

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※	第	号
------	---	---	---

氏 名 長谷川 剛史

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

論文審査担当者

主査	名古屋大学准教授	野村	信嘉
委員	名古屋大学教授	青井	啓悟
委員	名古屋大学教授	西川	俊夫

論文審査の結果の要旨

近年、化石燃料枯渇の懸念に加え、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の一つとしてバイオディーゼル燃料 (BDF) が世界的に注目を集めている。BDF は既存の車両や交通インフラへ適用できる点に加え、資源循環型エネルギーでカーボンニュートラルな性質を持つことから、二酸化炭素の排出削減に貢献できる。BDF の生産が増加すると、製造過程で副生するグリセリンの生産量も増加するため、副産物であるグリセリンの有効利用法が世界的に模索されている。一方で、二酸化炭素排出による環境への影響から、資源循環型の高分子材料、すなわちバイオプラスチックの研究が盛んである。特にポリ乳酸 (PLA) は商業的に大量生産された初めての資源循環型高分子で、現在、様々な用途へ利用が広がりつつある。

植物由来で生分解性と生体適合性を有する 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、医療用材料として、また容器、フィルム、ボトル、繊維、成型品等の汎用材料に利用されている。市販されている PLA は、トウモロコシ、サトウキビ、タピオカ等の食品系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-乳酸が原料である。L-乳酸から合成したポリ(L-乳酸)は結晶性を示し、その融点 (T_m) は 175 °C 程度である。

DBF 製造工程で副生するグリセリンには、様々な不純物が含まれているため、薬品のグリセリンと同様に化学変換できる保証はない。そこで京都市内の家庭から回収した廃食用油を用いて BDF を製造して排出された副生グリセリンと、タイのパーム油から BDF を製造して排出された副生グリセリンの二種類の副生グリセリンを入手し、検討した。純度 46%の副生グリセリン(京都)を、アルカリ処理後、水熱反応により 75%でラセミ乳酸へと転換した。こうして合成したラセミ乳酸を脱水環状二量体へと変換すると、乳酸分子の不斉炭素の組み合わせにより、(S,S)-ラクチド (LLA)、(R,R)-ラクチド (DLA)、および(R,S)-ラクチド (*meso*-LA) の三種類のラクチド異性体混合物を得た。この混合物を開環重合して PLA に変換すると、高分子の立体規則性の乱れから結晶性を示さず、材料として利用範囲が大きく制限される。そこで三種類のラクチド異性体混合物を再結晶により *meso*-LA を除去し、2種類の LLA と DLA のエナンチオマーの 1対1混合物であるラセミラクチド (*rac*-LA) を得ることに成功した。こうして得られた *rac*-LA を Salen 型アルミニウム触媒を用いて立体選択的に重合することで、ステレオブロック型 PLA を合成した。得られた PLA の分子内には、平均で 32分子の L-乳酸が繋がった L-ブロックと 32分子の D-乳酸が繋がった D-ブロックが存在し、L-ブロック部位と D-ブロック部位との相互作用により、 T_m は 208 °C を示した。この T_m は、光学活性ポリ(L-乳酸)の T_m 175 °C より 30 °C 以上高く、熱的に安定性の高い PLA の合成に成功した。また、タイから入手した副生グリセリン (純度 74%)

を用いても、同様に T_m 205 °C を示す PLA が得られた。なお、乳酸からラクチドを合成する途中で分離されたオリゴ乳酸は反応系へ戻すことでラクチドへと変換することが可能であり、またラクチドの再結晶により除去された主成分 *meso*-LA のラクチドは、塩基処理することにより LLA:DLA: *meso*-LA ~ 1:1:1 へと変換できるため、理論的には全て *rac*-LA へ誘導できる。これらのことから、実際の連続式合成プロセスにおいては無駄なく PLA へと変換できる。これらの一連の研究により、副生グリセリンが結晶性 PLA の原料となることを初めて実証した。

次に、嵩高い *t*BuMe₂Si(TBS)置換基を有する Salen 型アルミニウム触媒が、*rac*-LA をイソタクチック選択的に重合し、光学活性なポリ(L-乳酸)より高い T_m の PLA を与えることから、嵩高いアルキル置換基を有する Salen 型アルミニウム触媒の立体選択性について検討した。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 基と嵩高さの近いアルキル置換基を有する Salen 型アルミニウム触媒を合成し、*rac*-LA を重合した。その結果、いくつかのアルキル置換 Salen 型アルミニウム触媒を用いると T_m 200 °C 程度の PLA が得られること、触媒の中心金属から嵩高い置換基を遠ざけると立体選択性が低下する傾向があること、また高い立体選択性を得るためには置換基の嵩高さと同様に錯体中心金属の電子状態を厳密に調整する必要があることを明らかにした。

続いて、重合触媒配位子の合成方法について検討した。TBS 置換基を有する Salen 型アルミニウム触媒の配位子の合成には、原料としてオルト位に嵩高い TBS 置換基を有するフェノール化合物が必要である。その合成には、高価で大気と反応して容易に発火する *tert*-ブチルリチウム (*t*BuLi) を過剰量必要とし、反応には細心の注意を要する。また -78 °C から 0 °C と低温での反応条件が必要であり、安全性やコストの観点から大量合成には適さない。そこで大気下で取り扱いできるマグネシウム金属を用い、室温から 70 °C の穏やかな反応条件で Grignard 反応剤を経由する新規転移反応を開発した。本反応は TBS 基だけでなく、*i*Pr₃Si 基の転移も可能であり、様々な置換基の存在下、目的生成物は 80~90% の収率で得られ、高い一般性を有していた。本反応は大量合成にも容易に応用でき、2-ブロモフェノールを原料として、総収率 63%、12g の TBS 置換基を有する Salen 型配位子の合成に成功した。また、2,6-ジブロモフェノール誘導体に対して適用すると、選択的に 1 個目の臭素置換基が反応して転移反応を起こし、2 個目の臭素置換基はさせないことが可能であることを明らかにした。

以上より、本学位論文は植物由来高分子材料の設計および合成において新規性と独自性を有しており、学術的に大きく貢献するものであると認め、合格と判定した。