

学位論文題名

Precise Synthesis of End-Functionalized Polymers via Organic Superbase-Catalyzed Ring-Opening Polymerization

(有機超強塩基触媒を利用した末端官能基化ポリマーの精密合成に関する研究)

学位論文内容の要旨

近年、希少金属の価格高騰や安定供給の困難さを背景として、有機分子を触媒として用いる有機分子触媒系が注目されている。有機分子触媒系は、金属元素に由来する危険性や毒性が無く、また、金属を含まない目的物が得られることから、低環境負荷かつクリーンな触媒として期待されている。高分子化学の分野においても、近年、有機分子触媒を用いた各種ラクトン類やアクリル系モノマーの精密重合については報告されている。有機分子触媒重合のさらなる発展のためには、重合反応に適した有機分子触媒系の開発、有機分子触媒を用いた重合に適用できるモノマーの探索、さらに特殊構造を有するポリマーの精密合成への展開などが必要である。そこで、本論文では有機分子触媒の一種である有機超強塩基触媒を用いた脂肪族および芳香族エポキシドの精密重合系の構築、ならびに末端官能基化ポリエーテル類の精密合成系の達成を目的とした。具体的には、種々の有機超強塩基類の触媒活性検討と重合条件の最適化に基づく精密重合系の達成、および各種官能基を有するアルコールを開始剤に用いることで、任意の官能基を開始末端に有するポリエーテルの精密合成を試みた。また、本論文では有機超強塩基触媒により合成した末端官能基化ポリマーの応用として、「クリック環化」法を適用することで均一なサイズを持つ環状ポリマーの精密合成も目的とした。

本論文は 5 章から構成されている。

第 1 章は序論であり、本研究の背景および目的について述べた。

第 2 章では、有機超強塩基類を用いた脂肪族エポキシドの新規アニオン開環重合系の開発を行った。種々の有機超強塩基類のうち、フォスファゼン塩基の一種である *t*-Bu-P₄ のみが 1,2-ブチレンオキシド (BO) に対して重合活性を有することを明らかにした。生成ポリマーの各種測定 (SEC、¹H および ¹³C NMR、MALDI-TOF MS)、重合反応の動力学的解析、およびポスト重合の結果より、*t*-Bu-P₄ を触媒とした BO の重合ではアルコールが開始剤として働き、重合がリビング的に進行することを見出した。続いて、*t*-Bu-P₄/アルコール系の汎用性を検討するため、脂肪族エポキシドとしてプロピレンオキシド (PO)、エトキシエチルグリシジルエーテル (EEGE)、ベンジルグリシジルエーテル (BnGE)、および *tert*-ブチルグリシジルエーテル (tBuGE) の重合を試みた。その結果、生成ポリマーの ¹H NMR スペクトルから連鎖移動反応が確認され、*t*-Bu-P₄/アルコール系は PO および EEGE の重合制御には適さないことが分かった。一方、BnGE と tBuGE の重合は BO の重合と同様にリビング重合系となり、さらに、開始剤に重合性官能基や反応性官能基を有するアルコールを用いることで、種々の末端官能基化ポリエーテル類が合成できた。この様に、有機超強塩基である *t*-Bu-P₄ はアルコールを開始剤に用いることにより、脂肪族エポキシドのリビング重合に有効であった。

第 3 章では、第 2 章で脂肪族エポキシドの重合制御に有効な *t*-Bu-P₄/アルコール系を用

い、芳香族エポキシドであるスチレンオキシド (SO) の新規アニオン開環重合系の開発を行った。SO はこれまでに高重合度のポリスチレンオキシド (PSO) を生成する重合法や精密な重合法について全く知られていない。*t*-Bu-P₄/アルコール系を用いた SO の重合は室温下、リビング的に進行し、分子量分散度の狭い、任意の分子量を持つポリスチレンオキシド (PSO) の合成に成功した。PSO の主鎖構造を ¹³C NMR 測定により解析した結果、ポリマー主鎖にはエポキシ環の β 位での開環 (93-94 %) とともに一部 α 位での開環 (6-7 %) に由来する結合が含まれていることが明らかとなり、一般的なエポキシモノマーのアニオン重合における位置選択性 (β 位での開環、100 %) とは異なる結果が得られた。そこで、開始および成長反応に相当するモデル反応を検討したところ、開始剤と SO との反応 (開始反応) では β 位での開環が 91 %、生長末端モデル化合物と SO との反応 (生長反応) においても β 位での開環は 93-96 % であった。このようなモデル反応と重合反応における位置選択性の一致は、プロトン化した *t*-Bu-P₄ の特性に由来する。さらに、開始剤に重合性官能基や反応性官能基を有するアルコールを利用することで、末端官能基を有する PSO を精密合成できることも明らかになった。また、これまで未知であった PSO の熱物性は、PSO の熱物性は、5 % 重量減少温度 ($T_{d,5\%}$) が 310 °C、ガラス転移点 (T_g) が 34.4 °C であることを明らかにした。

第 4 章では、第 2 章で合成した開始末端に官能基を有するポリエーテルを利用して、環状ポリマーの精密合成を試みた。第 2 章において合成した開始末端にアジド基を有する PBO (N₃-PBO-OH) の停止末端にエチニル基を導入することで、両末端を官能基化した PBO (N₃-PBO-C≡CH) を合成した。続いて、環状 PBO (cyclic-PBO) の合成は Cu(I)Br/bpy 触媒を用い、N₃-PBO-C≡CH 溶液を触媒溶液へと滴下する高希釈法により行った。生成物の SEC 測定の結果より、N₃-PBO-C≡CH のシャープな単峰性ピークは、反応後に大きく低分子量領域へとシフトした。この結果はポリマーの分解によるものではなく、環状構造の形成に伴う排除体積の減少に起因していた。また、MALDI-TOF MS 測定の結果、ポリマーの分解は起こらず、反応前後でのピーク位置は変化しなかったことから、N₃-PBO-C≡CH の「クリック環化」が定量的に進行したことが明らかとなった。同様の手法を用いて、側鎖構造の異なる PBnGE、より化学的に切断されやすいポリエステルの一種であるポリ (δ -バレロラクトン) (PVL) の環化を試みた。その結果、cyclic-PBO 合成時と同様に、収率良く環化ポリマーが得られた。以上の結果から、有機分子触媒による開環重合と「クリック環化」法の組み合わせが、一般的に合成が困難である環状ポリマーの合成に有効であることを明らかにした。

第 5 章は総括であり、有機超強塩基触媒を用いた脂肪族および芳香族エポキシドの精密重合と末端官能基化ポリエーテルの精密合成、ならびに末端官能基化ポリマーを利用した環状ポリマーの精密合成についてまとめた。

学位論文審査の要旨

主査	教授	覚知豊次
副査	教授	田口精一
副査	教授	大利徹
副査	准教授	佐藤敏文
副査	教授	平尾明(東京工業大学 大学院理工学研究科)

学位論文題名

Precise Synthesis of End-Functionalized Polymers via Organic Superbase-Catalyzed Ring-Opening Polymerization

(有機超強塩基触媒を利用した末端官能基化ポリマーの精密合成に関する研究)

近年、希少金属の価格高騰や安定供給の困難さを背景として、有機分子を触媒として用いる有機分子触媒が注目されている。有機分子触媒は、金属元素に由来する危険性や毒性が無く、また、金属を含まない目的物が得られることから、低環境負荷かつクリーンな触媒系として期待されている。高分子化学の分野においても、近年、有機分子触媒を用いた各種ラクトン類やアクリル系モノマーの精密重合について報告されている。有機分子触媒を用いた重合のさらなる発展のためには、重合反応に適した有機分子触媒系の開発、有機分子触媒を用いた重合に適用できるモノマーの探索、さらに、特殊構造を有するポリマーの精密合成への展開などが必要である。このような背景から、著者は有機分子触媒の一種である有機超強塩基触媒を用いた脂肪族および芳香族エポキシドの精密重合系の構築、さらに、末端官能基化ポリエーテル類の精密合成に関する研究を行った。具体的には、本研究の目的は種々の有機超強塩基類の重合触媒としての活性の検討、重合条件の最適化に基づく精密重合系の構築、および、各種官能基を有するアルコールを開始剤に用い、任意の官能基を開始末端に有するポリエーテルの精密な合成である。さらに、有機超強塩基触媒を用いた重合により合成した末端官能基化ポリマーの応用として、「クリック環化」法を適用することで均一なサイズを持つ環状ポリマーを精密合成することも本研究の目的である。

本論文の概要および成果について、以下に要約される。

著者は有機超強塩基類を用いた脂肪族エポキシドの新規なアニオン開環重合系を開発し、フォスファゼン塩基の一種である *t*-Bu-P₄ が 1,2-ブチレンオキシド (BO) に対して重合活性を有することを明らかにした。生成ポリマーの構造分析および重合反応の解析から、*t*-Bu-P₄ を触媒とした BO の重合ではアルコールが開始剤として働き、重合がリビング的に進行することを見出した。また、*t*-Bu-P₄/アルコール系を脂肪族エポキシドである、ベンジルグリシジルエーテル (BnGE) およ

び *tert*-ブチルグリシジルエーテル (tBuGE) の重合に適用したところ、BO の重合と同様にリビング重合系となることも明らかにした。さらに、開始剤に重合性や反応性官能基を有するアルコールを用いることで、種々の末端官能基化ポリエーテル類の合成にも成功した。これら一連の検討において、有機超強塩基である *t*-Bu-P₄ はアルコールを開始剤に用いることにより、脂肪族エポキシドのリビング重合に有効である点を見出したことは本研究の重要な成果である。

続いて、筆者は脂肪族エポキシドの重合制御に有効な *t*-Bu-P₄/アルコール系を用い、芳香族エポキシドであるスチレンオキシド (SO) の新規アニオン開環重合系の開発を行った。SO の重合はリビング的に進行し、分子量分散度の狭い、任意の分子量を持つポリスチレンオキシド (PSO) の合成に成功した。PSO の主鎖構造を ¹³C NMR 測定により解析した結果、ポリマー主鎖にはエポキシ環の β 位での開環 (93-94 %) とともに一部 α 位での開環 (6-7 %) に由来する結合が含まれていることを明らかにし、一般的な脂肪族エポキシモノマーのアニオン重合における位置選択性 (β 位での開環、100 %) とは異なる結果を見出した。さらに、開始剤に重合性や反応性官能基を有するアルコールを利用することで、開始末端に官能基を有する PSO が精密に合成できることも明らかにした。本研究の重要な成果は、これまで精密な重合や高分子量体の合成が不可能であった PSO の精密な合成法を確立したことである。

また、筆者は末端官能基化ポリエーテルを利用し、環状ポリマーの精密合成法を新たに開発した。末端にアジド基とエチニル基を有する PBO を高希釈条件下、Cu(I)Br/bpy 触媒を用いて反応を行い、環状 PBO の合成を行った。生成物の構造解析より、ポリマー主鎖の分解やポリマー鎖間での縮合が起こらず、選択的に環状生成物が合成できることを明らかとした。同様に、側鎖構造の異なる PBnGE とより化学的に切断されやすいポリエステル的一种であるポリ (δ -バレロラクトン) の環化についても試み、収率良く環化ポリマーを得ることに成功した。この様に、有機分子触媒による開環重合と「クリック環化」法の組み合わせが、一般的に合成が困難である環状ポリマーの合成に有効であることを明らかにしたことは本研究の重要な成果である。

これを要するに、著者は有機超強塩基触媒を用いた脂肪族・芳香族エポキシドの新規な制御重合系の構築、末端官能基化ポリマーの精密な合成法の確立、および、それらの応用例を示した。このような成果は、新規な重合法を見出した学術的な価値のみならず、新たな高分子材料の合成法や希少金属を使用しない次世代型合成法の開発に貢献するところ大なるものがある。よって、著者は北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格あるものと認める。