

氏名	松本 紘 <small>まつもと ひろし</small>
授与学位	博士(生命科学)
学位記番号	医博甲第1455号
学位授与年月日	平成28年3月17日
学位授与の要件	学位規則第4条1項
研究科、専攻の名称	医学系研究科(博士後期課程) 応用分子生命科学系専攻
学位論文題目	ポリアミドやバイオマスからの化学リサイクルに向けた新規な化学変換反応
論文審査委員	主査 山口大学 教授 上村 明男 山口大学 教授 鬼村 謙二郎 山口大学 教授 村藤 俊宏 山口大学 准教授 西形 孝司 山口大学 助教 川本 拓治

【学位論文内容の要旨】

現代社会の持続可能な発展を達成するためには、廃棄物やバイオマスのリサイクルは必要不可欠な技術と考えられている。プラスチックのリサイクル方法として、ポリマーを対応するモノマーへ戻す解重合方法が幅広く報告されている。我々はプラスチックの中でもポリアミドに着目し、その化学的リサイクル法の研究を進めた。これまでに報告されているポリアミドの解重合法では、超臨界水を用いた解重合方法が注目されているが、様々な副生成物が生成する問題があった。それに加えて、解重合やその後の再重合に必要なエネルギーを含むコストがかさむため、経済性の問題があった。一方バイオマスのリサイクルに伴う化学変換反応で、例えば食品廃材から生産されるアミノ酸の有効利用が考えられる。この分野の研究は活発にされており、我々は中でも安価なL-リジンを超臨界水中で2-アミノカプロラクタムに変換する方法に興味を持った。2-アミノカプロラクタムは生理活性物質の中間体として重要な化合物であるため、安価なアミノ酸を高付加価値化合物へと変換することができると考えられる。しかし超臨界水を用いる方法はリサイクルの反応として使うためには収率の改善が必要である。このような背景のもと、我々は超臨界トルエンやイソプロピルアルコールを用いたポリアミド6のモノマーへ効率的変換反応や、超臨界メタノールを用いたε-カプロラクタムの変換の6-ヒドロキシカプロン酸メチルへの変換方法を見出している。これらの知見に基づき、ポリアミド66及びポリアミド12のケミカルリサイクルに関して超臨界メタノールを用いた研究を行った。そして、ポリマーをモノマーへ解重合するのではなく、1段で高付加価値化合物に変換可能なアップグレードケミカルリサイクルの方法を見出し、その反応機構を明らかにすることができた。またL-リジンから2-アミノカプロラクタムを合成する高効率な変換方法を開発することに成功した。本論文は5章からなり第一章では廃棄物やバイオマスのリサイクルの必要性を述べ、第二章ではポリアミド66の解重合、第三章ではポリアミド12を用いた反応機構の解明、第四章ではリジンのアミノカプロラクタムへの変換について述べる。第五章は実験の部である。

ポリアミド 66 の解重合反応を調べたところ、グリコール酸や乳酸のような α -ヒドロキシカルボン酸を添加して反応させるとアルコール生成物として 1,6-ヘキサンジオールを 52% の収率で与えることが分かった。添加カルボン酸として安息香酸、ピバル酸も有効であったが、1,6-ヘキサンジオールの収率は 30% であった。フマル酸や酒石酸などを用いた場合はポリアミド 66 の分解反応は進行するものの、1,6-ヘキサンジオールはほとんど生成しなかった。これらのことからグリコール酸のような α -ヒドロキシカルボン酸の添加が解重合に有効であることが分かった。

ポリアミド 12 を用いた解重合を同様の条件を用いて行い、この解重合反応系のメカニズムの解明を行った。ポリアミド 12 の解重合反応はポリアミド 66 同様にスムーズに進行し、グリコール酸及びメトキシ酢酸を反応に添加するとよい収率でヒドロキシドデカン酸メチルを与えた。また、そのときのヒドロキシドデカン酸メチルの収率は 71% であった。ピバル酸を用いた場合には、反応混合物中にヒドロキシドデカン酸メチルのピバル酸エステルが検出されたため、これが反応中間体であると考えられた。そこで合成したエステル体から反応を行ったところ、ポリアミド 12 を用いたときと同様の生成物が得られた。すなわちこの反応はエステルを経由して進行していることが強く示唆された。水酸基の酸素の出所を明らかにするために、 ^{18}O でラベル化された酢酸を添加して反応を行った。生成物のガスクロマトグラフ質量分析を行ったところ、 ^{18}O は末端水酸基に導入されていることがわかった。以上の結果から本反応は次のような反応機構で進行するものと考えられる。初めにポリアミド 12 がいったん対応するモノマーである 12-アミノドデカン酸に分解され、次いで超臨界メタノールによって末端アミノ基がメチル化される。これがカルボン酸と置換反応し、中間体であるカルボン酸エステルを形成した後に、11-ドデセン酸メチルと 12-ヒドロキシドデカン酸メチルが生成したと考えられる。

リジンのアミノカプロラクタムへの変換反応の研究では、種々の溶媒を用いた加熱条件で反応を行い 2-アミノカプロラクタムの収率を比較したところ、メタノール-水混合溶媒を 250°C で用いた反応が最も良い収率を与えることがわかった。また、本反応においてリジン及び 2-アミノカプロラクタムはいずれもラセミ化していることが明らかとなった。このラセミ化は反応溶媒や 2 位のアミノ基に存在する酸性のプロトンが 2-アミノカプロラクタムのケト-エノール互変異性を促進することに起因していることが明らかとなった。

本研究により見出された様々な反応はバイオマスや廃棄物を有用な化合物に変換するものであり、ケミカルリサイクルにおいてこれまでにはない新しい展開が期待できる。

【論文審査結果の要旨】

限りある資源を循環して利用し、持続ある発展を実現することは、21 世紀の科学技術に求められる重要なポイントである。このための技術を化学の視点で提供するのが Sustainable Chemistry であり近年勃興している化学分野である。申請者の博士論文はこの角度からプラスチックやバイオマスの再資源化に、有機化学の反応論と方法論を駆使した新しい概念を提供する興味深い論文である。

毎年膨大な量生産され、同時に消費されるプラスチック。あるいは生物界が膨大な量を生産し、その大半がそのまま手つかずの状態に残っているバイオマス。これらを有効な資源に変換することで再資源化し、化学原料として活用できれば理想的である。しかし現実には、これらは「廃棄物」であり、これまでは資源化にはほど遠い存在であった。一つの理由に経済的な問題がある。すなわちリサイクルプロセスにはコストがかかる。一方で廃棄物のリサイクルによって作られた製品の売価は必然的に低い。結果として、リサイクルに必要なコストを回収することができないために、いくら理想的とは認識されていてもプラスチックのリサイクルやバイオマスの再資源化は、ビジネスとしては成立しづらい。時々は何らかの試みがなされるものの、あくまでそれは「一時的」なもので、根本的な解決は遠く、事実上プラスチックリサイクル化学はこれまで手つかずのままであった。この論文では化学的な考察を深めることで、廃棄物から「価

値」産む「アップグレードリサイクル」について考察し、実施の可能性について言及した。この概念は近い将来起こると想定される、石油資源の逼迫する時代にはきっと重要な考え方になるにちがいない。

申請者はポリアミドの解重合を研究しているうちに、超臨界アルコール処理にグリコール酸などのやや酸として強いカルボン酸を共存させると、アミド結合の加溶媒分解で反応が止まらず、アミン部分の置換反応が効率的に進行してアルコールが選択的に得られることを見いだした。カルボン酸の非共存下でも反応は進行するものの、副生成物である脱アミンしたアルケンとアルコールの生成比が約 1:1 である問題があった。グリコール酸存在下での反応では、この生成比は劇的に改善され、アルコール:アルケン比は 6:1 程度まで向上し、アルコールをほぼ選択的に合成することを達成した。例えばナイロン 66 からの反応では、カルボン酸由来のアジピン酸メチルに加えてヘキサメチレンジアミン由来の 1,6-ヘキサジオールが選択的に 50%程度の収率で得られた。ナイロン 12 からの反応では、12 ヒドロキシドデカン酸メチルが選択的に 70%程度の収率で主生成物として得られてくる。これらのアルコール生成物は、化学的な利用価値も高いこともあって、新たな価値を生み出す生成物である。これは、ポリアミドの単なる解重合生成物であるモノマーアミンが、ポリマー原料として市場にはたくさんあるために、市場価値が低いことと対照的である。すなわち、この方法を駆使することで、ポリアミドの単なる解重合に加えて、同じ反応容器内で価値を生み出す反応が実施でき、まさに「無価値」の廃プラスチックから、「高価な価値を生む」アルコール誘導体を作り出す夢の反応が実施できることがわかった。これはまさに無から有を生み出すことができる化学の真骨頂である成果として高く評価できる。

申請者はこの反応についてメカニズムの考察もあわせて行っており、アミンからアルコールへの変換反応が、反応系に加えたカルボン酸によるエステル形成が介在していることが証明された。すなわち、想定されるエステル中間体を反応と同条件にさらすことでアルコールが選択的に得られることを示したのみならず、重酸素 (^{18}O) で置換した酢酸を用いてナイロン 12 の解重合反応を行うと、重酸素はアルコールユニットに選択的に導入され、アミンを置換したアルコール酸素の出所が、添加したカルボン酸であることを明らかにした。これらの結果から申請者はこの反応のメカニズムについての考察を行い、アミンのアルキル化とカルボン酸のプロトンが介在したアミンの (正確にはアンモニウム) の置換反応が起こってこの反応がスムーズに進行していることを明らかにしている。さらに反応系の実現の可能性を調べるためにフィジビリティースタディーも実施し、石油価格がある程度 (今の 2 倍程度) の高騰をもたらすだけでこの反応の実施可能性がある試算も行っている。これは、近い将来にそのような事態が起こったときに備えるための優れた成果といえる。

申請者は、次に天然バイオマスとしてアミノ酸に着目し、その化学資源化について超臨界アルコール技術の活用を検討した。アミノ酸であるリジンを含む含水メタノールで処理すると、収率よく分子内環化が進行し、2-アミノカプロラクタムが高収率で生成することを明らかにした。同じような条件で、他のアミンが容易にメタノールでメチル化されるのとは対照的に、2-アミノカプロラクタムの 2 位にアミノ基はまったくメチル化されることなく生成物を与える。これらの結果はこれまでの超臨界アルコールでアミンを処理したときの化学変化とは対照的であり、2-アミノカプロラクタムの化学的な価値に加えて極めて興味深い結果である、残念ながら、反応後に得られるラクタムは完全にラセミ化しており、光学活性なリジンから立体特異的なキラリティーの保持はできなかったが、これは反応系中からプロトン源を完全に除去することで防ぐことができ、ラセミ化は 2 位のアミノ基とカルボニル酸素にプロトンがキレーションすることで、エノール化が促進され、ラセミ化が進行するものと考えている。

公聴会では約 40 名の参加があった。発表に対して、その他のポリアミドに対しての応用性、添加剤の量とその効果、副生成物についての考察、反応制御における酸性度についての考察、反応機構に関する考察、実用化に向けての反応面での今後の課題、反応器の小型化と濃度や粘度の効果、無機触媒の添加に向けた展望、触媒濃度とその回収についての見通し、ラクタム環化反応についての展開、化学リサイクルに向けて社会情勢の見通し、についての質問があった。いずれの質問に対しても発表者よりの確かな回答がなされた。

以上より本研究は、独創性、信頼性、有効性、実用性ともに優れ、博士(生命科学)の論文に十分値するものと判断した。

論文内容および審査会、公聴会での質問への応答などから、最終試験は合格とした。

なお、主要な関係論文の発表状況は以下のとおりである(関連論文 計3編、参考論文 1編)

1. A. Kamimura, K. Ikeda, S. Suzuki, K. Kato, Y. Akinari, T. Sugimoto, K. Kashiwagi, K. Kaiso, **H. Matsumoto**, M. Yoshimoto, Efficient conversion of polyamides to omega-hydroxyalkanoic acids; a new method for chemical recycling of waste plastics, *ChemSusChem* **2014**, *7*, 2473 – 2477 (第三章)

2. **H. Matsumoto**, Y. Akinari, K. Kaiso, A. Kamimura, Efficient depolymerization and chemical conversion of polyamide 66; useful conversion to 1,6-hexanediol, *J. Mater. Cycles Waste Manag.* **2015**, *17*, web released: DOI: 10.1007/s10163-015-0425-4 (第二章)

3. **H. Matsumoto**, K. Kaiso, A. Kamimura, An Efficient Conversion of Lysine to 2-Aminocaprolactam, *Heterocycles* **2016**, *92*, 337-345. (第四章)

参考文献

1. A. Kamimura, K. Murata, Y. Tanaka, T. Okagawa, **H. Matsumoto**, K. Kaiso, M. Yoshimoto, A Rapid Conversion of Sorbitol to Isosorbide in Hydrophobic Ionic Liquids under Microwave Irradiation, *ChemSusChem* **2014**, *7*, 3257 – 3259