

## ハロゲン化ラクトンの開環重合における有機触媒の優位性

## Advantages of Organocatalysts in the Ring-Opening Polymerization of Halogenated Lactones.

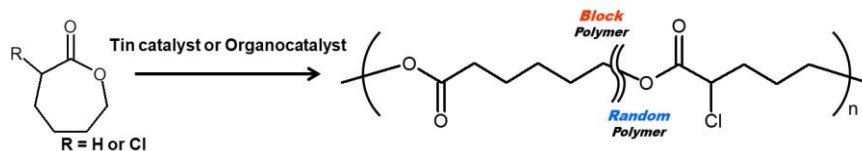
○吉田匠<sup>1</sup>, 星徹<sup>2</sup>, 青柳隆夫<sup>2</sup>\*Takumi Yoshida<sup>1</sup>, Toru Hoshi<sup>2</sup>, Takao Aoyagi<sup>2</sup>

Abstract : The ring opening polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactone ( $\epsilon$ -CL) and  $\alpha$ -Chloro- $\epsilon$ -Caprolactone ( $\alpha$ -ClCL) using tin catalyst and organocatalyst, was systemically investigated. The tin catalyst and organocatalyst-catalyzed ROP of  $\epsilon$ -CL and  $\alpha$ -ClCL using branched alcohol, such as trimethylolpropane and 1,3-Propanediol, proceeded the reaction successfully. The resulting poly( $\alpha$ -ClCL) using tin catalyst is opaque but, the poly( $\alpha$ -ClCL) prepared are highly transparent by organocatalyst.

脂肪族ポリエステルは、主鎖のエステル結合が外的要因（酸、塩基、酵素等）によって加水分解されることで、分子鎖が断裂する。そのため、海洋汚染や焼却ゴミの埋め立て処理で問題視されているプラスチック材料のうち、主にシングルユース品の代替として開発が進んでいる。さらに近状では、主鎖の芳香環に由来する高結晶性であるポリエチレンテレフタレート (PET) の分解について報告されていることから<sup>[1][2]</sup>、分解条件の確立によってポリエステルは理論的に分解性高分子に分類される。

ポリエステルの中でも、ポリ乳酸、ポリグリコール酸やポリカプロラク톤は、生体適合性が高くリパーゼ等の加水分解酵素によって、最終的に水と二酸化炭素に分解される<sup>[3]</sup>。よって、生分解性材料として手術時の縫合糸や血中に投与される薬剤のキャリアーとして利用されている。また合成に関して、リビング的に重合が進行し、温度によって反応の制御が容易である Tin(II) 2-Ethylhexanoate (Sn 触媒) が広く用いられている。

生分解性高分子としてのポリエステルは、環境調和型材料として注目されている一方で、主鎖構造に反応性の高い官能基が存在しないため、材料として機能化が困難である。Lithium diisopropylamide (LDA) を用いることで主鎖中のエステル結合の  $\alpha$  位に官能基の導入が可能<sup>[4]</sup> だが選択性が無く、ブロック共重合体などモノマー組成を制御されたポリエステルには適応できない。そのため、反応性官能基を有するモノマーを用いることで、ブロックポリマーのシーケンス制御と官能基導入を 1 ステップで行うことができると考えた。



本研究では、クロロ基を有する 7 員環ラクトンである  $\alpha$ -Chloro- $\epsilon$ -Caprolactone ( $\alpha$ -ClCL) を合成し、単独重合および  $\epsilon$ -Caprolactone との共重合を行った。Sn 触媒を使用することで  $\alpha$ -ClCL が単独重合することを確認し、新たに有機触媒を用いることで従来使用されてきた Sn 触媒よりも温和な条件で重合の進行を確認した。また、有機触媒によって得られたポリマーは、Sn 触媒で合成したものに見られた着色が抑制され、透明であった。そのため、有機触媒によって得られたポリマーを用いることで生分解性と反応性を有する、透明なフィルムや環境低負荷な材料へ貢献できると考えられる。

## 参考文献

- [1] A.Nakamura, *et al.*, “Positive Charge Introduction on the Surface of Thermostabilized PET Hydrolase Facilitates PET Binding and Degradation”, *ACS Catal.*, 11, 14, 8550–8564, 2021.
- [2] H.Lu, *et al.*, “Machine learning-aided engineering of hydrolases for PET depolymerization”, *Nature*, 604, 662–667, 2022.
- [3] S.M. Satti, *et al.*, “Polyester-based biodegradable plastics: an approach towards sustainable development”, *Lett. Appl. Microbiol.*, 70, 413–430, 2020.
- [4] A.E.Jundi, *et al.*, “Double-Hydrophilic Block Copolymers Based on Functional Poly( $\epsilon$ -caprolactone)s for pH-Dependent Controlled Drug Delivery”, *Biomacromolecules*, 21, 2, 397–407, 2020.

1 : 日大理工・院 (後)・応化 2 : 日大理工・教員・応化