

研究成果報告書

研究題目		バイオマス由来の安定スピン高分子の開発と有機電池への応用	実施年度 平成 29-30 年度
代表研究者	所属	島根大学 大学院総合理工学研究科	
	氏名	飯田 拡基	印
1. 研究の目的・背景			
<p>本研究では、環境負荷が低く経済性にも優れた有機二次電池の開発を目指し、微生物により大量生産される持続可能なバイオマス資源であるリボフラビン（ビタミン B₂）に着目し、リボフラビンを原料に用いる安定スピン高分子の開発とその応用について様々に検討を行った。</p> <p>リボフラビンは、油脂などを微生物により発酵することで大量生産されている π 共役系有機化合物であり、安価（¥2,500/kg）かつ持続可能なバイオマス資源である。申請者らは最近、リボフラビンから一段階で共役系が連結したフラビン二量体 (1) を容易に合成できることを見出した。得られた二量体 1 は、安定スピン状態を経由して可逆的な電子授受を起こすことが予想される。この 1 を主鎖骨格に有するフラビン含有高分子を合成すれば、その π 共役系に由来する酸化還元能を活かした酸化還元触媒や有機電子材料などの興味深い機能性有機材料が開発できると考えられる。得られたフラビン含有高分子は有機電池の電極材料としての利用も期待でき、フラビン含有高分子が電荷の分離、輸送と貯蔵を担うことにより、フレキシブルな二次電池として応用することも可能となると考えられる。</p>			
<p>リボフラビン類縁体は興味深い有機 π 共役系分子であるが、この酸化還元特性に注目し、機能性有機材料として応用した例は、申請者らの例を除きこれまでほとんど報告されていない。そのため本研究では、まずフラビン含有高分子の簡便な合成法について種々の検討を行うと共に、得られた高分子の酸化還元特性や光学特性、高分子の高次構造などについて詳細に調べた。さらに、フラビン含有高分子が発現する特性を活用し、機能性材料としての応用を試みた。</p>			

2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

持続可能なバイオマス資源であるリボフラビン（ビタミン B₂）を出発原料として用い、塩基条件下でリボフラビン二量体 (**1**) と種々のジブromoアルカン類を用いた重縮合により、フラビン環の3位をアルキルリンカーで連結した高分子 (**poly-1**) を合成することに成功した (Figure 1)。様々な塩基について検討を行った結果、K₂CO₃を用いた時に最も効率良く重合が進行することを見出した。さらに、温度や濃度などの重合条件を最適化することによって、様々なリンカー部位を有する高分子体を合成できる。得られた **poly-1** の酸化還元特性を調べるため電気化学測定を行った結果、**poly-1** は可逆的な電子授受を行うことが分かった。このことから、本課題の目標の一つとして挙げた有機電池の電極材料に利用可能なレドックスポリマーとして機能することが明らかとなった。

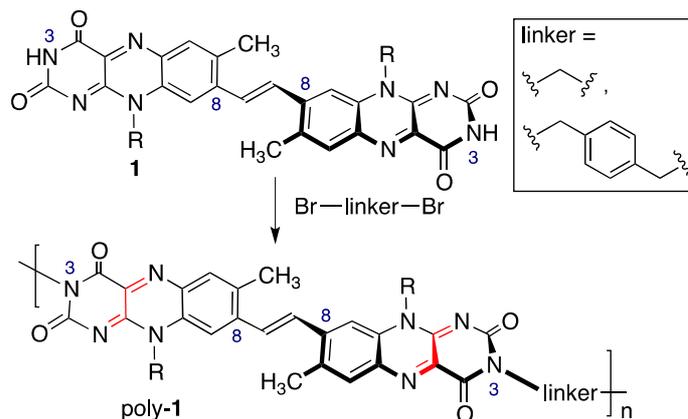
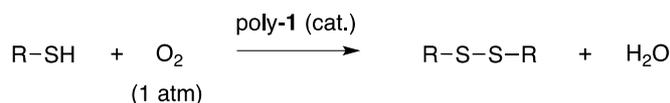


Figure 1. Synthesis of bisflavin-containing polymers

興味深いことに、リンカー部位の構造を変化させると発現する酸化還元電位が大きく変化したことから、リンカーの設計により酸化還元能を制御できることが示唆された。Poly-1 溶液の濃度を変化させて ¹H NMR 測定を行うと、フラビン二量体部位に由来するピークのシフトが観測され、溶液中で π - π スタッキングなどの相互作用により会合していることが明らかとなった。このことから、リンカー構造の違いによりフラビン二量体部位の会合様式が変化して、その結果、酸化還元電位が制御されることが示唆された。

Poly-1 の応用について様々な検討した結果、分子状酸素存在下でチオールを効率的に酸素酸化し、対応するジスルフィドを与える高分子触媒として機能することを明らかとした (Scheme 1)。本反応は、穏和な条件下で理想的な酸化剤である分子状酸素を用い、副生成物として無害な水のみを生成するため、環境負荷の低い高分子触媒として今後の展開が期待される。



Scheme 1. Aerobic oxidation of thiols by bisflavin-containing polymer

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

申請時の支出計画

消耗品費	1,280,000 円
旅費	120,000 円
合計	1,400,000 円

使用実績

消耗品費	1,295,000 円（有機合成・分析用試薬およびガラス・理化学器具類）
旅費	35,000 円
その他	70,000 円
合計	1,400,000 円

申請時に計画した支出計画（140 万円）に従い、概ね予定通り経費を使用した。

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

リボフラビン二量体とジブロモアルカンを反応させることにより、簡便にリボフラビン二量体を主鎖に有する高分子を合成できることを見出した。今後本手法を用いることで、様々な種類のリボフラビン二量体含有高分子を十分な量で合成でき、それらの酸化還元特性を系統的に調べることにより、有用な電極材料として機能するリボフラビン二量体含有高分子の開発に繋がることが期待できる。

一方で、本研究の過程でリボフラビン二量体含有高分子がチオールの酸素酸化反応を効率良く進行させる高分子触媒として機能することが明らかとなった。本反応は高分子化していないリボフラビン二量体では達成困難である。その作用機構などについて詳細に検討することにより、様々な基質の酸素酸化を行う低環境負荷型の実用的高分子触媒の開発にも繋がると考えられる。

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

学術誌への投稿

- 1) “Comparison of riboflavin-derived flavinium salts applied to catalytic H₂O₂ oxidations”, Sakai, T.; Kumoi, T.; Ishikawa, T.; Nitta, T.; Iida, H. *Org. Biomol. Chem.* **2018**, *16*, 3999-4007.
- 2) “Flavinium and alkali-metal assembly on sulfated chitin: a heterogeneous supramolecular catalyst for H₂O₂ -mediated oxidation”, Sakai, T.; Watanabe, M.; Ohkado, R.; Arakawa, Y.; Imada, Y.; Iida, H. *ChemSusChem* **2019**, *12*, 1640-1645.
- 3) “Synthesis and application of bisflavin-containing redox active polymers”, Nitta, T.; Okada, K.; Iida, H. in preparation.

学会発表

- 1) 飯田拓基, フラビン骨格を基盤とする触媒および機能性材料の開発, 第33回若手化学者のための化学道場, 2017年9月1-2日, レーク大樹, 鳥取県
- 2) 新田隆裕・岡田和也・飯田拓基, エテニレン架橋型ビスリボフラビンを有する高分子の合成とその酸化還元能の応用, 第33回若手化学者のための化学道場, 2017年9月1-2日, レーク大樹, 鳥取県
- 3) 新田隆裕・岡田和也・飯田拓基, エテニレン架橋型ビスリボフラビンを主鎖に有する高分子の開発とその酸化触媒能, 2017年日本化学会中国四国支部大会, 2017年11月11日-12日, 鳥取大学, 鳥取県
- 4) 新田隆裕・岡田和也・飯田拓基, 共役拡張型ビスリボフラビンを有するレドックス高分子の開発と触媒的酸素酸化反応への応用, 日本化学会 第98春季年会 (2018), 2018年3月20日-23日, 日本大学船橋キャンパス, 千葉県
- 5) 飯田拓基・酒井拓哉・新田隆裕・荒川幸弘・今田泰嗣, 高分子に固定化したリボフラビン誘導体の開発とその特異な酸化触媒能, 第67回高分子討論会, 2018年9月12日-14日, 北海道大学札幌キャンパス, 北海道