HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Environmentally-benign and Practical Synthesis of Biodegradable and Biocompatible Aliphatic Polyesters [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	齋藤, 達也
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第13685号
Issue Date	2019-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/74165
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Tatsuya_Saito_abstract.pdf, 論文内容の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称　博士（工学）　氏名　齋藤　達也

学 位 論 文 題 名

Environmentally-benign and Practical Synthesis of Biodegradable and Biocompatible Aliphatic Polyesters
（生分解性脂肪族ポリエステル類の環境低負荷かつ実践的な合成法の開発）

環状エステルの開環重合により合成される脂肪族ポリエステルは、高い生分解性・生体適合性を有することから、環境用途や生体医療用途への応用が期待されている。従来、脂肪族ポリエステルは金属触媒を用いた環状エステルの開環重合により合成されてきた。しかし、金属触媒が製品中に残留した場合、生分解後に金属種が漏出することで環境や生体に悪影響を与える恐れがある。そこで近年では、環境低負荷な合成法として、構造中に金属を含まない有機分子触媒を用いた開環重合法が開発されている。本手法によれば、金属残留のない脂肪族ポリエステルを合成可能である。一方で、取扱いの難しい超強酸や強塩基を触媒に使用する点や大量の溶媒を使用するコストなど、有機分子触媒による合成を工業的なプロセスに転換するには多くの課題が残されている。そこで本研究では、有害物質の不使用、容易な操作、低コストという三点に着目し、重合条件の検討や新規重合触媒の探索によって、脂肪族ポリエステル類の環境低負荷かつ実践的な合成法の開発を目指した。

本論文は全五章により構成されている。

第一章は序論であり、本研究の背景および目的について述べた。

第二章では、有機リン酸触媒による環状エステル類の無溶媒 (バルク) 開環重合法の確立を目指した。有機リン酸は、弱酸でありながら開環重合に高い触媒活性を示すという利点を有する一方で、従来の溶液重合法では大量の反応溶媒や触媒を使用する欠点があった。この欠点を克服し、低コストかつ簡便な合成手法へと展開するために、バルク重合法の適用を試みた。その結果、有機リン酸触媒による溶液重合が可能な ϵ-カプロラクトン (CL) や δ-バレロラクトン (VL) などのラクトン類やトリメチレンカーボネート (TMC) の重合をバルク条件下で行うことで、反応溶媒を不要としただけでなく、使用する触媒量も最大で 1/100 にまで低減することに成功した。また、得られた生成物の構造解析により、本合成手法では分子鎖長や末端構造が揃ったポリエステル類が得られていることも確認した。さらに、バルク重合条件の適用により、有機リン酸による溶液重合では困難であった L-ラクチド (L-LA) の重

合や多価アルコール開始剤を使用した星型脂肪族ポリエステルの合成に成功した。以上の結果より、有機リン酸触媒を用いた開環重合法にバルク重合条件を適用することで、低コストかつ汎用性の高い脂肪族ポリエステル合成法を確立した。

第三章では、低毒性、取扱いが容易、低コストの三点を満たす脂肪族ポリエステルの新規合成触媒として、天然由来化合物であるトリメチルグリシン (TMG) に着目した。TMG により重合可能な環状エステル類の探索を行った結果、TMG は環状カーボネートの重合に対して特に有効であり、TMC のバルク重合を行うことで、構造の明確なポリトリメチレンカーボネート (PTMC) の合成が可能であった。また、本重合系は工業的に有用な多分岐ポリカーボネートや特殊構造高分子の足掛かりとなる末端官能基化ポリカーボネートの合成に応用可能であった。さらに、FT-IR 測定の結果から、本重合系は TMG の構造中のカルボキシレートアニオンと四級アンモニウムカチオンのそれぞれが、重合生長末端とモノマーを同時に活性化する二重活性化機構により進行していることが判明した。以上より、安全かつ安価な天然由来化合物である TMG を触媒として用いることで、脂肪族ポリカーボネートの新規合成法を確立した。

第四章では、金属触媒や有機分子触媒に代わる実用的な触媒群として、食品添加物に用いられる酢酸ナトリウムなどのカルボン酸アルカリ金属塩に着目し、脂肪族ポリエステル類の新規合成法の確立に挑んだ。酢酸ナトリウムを用いた L-LA の重合では、無溶媒条件下で分子量 20,000 程度のポリ (L-ラクチド) (PLLA) を狭い分子量分散度で合成可能であった。また、合成条件の最適化によって、PTMC の精密合成も可能であった。本合成手法の応用として、酢酸ナトリウムと共にに様々なアルコール開始剤を併用することで、多分岐 PLLA、末端官能基化 PLLA ならびに PLLA 鎖含有ブロック共重合体の合成が可能であり、本合成手法の高い汎用性を確認した。また、カルボン酸アルカリ金属塩はカルボキシレートと対カチオンの構造を変えることで、触媒活性のコントロールが可能であった。さらに、トリフルオロ酢酸ナトリウムを触媒として用いることで、酢酸ナトリウムでは不活性であった CL および VL の重合も可能になることから、カルボン酸アルカリ金属塩のテーラーメイド触媒としての有用性を見出した。また、FT-IR 測定の結果より、カルボン酸アルカリ金属塩は重合生長末端とモノマーを同時に活性化する二重活性化により重合を触媒していることが判明した。以上より、金属触媒や有機分子触媒に代わる新たな触媒群としてカルボン酸アルカリ金属塩を用いることで、脂肪族ポリエステル類の新規合成法を確立した。

第五章では、本論文において確立した脂肪族ポリエステル合成法について総括するとともに、今後の展望について記した。