

研究成果報告書

所属機関	職名	氏名
筑波大学 数理物質系	助教	川島 英久

研究テーマ

新規循環型材料を指向した藻類バイオマスの化学変換技術開発

研究報告

1. 研究の背景と目的

大気中CO₂濃度の上昇や地球温暖化、石油資源の枯渇などエネルギーや資源に関わる諸問題は、現在そして近未来において解決されるべき急務の課題である。これまでに様々な取り組みがなされてきたが、中でも生物資源(バイオマス)の利用はこれらの問題を解決する重要な道筋の一つといえる。特に光合成により大気中のCO₂を固定化・資源化することが可能な有用バイオマスの利用に関する研究は近年大きく着目されている。

このような背景の中、次世代バイオマスの一つである微細藻類が注目を集めている。微細藻類は直径が数十μm程度の微小な水生生物であり、多くの微細藻類が光合成により増殖し、様々なバイオマスを生産する。そのバイオマス生産性は陸生植物(トウモロコシ)の700倍以上であり、軽油相当の不飽和炭化水素オイルや多糖類、脂肪酸などのバイオマスを生産する。微細藻類*botryococcus braunii*はbotryococceneと呼ばれる不飽和炭化水素を高選択的に生産し体外に放出する。図1に*botryococcus braunii*の顕微鏡写真を示すが、この微細藻類は群生してコロニーを形成し(緑色の部分)、そのコロニーの周囲にオイル状のバイオマスを放出する(透明の部分)。他のバイオマスと比較しても特徴的なのが、生産されるバイオマスの純度の高さである。通常バイオマスは様々な化合物の混合物として得られ、特定の化合物を単一成分として得るためには多段階にわたる精製操作が必須となる。しかしこの微細藻類では単純な抽出操作のみで単一化合物のbotryococceneを得ることができる(図2)。

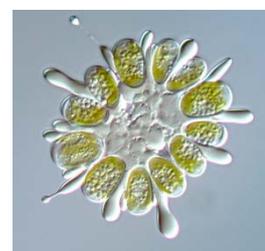


図1. 微細藻類の顕微鏡像

このバイオマスは炭化水素オイルであるため燃料としても有用であるが、単一成分として得られるため化成品原料として利用することが可能であると考えられる。そこで我々は、この藻類生産バイオマスbotryococceneを化成品原料として利用可能にする要素技術の開発を行うことにした。¹⁾ 本研究ではbotryococceneの重合反応性を向上させる目的でエポキシ化を行い、部位選択性に優れたエポキシ化が可能となったので報告する。

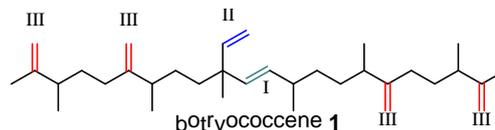


図2. 藻類生産バイオマスの化学構造

2. 研究成果および考察

botryococceneは分子内に6つのC-C二重結合を有する不飽和炭化水素である。そのC-C二重結合はビニレン基(I)が1つ、ビニル基(II)が1つ、そしてビニリデン基(III)が4つであり、これら3種類のC-C二重結合は電子状態および周囲の立体障害がそれぞれ異なる。

一方で一般的なエポキシ体は古くから熱硬化性樹脂の原料として用いられてきた反応性の高い化合物群であり、主な合成方法はC-C二重結合に対する酸化反応である。具体的には過酸を用いてC-C二重結合を酸化させると協奏的環化反応が進行し、エポキシ体を得ることができる。この時、電子豊富かつ立体障害の少ないC-C二重結合ほどその反応性は高い。

この反応性の違いとbotryococceneの化学構造に着目すると、3種類のC-C二重結合それぞれの反応性は ビニリデン基(III) > ビニレン基(I) > ビニル基(II) と予想することができる。すなわちbotryococceneに対する過酸によるエポキシ化は部位選択的に進行することが予想される。部位選択的エポキシ化によりC-C二重結合に比べて反応性の向上したエポキシ部位において重合反応を、未反応のC-C二重結合に対し他の化学修飾を行うことで生成するポリマーの性質を改変することが可能であると考えた。

1) Kawashima, H.; Umezawa, M.; Kijima, M. *ChemistrySelect* **2018**, 3, 12332–12335.

実際にbotryococceneに対して、実験室スケールで広範に用いられる過酸のmCPBA(メタクロロ過安息香酸)を作用させたところエポキシ化が円滑に進行し、対応するbotryococceneエポキシ体が良好な収率で得られた。この時、反応部位選択性は当初予想したものと同様であったが、ビニリデン基(III)とビニレン基(I)の反応性に当初予想していたほどの大きな違いはなく、ビニリデン基のみを反応させることは困難であった。そこでビニル基(II)のみを未反応状態のまま残存させ、他のC-C二重結合を選択的にエポキシ化するために様々な条件検討を行ったところ、反応温度を0 °Cとし、6時間反応させることで目的のペンタエポキシ体2を高収率・高選択的に得ることに成功した(図3)。

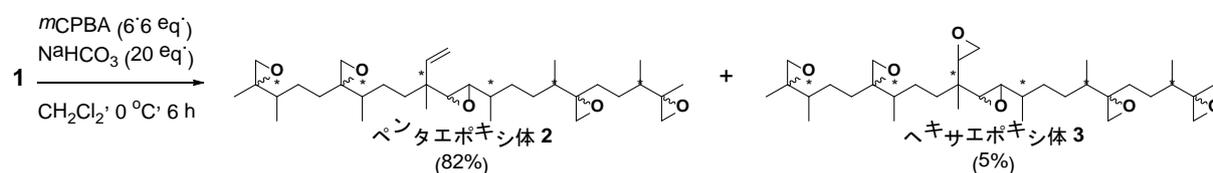


図 3. botryococcene の部位選択的エポキシ化反応

精製したペンタエポキシ体2は¹H-NMR分析により構造決定した。原料であるbotryococceneの¹H-NMRと比較すると、ビニリデン基(III)およびビニレン基(I)に帰属されるシグナルが完全に消費され、新たにエポキシ部位由来(IV, VI)のシグナルが2.5 ppm付近に観測された。また、周囲の電子状態の変化に伴いビニル基(II)のシグナルは0.1 ppmほど高磁場側にシフトした(図4)。他のシグナルもすべてペンタエポキシ体2である帰属でき、図3に示す条件にて選択的なペンタエポキシ体2の合成が可能となった。

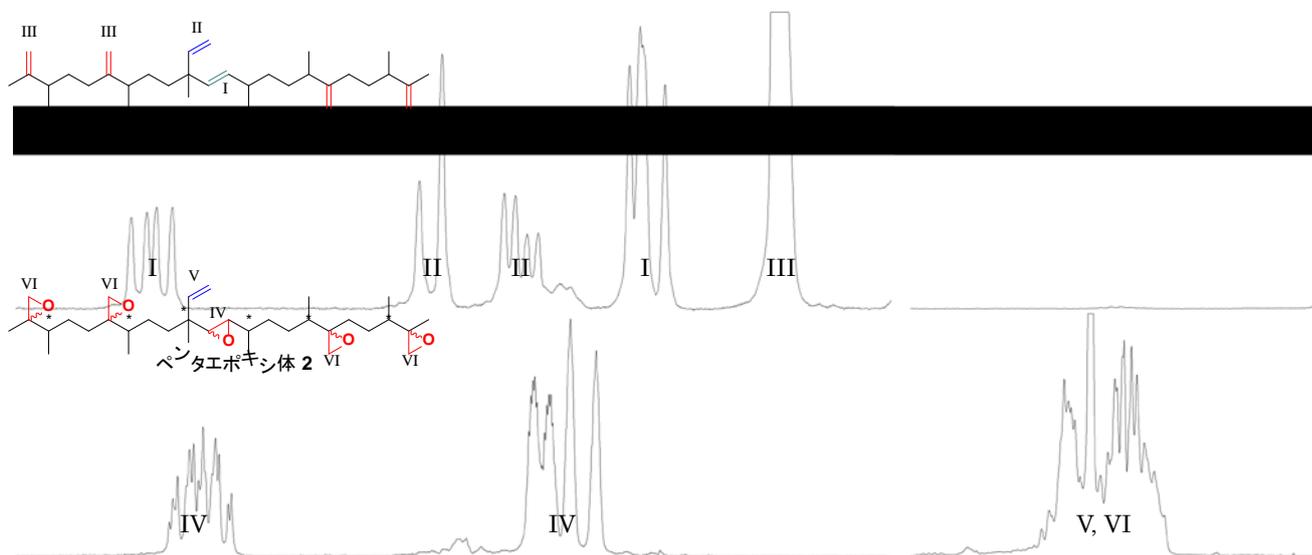


図 4. botryococcene と botryococcene ペンタエポキシ体の ¹H-NMR 比較

本研究では微細藻類の生産する炭化水素オイルbotryococceneの材料化を指向し、過酸を用いた部位選択的エポキシ化反応を開発した。botryococceneのエポキシ化反応は温度条件をコントロールすることにより選択性が向上し、ほぼ単一の生成物としてペンタエポキシ体2を与えた。

3. 将来展望

Botryococceneペンタエポキシ体2は反応性に富んだエポキシ部位を複数有していることから、架橋反応を伴う高分子化が可能であると考えられる。さらに、部位選択的エポキシ化反応により、ビニル基(II)が反応せず残存しているため、ビニル基を他の化学修飾法により修飾することで、生成される高分子の性質をコントロールすることが可能となった。今後、高分子化並びに材料化に取り組むとともに、化学修飾による物性のコントロールを行っていく。

4. 研究発表

1. Kawashima, H.; Kijima, M. *ChemistrySelect*, “Selective Synthesis of Botryococcene Pentaepoxide - The Chemical Modifications of the Algal Biomass Oil”, submitted.
2. 吉川和宏, 川島英久, 木島正志, “炭化水素オイルボトリオコッセンの選択的エポキシ化反応”, 第60回 天然有機化合物討論会, 2018年9月, 福岡, 発表決定.