

報告番号	※	第	号
------	---	---	---

## 主論文の要旨

論文題目 副生グリセリンを利用した結晶性ポリ乳酸の合成研究

氏名 \* 申請者氏名 長谷川 剛史

## 論文内容の要旨

近年、化石燃料の枯渇の懸念に加え、二酸化炭素の増加による地球温暖化といった環境問題への関心が高まり、持続可能なバイオマス資源や代替エネルギーの利用に関心が集まっている。このなかで、有望な代替エネルギーとしてバイオディーゼル燃料(BDF)が大きな注目を集めている。BDFは既存の車両や交通インフラへ適用できる点に加え、再生可能でありカーボンニュートラルな性質を持つため二酸化炭素の削減に貢献する点が特徴であり、全世界のBDF生産量は2005年から2010年にかけて約5倍に増加している。しかし、BDFを合成する反応からは生成するBDFの約1/10重量のグリセリンが副生する。グリセリンは、食品添加剤、医薬用、化粧品などの用途に用いられるものの、BDF合成に由来する副生グリセリンの増加により、グリセリンの市場価格が低下している。このため、副生グリセリンを高付加価値な物質に転換することでの有効利用が求められている。

BDFの合成に由来する副生グリセリンの利用は数多く研究されているが、この中で注目すべき研究の一つにアルカリ水熱反応を用いたグリセリンから乳酸への転換がある。乳酸は食品やその関連産業で既に広く利用されていることに加え、ポリ乳酸(PLA)の原料ともなり、応用範囲が広い。PLAは、現在、最も重要かつ実用的な生分解性高分子の1つであり、容器、フィルム、ボトル、繊維、成型品等に利用されている。また、熱的性質はポリスチレンやポリエチレンテレフタレートといった身近な高分子と似ている。このため、BDF合成に由来する副生グリセリンを乳酸に転換することにより、乳酸、ラクチド、さらにはPLAとしての用途展開が見出せると考えられる。

現在、市販されているPLAはポリ(L-乳酸)(PLLA)であり、トウモロコシ、サトウキビ、タピオカ等のデンプンに由来する糖を発酵して得られる高い光学純度のL-乳酸を原料としている。このL-乳酸を脱水重縮合して乳酸オリゴマーを合成した後、その解重合によりL-乳酸の環状2量体であるL-ラクチド(LLA)に転換し、スズ系触媒を用い

た LLA の開環重合により PLLA を合成している。光学純粋な PLLA は立体規則的であるため結晶性を有し、その融点( $T_m$ )は 170 °C 程度である。しかし PLLA 合成の際、LLA に少量の D-ラクチド(DLA)またはメソラクチド(*meso*-LA)が混入すると、ポリマーの立体規則性が低下することで結晶化度も低下し、光学純度 85%以下の LLA では非晶質な PLLA となってしまう。このように PLA 合成において、モノマーの光学純度は非常に重要であり、得られる PLA の物性に大きく影響する。しかし、アルカリ水熱反応によってグリセリンから転換される乳酸は L 体と D 体を当量含むラセミ体である。このラセミ乳酸を原料としてラクチドを合成すると、得られるラクチドは LLA、DLA、および *meso*-LA の混合物(各物質の割合は、おおよそ 1:1:1)となる。このラクチド混合物を上記の PLLA 合成工程に適用した場合、生成する PLA は分子鎖に立体規則性を持たないため非晶質となる。非晶質な PLA は、60~70 °C で軟化し始めるため、結晶性の PLA に比べて用途が限定される。

近年、立体選択的な重合の研究が盛んであり、LLA と DLA の 1:1 混合物であるラセミラクチド(*rac*-LA)、または *meso*-LA を原料とした結晶性 PLA の合成が検討され、*rac*-LA からは最高で  $T_m$  214 °C、*meso*-LA からは  $T_m$  153 °C の結晶性 PLA の合成が報告されている。このなかで、アキラルな Salen 型 Al 錯体を触媒として用いた *rac*-LA の立体選択的の重合は、最高で 98%の立体選択性を示し、 $T_m$  210 °C の結晶性 PLA が得られる。このため、BDF 合成に由来する副生グリセリンをラセミ乳酸に転換して *rac*-LA を得た後、立体選択的な重合により結晶性かつ高融点な PLA の合成が可能であると考えられる。

そこで本博士論文は、第 1 章にて上記の研究の背景について紹介した後、第 2 章では副生グリセリンを用いたラクチド合成に関して述べる。これまでに、副生グリセリンから乳酸を合成した例は報告されているものの、副生グリセリンから乳酸を経て、ラクチドを合成した報告はない。また、副生グリセリンの組成は原料油脂や製造工程によって変化するため、混入する不純物による合成反応阻害について確認する必要がある。そこで、実際の BDF 製造工程[廃食用油を原料とするにしがき(株)およびパーム油を原料とする Bangchak Biofuel Co., Ltd.]から入手した副生グリセリンを原料として精製乳酸および精製ラクチドを合成した。実験の工程は、(i)副生グリセリンに水酸化ナトリウムを加え、アルカリ水熱反応により乳酸ナトリウムに転換、(ii)乳酸ナトリウムに硫酸を加えて遊離乳酸とした後、抽出と濃縮を経て精製乳酸の合成、(iii)ラクチド合成工程を経て精製乳酸を粗ラクチドに転換、(iv)酢酸エチルを用いた再結晶によるラクチドの精製、の順に実施した。この結果、(1) BDF の原料や製造工程、副生グリセリン中の不純物組成によらずラクチドが合成可能である、(2)粗ラクチドには *rac*-LA と *meso*-LA がほぼ当量含有する、(3)ラクチドの精製により組成 99%以上の *rac*-LA が得られることを明らかにした。

続く第 3 章では、副生グリセリンから合成した精製ラクチドを原料とする結晶性かつ高融点な PLA の合成実験に関して述べる。*t*BuMe<sub>2</sub>Si (TBS)基が置換したアキラルな Salen 型 Al 錯体を触媒として用いた精製ラクチド重合の結果、結晶性かつ高融点

な PLA ( $T_m$  205-208 °C)が合成できることを実証した。また、得られた PLA の物性は、試薬の *rac*-LA を用いて得られた PLA の物性と同程度であり、副生グリセリン中の不純物は、ラクチド合成工程だけでなく、PLA 合成工程も阻害しないことが分かった。

第 4 章では、嵩高いアルキル置換基を導入した Salen 型 Al 錯体を触媒として用いた *rac*-LA 重合に関して述べる。これは、1-メチル-1-フェニルエチル基を有する Salen 型 Al 錯体により、*rac*-LA 重合で 97%の立体選択性が得られた PLA の  $T_m$ は、205 °Cを示すことが報告されたことによる。アルキル置換基はシリル基に比べて構造や嵩高さの設計と合成が容易であるため、TBS 置換基を有する Salen 型 Al 錯体の性能を上回る Salen 型 Al 錯体を発見できる可能性がある。このため、TBS 基と嵩高さの近いアルキル置換基を有する Salen 型 Al 錯体を合成し、*rac*-LA を重合した。この結果、(1)様々な嵩高さのアルキル置換基を持つ Salen 型 Al 錯体を調製できる、(2)いくつかのアルキル置換 Salen 型 Al 錯体を用いると  $T_m$  200 °C 程度の PLA が得られる、(3) Salen 型 Al 錯体の中心金属から離れた部位を嵩高くすると得られる PLA の  $T_m$ が低下する傾向がある、(4)高い立体選択性を得るためには置換基の嵩高さと同程度に錯体中心金属の電子状態を厳密に調節する必要がある、ことを明らかにした。

第 5 章は以上の総括である。

また Appendix で、Grignard 反応を利用した TBS 置換基を持つ Salen 型 Al 錯体の新規合成法について述べる。この錯体配位子の合成法は、以下の 5 点が特に大量合成の際に問題となる。(i)原料の 2,6-ジブロモフェノールが高価である、(ii)高価かつ大気と反応して発火する *tert*-ブチルリチウム(*t*BuLi)が過剰量(臭素原子に対して 2 当量)必要である、(iii) -78~0 °C という低温条件が求められる、(iv) *t*BuLi は大気中で発火するため、その取扱いに細心の注意を要する、(v) *t*BuLi を反応系に加える際、激しく反応するためにゆっくり滴下する必要があり操作に時間がかかる。そこで、*t*BuLi を用いない TBS 基の転移反応を検討し、大気下で取り扱い可能なマグネシウムを利用し、Grignard 反応剤を経由した TBS 基の転移反応を検討した。この結果、(1) Grignard 反応剤を経由した TBS 基の転移反応は、室温~70 °C 程度の温度で反応が進行する(収率は約 80%)。(2)臭素置換基だけでなくヨウ素置換基を持つ基質に対しても進行する。(3) TBS 基よりも嵩高い TIPS 基に対しても有効である。(4) 2-ブロモフェノールを原料として Grignard 反応剤を経由した TBS 基の転移反応により、TBS 置換基を持つ Salen 型配位子を 10 g 以上合成できる(総収率 63%)。(5)各種の置換基 Me、OMe、Cl、F を持つ基質に対しても有効な反応であり、高い一般性を有している(収率~80%)。(6) この反応を、2,6-ジブロモフェノール誘導体に対して適用すると、1 個目の臭素置換基が反応してシリル転移後に生成するヒドロキシドイオンの電子供与性により、2 個目の臭素置換基の反応性は低下し、一方の臭素置換基のみを選択的に反応させることが可能であること、を明らかにした。