

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 30 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410127

研究課題名(和文)ケミカルリサイクルを指向した次世代ポリ乳酸の合成触媒開発

研究課題名(英文) Development of next-generation lactide-polymerization catalysts suitable for chemical recycle system of poly(lactic acid)

研究代表者

野村 信嘉 (Nomura, Nobuyoshi)

名古屋大学・生命農学研究科・准教授

研究者番号：70291408

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：現在、焼却しても二酸化炭素の発生を伴わない植物由来プラスチックが注目されている。その中でポリ乳酸は実用化され、様々な用途への応用が検討されている。しかしポリ乳酸の原料である乳酸には不斉炭素が存在し、その純度がポリ乳酸の物性に大きく影響することが問題となっている。

本研究では、原料となる乳酸がどのような光学純度であっても、現在市販されているポリ乳酸と同程度の融点を有するポリ乳酸を合成でき、かつケミカルリサイクルした乳酸にも対応可能な重合触媒の開発を目指した。様々な検討により、いかなる光学純度の乳酸からでも、現在の市販品の融点と同程度以上のポリ乳酸を合成できる重合系を開発する事に成功した。

研究成果の概要(英文)：A great interest has been given to the plastic derived from plants due to concerns on our environment. Poly(lactic acid) (PLA) is now commercially available and is applied to various use. However, one of issues is that the properties of PLA are highly dependent on the optical purity of lactic acid.

The aim of the research is to develop catalysts that can polymerize lactide with any level of optical purity and to synthesize PLA that indicates the melting temperature around/over 170 degrees C comparable to that of commercially available and optically pure poly(L-lactic acid). Such catalysts can be utilized for the synthesis of crystalline poly(lactic acid) in the chemical recycle system, in which the optical purity of lactic acid is easily reduced. After extensive experiments, we succeeded in development of the polymerization system using iso-selective achiral catalyst that afforded the crystalline poly(lactic acid) with the melting temperature at 167 ~ 209 degrees C.

研究分野：高分子合成

キーワード：ポリ乳酸 植物由来 重合触媒 プラスチック ケミカルリサイクル 結晶性 カーボンニュートラル
生分解性

1. 研究開始当初の背景

環境問題への配慮から、植物由来のプラスチック材料の開発研究が盛んである。その中で、ポリ乳酸は商業生産された初めての植物由来プラスチックであり、様々な利用が検討されている。市販の結晶性ポリ乳酸は、糖質の発酵で得られる光学活性 L-乳酸を環状二量化して L-ラクチドとした後、開環重合により合成される。ポリ乳酸の物性は原料である L-乳酸の光学純度に依存し、高い光学純度の L-乳酸、さらには L-ラクチドを用いる必要があるが、乳酸はそれ自体の酸性によりラセミ化し易く、L-ラクチドはエピマー化し易い。そのため、副生成物として混入する *meso*-ラクチドは分離・除去されてポリ乳酸が合成される。通常、重合触媒を用いて光学純度 80-90% 以下の L-ラクチドを重合してポリ(L-乳酸)を合成すると、立体規則性の乱れから融点を示さず、60 °C 以上になると軟化するため、応用範囲が限られる。また、ポリ乳酸をケミカルリサイクルの観点から考えると、ラセミ化し易い L-乳酸の光学純度を高く維持してリサイクルすることは困難で、ケミカルリサイクルには適さない。

一方、ポリ(L-乳酸)とポリ(D-乳酸)とを混合すると、二種類のポリマーがステレオコンプレックスを形成し、市販品より高い熱的安定性を示すことが知られている(融点 230 °C)。そこで、*rac*-乳酸を無駄なく用いて市販のポリ乳酸と同程度、あるいはより高い熱的安定性を示すポリ乳酸を合成できる触媒を開発できれば、ポリ(ラセミ乳酸)(ポリ(*rac*-乳酸))が光学活性ポリ乳酸に取って代わることができる。さらには、ポリ(*rac*-乳酸)ではモノマーの光学純度の低下を心配する必要がないため、ケミカルリサイクルにも適した材料となり、環境への負担を一層軽減できる。

2. 研究の目的

- (1) *rac*-乳酸を環状二量化して得られるラクチドを無駄なく利用し、市販の光学活性ポリ(L-乳酸)の熱的安定性に匹敵もしくは凌駕する結晶性ポリ乳酸を合成できるラクチド重合触媒を開発する。
- (2) また、現在市販されている光学活性ポリ乳酸をケミカルリサイクルする際、光学純度が低下する。そこで低い光学純度の乳酸を用いても結晶性を示すポリ乳酸を合成出来る重合系を確立する。

3. 研究の方法

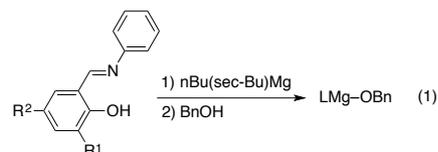
- (1) *rac*-乳酸からラクチドを合成すると、ラセミラクチドと *meso*-ラクチドの混合体が生成する。ラセミラクチドと *meso*-ラクチドはジアステレオマーの関係であるため、分離が可能である。これまでに我々は *rac*-ラクチドの高イソタクチック選択的重合触媒の開発に成功している。そこで

meso-ラクチドの立体選択的重合反応を目指し、サリチルアルドイミン-Mg 触媒系を用いて *rac*-ラクチドのヘテロタクチック選択的重合触媒の開発を検討した。

- (2) 本申請研究の途中で、*meso*-ラクチドを効率的に *rac*-ラクチドへと変換できる反応が開発され、*meso*-ラクチドの立体選択的重合の実用的な意義が大きく薄れたことから、様々な光学純度のラクチド(L-ラクチドと D-ラクチドとの混合物)を重合し、*rac*-ラクチドのイソタクチック選択的重合触媒を用いて重合し、得られたポリ乳酸の光学純度を測定すると共に、DSC により熱的性質を分析した。

4. 研究成果

(1) *rac*-ラクチドに対して高いイソタクチック選択性を示す salen 型 Al 触媒を用いて *meso*-ラクチドを重合したところ、 $P_r = 0.50$ と全く立体選択性を示さず、ランダムポリ乳酸が得られた。そこで新たにサリチルアルドイミン-Mg 錯体を触媒に用い(式 1)、まずはラセミラクチドのヘテロタクチック選択的重合触媒の開発を検討した。



まずトルエンと THF 溶媒中、5 mol % の nBu(sec-Bu)Mg を用いてラセミラクチドを 10 分間重合したところ、トルエン溶媒では 63% のモノマー転化率でわずかにイソタクチック選択性($P_r = 0.45$)を示したのに対し、THF 溶媒では 96% のモノマー転化率でややヘテロタクチック性を示した($P_r = 0.62$)。そこで以後の重合は THF 溶媒で検討することにした。

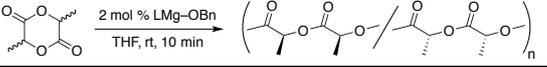
次に、サリチルアルドイミン(L-H)配位子のサリチルアルデヒド部位 R^1 と R^2 の置換基効果について調べた。式 1 で調製される Mg 錯体を 2 mol % 用いて、様々な置換基を検討したところ、 R^1 と R^2 共に嵩高い置換基を導入すると顕著な重合活性の向上が見られた(Table 1)。

Table 1.

Entry	R^1	R^2	Conv., %
1	H	H	9
2		Cl	8
3		MeO	13
4		<i>t</i> Bu	30
5	<i>t</i> Bu	H	18
6		Me	40
7		MeO	85
8		<i>t</i> Bu	94

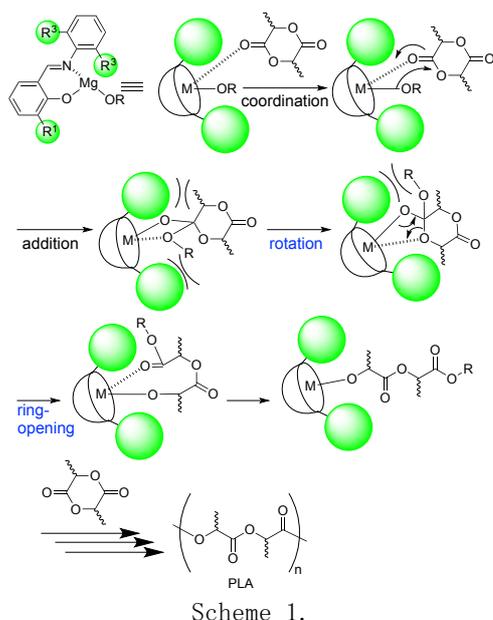
そこで R^2 を *t*Bu に固定し、 R^1 にさらに嵩高い Si 基を導入して置換基効果を調べた (Table 2)。重合活性を比較するため、反応時間を Table 1 の 1/6 の 10 分とした。 $R^1 = t\text{BuMe}_2\text{Si}$ 、 $i\text{Pr}_3\text{Si}$ と嵩高くなると触媒活性は高くなったが、 Ph_3Si 基を導入すると、重合活性は大きく低下した。

Table 2.



Entry	R^1	R^2	Conv., %
1	<i>t</i> BuMe ₂ Si	<i>t</i> Bu	68
2	<i>i</i> Pr ₃ Si		91
3	Ph ₃ Si		<10

嵩高い置換基により触媒活性が高くなるのは、salen 型アルミニウム触媒の系とは逆の傾向であった。成長反応は Scheme 1 に示した多段階の反応から成るが、サリチルアルドイミン-Mg 触媒系を用いた系の律速段階が、開環ステップであり、配位子の嵩高さにより開環速度が高まるためだと考えられる。



次に、合成しやすい $R^1 = R^2 = t\text{Bu}$ に固定し、アニリン部位の置換基 R^3 と R^4 (Figure 1) の配位子を用いて置換基効果による触媒活性およびヘテロタクチック選択性を調べたところ、 $R^3 = \text{Me}$ 、 $R^4 = \text{H}$ で最も高いヘテロタクチック選択性を示した。反応温度 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ で $P_r = 0.81$ 、 $-40\text{ }^\circ\text{C}$ で $P_r = 0.83$ でヘテロタクチック PLA を得た。

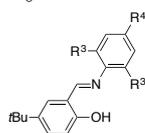
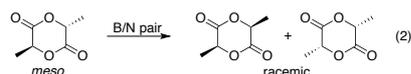


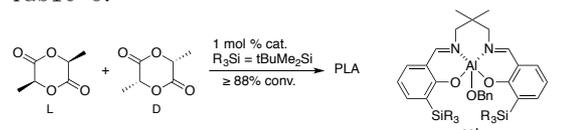
Figure 1.

(2) 上記研究進行中に、米国コロラド州立大の E. Y.-X. Chen らは微量の Lewis 酸 (Ar_3B)-塩基 (DABCO) 錯体 (B/N pair) を *meso*-ラクチドに短時間作用させると、*rac*-ラクチドへと変換できることを見出した (*J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 12506) (式 2)。*meso*-ラクチドは高シンジオタクチック選択的に重合しても、融点は精々 $152\text{ }^\circ\text{C}$ であることが Coates らにより報告されている。*meso*-ラクチドを *rac*-ラクチドへと効率的に変換できるのであれば、熱的安定性の高い $200\text{ }^\circ\text{C}$ を超える融点のポリ (*rac*-乳酸) を無駄なく合成出来る。



これらの研究成果を踏まえ、現在流通している光学活性ポリ (L-乳酸) のケミカルリサイクルを考えてみる。使用後のポリ (L-乳酸) を L-乳酸へと分解し、それからモノマーであるラクチドへと変換すると、系中での一部ラセミ化により主成分 L-ラクチドと副成分 *meso*-ラクチドの混合物となる (微量成分として D-ラクチド)。これを B/N pair で処理すると、L-ラクチドと D-ラクチドとの光学活性混合物 (L-ラクチドが反応しない場合)、あるいは *rac*-ラクチドとなる可能性 (L-ラクチドもエピ化する場合) が考えられる。すでに *rac*-ラクチドの高立体選択的重合には成功しているため、様々な比で L-ラクチドと D-ラクチドとの光学活性混合物を、イソタクチック選択的重合触媒である salen 型 Al 触媒により重合した。生成ポリ乳酸の光学純度と熱的性質を調べた。一部の結果を Table 3 と Figure 2 に示す。

Table 3.



L/(L+D), % ee	M_n of PLA	M_w/M_n	$[\alpha]_D^{25}$	% ee of PLA
100	19,100	1.0 ₈	-154	100
80	21,900	1.0 ₇	-133	86
50	18,900	1.0 ₆	-81	53
20	20,200	1.0 ₉	-36	23
0	22,000	1.1 ₁	0	0

重合開始時のモノマーの光学純度と比べ、得られたポリ乳酸の光学純度はやや高くなった。これは用いた salen 型触媒がイソタクチック選択性を示すため、主成分である L-ラクチドが反応し易いためである。また得られたポリ (L-乳酸) の融点は、100% ee で $T_m = 170\text{ }^\circ\text{C}$ 、86% ee で $T_m = 167\text{ }^\circ\text{C}$ と $186\text{ }^\circ\text{C}$ の 2 点、53% ee で $T_m = 188\text{ }^\circ\text{C}$ 、23% ee で $T_m = 203\text{ }^\circ\text{C}$ 、0% ee で $T_m = 209\text{ }^\circ\text{C}$ と、何れの場合も光学純度 100% のポリ乳酸と同程度または高い融

点を有した。

モノマーの光学純度が 50%程度の場合、融解熱が小さくなったことから、結晶化の割合が小さい事が分かる。しかしこの手法は、市販のポリ(L-乳酸)をケミカルリサイクルする際にも利用できる触媒系であることが明らかとなった。

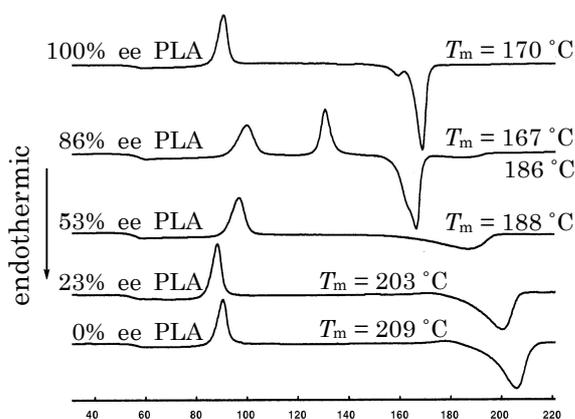


Figure 2.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

- (1) M. Oishi, Y. Ichinose, N. Nomura, Structural Diversity of Tris(2-hydroxyaryl)methane-Derived Aluminium Complexes, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, (10), 1596-1603. (査読有)
- (2) T. Hasegawa, H. Kishida, N. Nomura, T. Moriya, Synthesis of Crystalline Poly(lactic acid) from Glycerol By-product via Hydrothermal Reaction and Stereoselective Polymerization, *Chem. Lett.* **2015**, 44(3), 375-377. (査読有)
- (3) T. Hasegawa, N. Nomura, T. Moriya, H. Nishikawa, S. Yamaguchi, H. Kishida, Synthesis of Racemic Lactide Using Glycerol by-product from Biodiesel Fuel Production Process as Feedstock, *Energ. Proc.* **2014**, 56, 195-200. (査読有)
- (4) H. Kishida, T. Hasegawa, T. Moriya, H. Ohara, N. Nomura, Operation of Bench Plants Producing Racemic Lactic Acid and Lactide Isomers from Glycerol, a by-product of Biodiesel Fuel Production Process, *Energ. Proc.* **2014**, 56, 187-194. (査読有)
- (5) 野村信嘉, 長谷川潤, 岸田央範, 固定化ホモサレン配位子の合成とラセミラクチドの立体選択的重合反応への応用, *高分子論文集* **2013**, 70(12), 744-752. (査読有)

[学会発表] (計 11 件)

- (1) 田岡伸崇, 野村信嘉, 大石理貴, Homosalen-Al(Et)錯体と水とを用いたトリメチレンカルボナートの重合, 第 64 回高分子学会年次大会 (2015 年 5 月、札幌)
- (2) 田岡伸崇, 大石理貴, 野村信嘉, Homosalen-Al 錯体の調製とトリメチレンカルボナートの重合, 第 64 回高分子分子討論会 (2015 年 9 月、仙台)
- (3) 田岡伸崇, 野村信嘉, Homosalen-Al 触媒によるトリメチレンカルボナートのリビング的開環重合, 第 63 回高分子学会年次大会 (2014 年 5 月、名古屋)
- (4) 田岡伸崇, 野村信嘉, 大石理貴, Al-Salen 型触媒を用いたトリメチレンカルボナートの精密重合, 第 63 回高分子分子討論会 (2014 年 9 月、長崎)
- (5) 野村信嘉, 津坂ひかり, 秋田梓, Homosalen-Al 触媒によるラクチド、カプロラクトン、およびトリメチレンカルボナートからの二元理想共重合, 第 62 回高分子分子討論会 (2013 年 9 月金沢)
- (6) 長谷川剛史, 岸田央範, 野村信嘉, 守谷武彦, バイオディーゼル燃料製造工程からの廃グリセリンを用いた結晶性ポリ乳酸の合成, 第 13 回環境技術学会年次大会 (2013 年 9 月岐阜)
- (7) H. Kishida, T. Hasegawa, T. Moriya, H. Ohara, N. Nomura, Plant test of lactide production as raw material glycerin discharged from biodiesel producing process, 11th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium (Dec. 2013, Phuket, Thailand)
- (8) T. Hasegawa, H. Kishida, H. Nishikawa, S. Yamaguchi, N. Nomura, T. Moriya, Synthesis of racemic lactide from glycerol that is a by-product in the biodiesel production, 11th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium (Dec. 2013, Phuket, Thailand)

[図書] (計 1 件)

- (1) T. V. RajanBabu, A. Cox, H. J. Lim, N. Nomura, R. K. Sharma, C. R. Smith, A. Zhang, Hydrovinylations in Organic synthesis. In *Comprehensive Organic Synthesis II*: G. A. Molander, P. Knochel, Eds.; Elsevier: Oxford, 2014; vol. 5, Chap. 32, 1582-1620.

[その他]

ホームページ:

<https://www.agr.nagoya-u.ac.jp/~kobunshi/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

野村 信嘉 (NOMURA, Nobuyoshi)

名古屋大学・生命農学研究科・准教授

研究者番号：70291408

(2) 研究分担者

大石 理貴 (OISHI, Masataka)

東京工業大学・理工学研究科・助教

研究者番号：20376940

(3) 連携研究者

なし