

# 主 論 文 要 旨

|  |       |   |     |       |
|--|-------|---|-----|-------|
| 報告番号   | ① 乙 第 | 号 | 氏 名 | 伴野 太祐 |
| 主 論 文 題 目：<br>カーボネート結合を有する新規グリーンサーファクタントの創成  |       |   |     |       |
| (内容の要旨)<br>界面活性剤は、洗剤などの家庭用品をはじめとして、化粧品、医薬品、農薬、塗料などの様々な分野で大量に使用されている。グリーンケミストリーの構築が求められるなか、次世代型界面活性剤には、再生可能資源を原料に用いた環境低負荷なプロセスによる合成が強く望まれている。また、使用量の削減につながる高機能性、優れた生分解性、さらに使用形態によってはケミカルリサイクル性が求められる。本論文では、カチオン界面活性剤および非イオン界面活性剤に生分解性およびケミカルリサイクル性を付与することを目的に、一般的な加水分解酵素により開裂されるカーボネート結合を分子内に導入した新規界面活性剤を分子設計し、そのグリーンプロセスによる合成および特性について記述した。<br>第1章では、グリーンサーファクタントの要件、再生可能資源を原料に用いた界面活性剤、生分解性を有する界面活性剤、高性能界面活性剤およびカーボネート結合を有する界面活性剤の合成法と特徴について概説し、本研究の目的と位置付けを示した。<br>第2章では、カーボネート結合を有する一鎖一親水基型カチオン界面活性剤の合成と性質について記した。ドデシル基を有するものは抗菌性および生分解性に優れ、さらに、ケミカルリサイクル性を有することが認められた。これらのことから、カチオン界面活性剤のカーボネート結合は、生分解性およびケミカルリサイクル性セグメントとして有効であることが認められた。<br>第3章では、カーボネート結合を有するジェミニ型カチオン界面活性剤の合成および特性について記した。それらは、相当する一鎖一親水基型カチオン界面活性剤よりも優れた界面活性を發揮した。リンカー部にカーボネート結合を有するジェミニ型カチオン界面活性剤は、疎水基基部にカーボネート結合を有するものよりも抗菌性および生分解性に優れた。このことから、抗菌性および生分解性は、リンカー部へのカーボネート結合の導入により向上することが認められた。また、カーボネート結合を有するジェミニ型カチオン界面活性剤はリパーゼを用いたケミカルリサイクルが可能であることが認められた。このような、生分解性とケミカルリサイクル性を併せ持つ新規なジェミニ型カチオン界面活性剤の創成に成功した。<br>第4章では、カチオン界面活性剤の立体化学が界面活性、抗菌性および生分解性に与える影響を明らかにするため、疎水基部に不斉中心を有するカーボネート型カチオン界面活性剤の分子設計を行った。リパーゼを利用したエナンチオ選択的な反応により、光学活性カーボネート型カチオン界面活性剤を合成した。このリパーゼのエナンチオ選択性は、分子ドッキングシミュレーション(MOE)の結果からも支持された。光学活性カーボネート型カチオン界面活性剤の立体化学により、界面活性および抗菌性に顕著な差異は認められなかったが、一方、生分解性は強く影響を受けた。<br>第5章では、ポリオキシエチレン鎖を親水基とするカーボネート型非イオン界面活性剤のグリーンプロセスによる合成について記した。それらは、優れた生分解性およびケミカルリサイクル性を有することが認められた。<br>第6章では、本研究を総括し、今後の展望を記した。 |       |   |     |       |

## SUMMARY OF Ph.D. DISSERTATION

|   |                               |                                       |
|---|-------------------------------|---------------------------------------|
| School<br>Fundamental Science and<br>Technology   | Student Identification Number | SURNAME, First name<br>BANNO, Taisuke |
| Title<br><br>Creation of Novel Green Surfactants Containing Carbonate Linkages  |                               |                                       |
| Abstract<br><p>Surfactants are widely used in large quantities in industrial fields that include fibers, pharmaceutical agents and foods, and also used as household detergents. As a next generation surfactant, the biodegradabilities, chemical recyclabilities and higher functionalities that lead to a reduction in their consumption are needed as well as developing an environmentally benign synthetic route using renewable starting materials in terms of green and sustainable chemistry.</p> <p>At first, novel biodegradable and chemically recyclable carbonate-type cationic surfactants were designed and synthesized by a green process. These cationics showed better surface activities in an aqueous solution when compared to the conventional cationics. Novel cationics containing both the carbonate linkage and <i>n</i>-dodecyl group showed strong antimicrobial activities and rapid biodegradabilities by activated sludge. Also, they showed a chemical recyclability using a lipase.</p> <p>Next, novel gemini-type cationics containing carbonate linkages as biodegradable and chemically recyclable segments were designed and synthesized by a green process. These gemini-type cationics showed higher surface activities when compared to the corresponding single-type cationics. Also, the gemini-type cationics containing the carbonate linkage in the linker moiety showed higher antimicrobial activities and biodegradabilities when compared to those containing carbonate linkages in the hydrophobic moiety. It was confirmed that the antimicrobial activities and biodegradabilities were improved by the introduction of the carbonate linkage into the linker moiety. Also, the gemini-type cationics containing carbonate linkages showed a chemical recyclability using a lipase.</p> <p>Novel optically active carbonate-type cationics were designed and synthesized by a green process. They were prepared by the enantioselective reaction using a lipase. Optically active carbonate-type cationics exhibited similar surfactant properties as the corresponding racemic cationics. Although no significant differences in the antimicrobial activities were observed due to the stereochemistry of the cationics, the biodegradability was strongly influenced by the stereochemistry. Some optically active cationics were rapidly biodegraded by activated sludge.</p> <p>Finally, biodegradable and chemically recyclable carbonate-type nonionics containing polyoxyethylene chain were designed and synthesized by a green process.</p> |                               |                                       |