

2023 年度年次報告書
分解・劣化・安定化の精密材料科学
2021 年度採択研究代表者

野村 琴広

東京都立大学 大学院理学研究科
教授

機能集積型バイオベースポリマーの創製・分解・ケミカルリサイクル

主たる共同研究者:

平野 寛 (大阪産業技術研究所 物質・材料研究部 研究部長)

平野 雅文 (東京農工大学 大学院工学研究院 教授)

研究成果の概要

本課題は豊富な非可食の植物資源から分解・再利用可能な高分子機能材料の開発で、特に高性能分子触媒による精密重合(オレフィンメタセシス重合とタンデム水素化、定量的な末端官能基化)を基盤とする高分子機能材料の開発、及びポリマーの選択的な結合切断と高効率物質変換によるファインケミカルズの合成法の開発に関する。2023年度は以下の主要な成果を得た。

- (1) モリブデン錯体触媒による、植物油とグルコースから誘導される非共役ジエン(10-ウンデセン酸とイソソルビドやイソマンニドからなる対称型のジエステル)の非環式ジエンメタセシス(ADMET)重合とつづく水素化により、従来手法より高分子量ポリマーが得られた(数平均分子量で 50,000 程度、既報は 1 万程度)。得られたポリマーフィルムはポリエチレンやポリプロピレン等の汎用材料より優れた引張特性(強度や破断伸び)を示した。ウンデセン酸とグリセロールからなる架橋剤の共存下で得られるポリマーフィルムでは、さらに破断伸びが向上した。ポリエステル両末端を定量的に官能基化する手法(モリブデン触媒法と One-Pot ルテニウム触媒法)を確立した。
- (2) チタン錯体触媒による各種ポリエステルの(酸・塩基フリー条件下での)アルコール分解において、分解後に別のジオールとの重縮合やアルケン-1-オールによる分解反応とつづく ADMET 重合により、One-Pot かつ定量的な収率で別のポリエステルを与えた。ポリエチレンテレフタレートとモルホリン等との反応では各種アミドへ変換可能で、アミドから各種合成原料へ展開した。ポリマーのアップサイクルの基盤技術となるニトリルの水素化やエステルのアミド化に有効な固体触媒を開発した。

【代表的な原著論文情報】

- 1) Kojima, M. Wang, X. Go, L. O. P. Makino, R. Matsumoto, Y. Shimoyama, D. Abdellatif, M. M. Kadota, J. Higashi, S. Hirano, H. Nomura, K. Synthesis of High Molecular Weight Biobased Aliphatic Polyesters Exhibiting Tensile Properties Beyond Polyethylene, *ACS Macro Lett.*, **12**, 1403–1408 (2023).
DOI:10.1021/acsmacrolett.3c00481
- 2) Go, L. O. P. Abdellatif, M. M. Makino, R. Shimoyama, D. Higashi, S. Hirano, H. Nomura, K. Synthesis of Network Biobased Aliphatic Polyesters Exhibiting Better Tensile Properties than the Linear Polymers by ADMET Polymerization in the Presence of Glycerol Tris(undec-10-enoate), *Polymers*, **16**, 468 (2024). *Special issue*
DOI:10.3390/polym16040468
- 3) Abdellatif, M. M. Nomura, K. Synthesis of Polyesters Containing Long Aliphatic Methylene Units by ADMET Polymerization and Synthesis of the ABA-triblock Copolymers by One-pot End Modification and the Subsequent Living Ring-opening Polymerization, *ACS Omega*, **9**, 9109-9122 (2024).
DOI:10.1021/acsomega.3c07858
- 4) Ogiwara, Y. Nomura, K. Chemical Upcycling of PET into a Morpholine Amide as a Versatile Synthetic Building Block, *ACS Org. Inorg. Au*, **3**, 377-383 (2023).
DOI:10.1021/acsoinorgau.3c00037

- 5) Tsuda, T. Sheng, M. Ishikawa, H. Yamazoe, S. Yamazaki, J. Hirayama, M. Yamaguchi, S. Mizugaki, T. Mitsudome, T. Iron Phosphide Nanocrystals as an Air-stable Heterogeneous Catalyst for Liquid-phase Nitrile Hydrogenation, *Nature Commun.*, 14, 5959 (2023).
DOI:10.1038/s41467-023-41627-6