



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_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 齋藤 達也

審査担当者 主査 教 授 渡慶次 学
 副査 教 授 佐藤 敏文
 副査 教 授 佐田 和己
 副査 准教授 田島 健次
 副査 准教授 山本 拓矢

学 位 論 文 題 目

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得られる脂肪族ポリエステルは、高い生分解性や生体適合性を有することから、環境・生体医療用途への応用が期待される高分子材料である。従来、脂肪族ポリエステルは金属触媒を用いて合成されてきた。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し、環境や生体に悪影響を与えることが懸念されている。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触媒を用いた開環重合法が開発されている。有機触媒を使用することで、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、環状エステルの重合に用いられる有機触媒には強い酸/塩基性度が必要とされる点や、重合に大量の溶媒を使用するコストの点など、有機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。このような背景から、筆者は有害物質の不使用、容易な操作、低コストという三点を満足する、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行った。

本論文の概要および主要な成果は以下に要約される。

著者は、有機リン酸触媒による環状エステル類の無溶媒（バルク）開環重合法を確立した。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有機触媒であるが、従来行われてきた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。筆者は、これらの欠点を克服し、低コストかつ簡便な合成手法へと展開するために、反応溶媒を使用しないバルク重合法の適用が有効であると考えた。有機リン酸触媒による溶液重合が可能である 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) といったモノマーの重合をバルク条件下で行った結果、反応溶媒を不要とただけでなく、反応時間を短縮し、使用する触媒量も最大で 1/100 にまで削減することに成功した。また、バルク重合という過激な重合条件でありながらも重合制御に成功しており、本合成法では分子鎖長や末端構造が揃った脂肪族ポリエステル類の合成を可能にした。さらに、バルク重合条件を適用することで、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。これらの結果より、筆者は有機リン酸触媒による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。

続いて、筆者は低毒性、取扱いが容易、低コストの三点を満たす天然由来化合物であるトリメチルグリシン (TMG) を触媒に用いることで、脂肪族ポリカーボネートの新規合成法を確立した。TMG により重合可能な環状エステル類の探索を行ったところ、TMG が環状カーボネートの重合に対して特に有効であることを見出し、脂肪族ポリエステル類の一種であるポリトリメチレンカーボネート (PTMC) の合成に成功した。また、TMG を触媒として用いた TMC の重合では使用する開始剤の構造を変えることで、工業的に有用な多分岐 PTMC や特殊構造高分子の足掛かり

となる末端官能基化 PTMC の合成にも成功している。さらに、FT-IR 測定により、TMG は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によって、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で重合を触媒していることを明らかにした。以上より、筆者は天然由来化合物である TMG に安全かつ安価な開環重合触媒としての有用性を見出し、脂肪族ポリカーボネートの新規合成法を確立した。

さらに筆者は、従来の金属触媒や有機触媒を超える実用的な新規触媒群として、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を用い、脂肪族ポリエステル類の新規合成法を確立した。例えば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することに成功した。また、合成条件の最適化によって、PTMC の精密合成にも成功している。加えて、酢酸ナトリウムととも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を達成し、本合成手法の高い汎用性を確認した。また、筆者はカルボン酸アルカリ金属塩の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を可能とし、さらに重合可能なモノマー範囲を CL や VL といったラクトン類にまで拡張した。また、FT-IR 測定により、カルボン酸アルカリ金属塩が重合生長末端とモノマーを同時に活性化することで重合を触媒していることを明らかにした。以上の検討を通し、筆者は従来の金属触媒や有機触媒を超える安全かつ安価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。

これを要するに、筆者は従来の有機触媒重合の改良や、新規触媒の探索を通じて、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を開発した。本論文で確立された新規脂肪族ポリエステル合成法は、筆者が掲げた ”有害物質の不使用”、”容易な操作”、”低コスト” の三点に即しており、有機触媒による脂肪族ポリエステルの環境低負荷な合成法開発に対し、実践的という概念を導入したといえる。本研究は、新規合成法開発という学術的価値の追求のみならず、化学産業界に対しても有益な知見を提供するものであり、脂肪族ポリエステルを環境低負荷に合成するプロセスの実用化に大きく貢献することが期待される。よって、筆者は北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格があるものと認める。