), but also for transesterification of aliphatic unsaturated acid esters (FAEs) for synthesis of monomers and fine chemicals. Moreover, the catalyst was also effective for acid-, base-free quantitative depolymerization of polyesters by reaction with alcohol (transesterification) under mild conditions. The approach is very new and introduced a new concept for the catalyst design. Moreover, development of biobased polyesters as functional materials with sensing properties and with water mediation (trapping heavy metals such as Hg, Pb etc.) by preparation of polymer composite films. These can be achieved by establishing this team and importance of this international collaboration should be highly emphasized.

5-3 Scientific, industrial or societal impacts/effects of the outputs

Efforts of this joint research, especially development of high-performance catalysts for efficient synthesis of fine chemicals from polyester and vegetable oils, were released through JST (September 16, 2022) and the results were distributed overseas. Promising results have been attained for the development of recyclable polymers, and the efforts should lead to more active international exchange and many innovative results.

国際共同研究における主要な研究成果リスト

1. 論文発表等

*原著論文 (相手側研究チームとの共著論文) 発表件数 : 計 3 件

・査読有り : 発表件数 : 計 3 件

1. P. Unruen, K. Nomura and B. Kitiyanan, "High conversion of CaO-catalyzed transesterification of vegetable oils with ethanol" *J. Oleo Sci.*, 2022, 71, 1051-1062 DOI:10.5650/jos.ess21374
2. S. Sudhakaran, S. M. A. H. Siddiki, B. Kitiyanan and K. Nomura, "CaO catalyzed transesterification of ethyl 10-undecenoate as a model reaction for efficient conversion of plant oils and their application to depolymerization of aliphatic polyesters" *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2022, 10, 12864-12872 DOI:10.1021/acssuschemeng.2c04287
3. P. Unruen, P. Padungros, K. Nomura and B. Kitiyanan, "Efficient chemical depolymerization of polyethylene terephthalate via transesterification with ethanol using CaO catalyst" *J. Mater. Cycles Waste Manag.* under revision.

・査読無し : 発表件数 : 計 0 件

*原著論文 (相手側研究チームを含まない日本側研究チームの論文) : 発表件数 : 計 8 件

・査読有り : 発表件数 : 計 7 件

1. K. Nomura, P. Chaijaroen, M. M. Abdellatif, "Synthesis of bio-based long chain polyesters by acyclic diene metathesis (ADMET) polymerization and tandem hydrogenation, and depolymerization with ethylene" *ACS Omega*, 2020, 5, 18301-18312 DOI: 10.1021/acsomega.0c01965
2. D. Le, C. Samart, J.-T. Lee, K. Nomura, S. Kongparakul and S. Kiatkamjornwong, "Norbornene-functionalized plant oils for bio-based thermoset films and binders of silicon-graphite composite electrodes" *ACS Omega*, 2020, 5, 29678-29687 DOI: 10.1021/acsomega.0c02645
3. M. Kojima, M. M. Abdellatif and K. Nomura, "Synthesis of semi-crystalline long chain aliphatic polyesters by ADMET copolymerization of dianhydro-D-glucityl bis(undec-10-enoate) with 1,9-decadiene and tandem hydrogenation", *Catalysts*, 2021, 11, 1098-1106 DOI:10.3390/catal11091098
4. S. Sudhakaran, A. Taketoshi, S. M. A. Hakim Siddiki, T. Murayama and K. Nomura, "Transesterification of ethyl-10-undecenoate using Cu deposited V2O5 catalyst as a model reaction for efficient conversion of plant oils to monomers, fine chemicals" *ACS Omega*, 2022, 7, 4372-4380 DOI:10.1021/acsomega.1c06157
5. K. Nomura, T. Aoki, Y. Ohki, S. Kikkawa and S. Yamazoe, "Transesterification of methyl-10-undecenoate and poly (ethylene adipate) catalyzed by (cyclopentadienyl)titanium trichlorides as model chemical conversions of plant oils and acid-, base-free chemical recycling of aliphatic polyesters" *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2022, 10, 12504-12509 DOI:10.1021/acssuschemeng.2c04877
6. X. Wang, W. Zhao and K. Nomura, "Synthesis of high molecular weight biobased aliphatic polyesters by acyclic diene metathesis polymerization in ionic liquids" *ACS Omega*, 2023, 8, 7222-7233 DOI: 10.1021/acsomega.3c00390
7. Y. Matsumoto, M. M. Abdellatif and K. Nomura, "Polymer composites of biobased aliphatic polyesters with natural abundant fibers that improve mechanical properties" *J. Mater. Cycles Waste Manag.* under revision.

・査読無し : 発表件数 : 計 0 件

*その他の著作物（相手側研究チームとの共著総説、書籍など）：発表件数：計 0 件

*その他の著作物（相手側研究チームを含まない日本側研究チームの総説、書籍など）：発表件数：計 2 件

1. K. Nomura, N. W. B. Awang, "Synthesis of Bio-Based Aliphatic Polyesters from Plant Oils by Efficient Molecular Catalysis: A Selected Survey from Recent Reports" *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2021, 9, 5486–5505. DOI:10.1021/acssuschemeng.1c00493
2. K. Nomura, N. W. B. Awang, "Synthesis of bio-based aliphatic polyesters from plant oils by efficient molecular catalysis" *Catalysis for a Sustainable Environment*, Wiley, in press.

2. 学会発表

*口頭発表（相手側研究チームとの連名発表）

発表件数：計 0 件（うち招待講演：0 件）

*口頭発表（相手側研究チームを含まない日本側研究チームの発表）

発表件数：計 31 件（うち招待講演：15 件）

*ポスター発表（相手側研究チームとの連名発表）

発表件数：計 0 件

*ポスター発表（相手側研究チームを含まない日本側研究チームの発表）

発表件数：計 7 件

3. 主催したワークショップ・セミナー・シンポジウム等の開催

- ・ 11th The International Symposium on Feedstock Recycling of Polymeric Materials (ISFR2022, Pattaya, Thailand), November 29–December 2.
タイ側代表者が組織委員長を担当
- ・ Symposium on Degradable Polymers and Film Composites (Ateneo de Manila University, Quezon) December 8 フィリピン側代表者が開催、日本側とタイ側代表者が講演

4. 研究交流の実績（主要な実績）

【合同ミーティング】

- ・ 2021 年 3 月 18 日、2021 年 12 月 14 日、2022 年 1 月 26 日：オンライン研究発表会

【学生・研究者の派遣】

- ・ 2022 年 6 月：タイ化学会が主催する国際会議 Pure and Applied Chemistry International Conference 2022 (PACCON 2022) での成果発表と研究打ち合わせで日本側の研究代表者と学生 2 名がタイ側研究機関を訪問した。
- ・ 2022 年 11 月：タイ側代表者が組織委員長を担当する国際会議 International Symposium on Feedstock Recycling of Polymeric 2022 (ISFR 2022) での講演と研究成果発表・研究打ち合わせで、日本側の研究代表者と学生 2 名がタイ側を訪問した。
- ・ 2022 年 12 月：タイ側の研究代表者と日本側の研究代表者が、フィリピン側の研究代表者を訪問し、成果発表と研究打ち合わせを行った。

5. 特許出願

研究期間累積出願件数：0 件

6. 受賞・新聞報道等

- ・優秀ポスター発表賞 Swetha Sudhakaran (東京都立大学), 12th International Conference on Environmental Catalysis (ICEC2022, Osaka), 2022年7月
- ・優秀講演賞 (第1位) Palawat Unruean (チュラロンコン大学), 11th The International Symposium on Feedstock Recycling of Polymeric Materials (ISFR2022, Pattaya, Thailand) 2022年11月
- ・優秀講演賞 (第2位) Lance O'Hari P. Go (東京都立大学), 11th The International Symposium on Feedstock Recycling of Polymeric Materials (ISFR2022, Pattaya, Thailand) 2022年11月
- ・プレスリリース (2022年9月16日 JST, 東京都立大学):
ポリエステルの分解・ケミカルリサイクルを実現する高性能触媒を開発～植物油から化学品を合成する技術を適用、プラスチック問題の解決に道～
日本側研究者とタイ側研究者の共同研究の成果 (酸化カルシウム触媒)
関連の新聞報道など
- ・JST News 2023年7月号掲載
“高性能触媒の開発でプラスチック問題を解決 環境に優しい「ケミカルリサイクル」へ: 資源循環型の社会目指し新技術を開発 低負荷・低コストで完全分離を実現”

7. その他

特になし