HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Acidic Organocatalysts toward Ring-Opening Polymerization Leading to Well-Defined Polyesters [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	牧口, 孝祐
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第11480号
Issue Date	2014-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/55408
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Kousuke_Makiguchi_abstract.pdf, 論文内容の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称　　博士（工学）　　氏名　牧口　孝祐

学位論文題目

Acidic Organocatalysts toward Ring-Opening Polymerization Leading to Well-Defined Polyesters

（酸性有機分子触媒を用いた開環重合によるポリエステルの精密合成に関する研究）

近年、金属元素を含まず、炭素・水素・酸素・窒素・硫黄などの元素から成る有機分子触媒が従来の金属触媒や生体触媒に次ぐ、第三の触媒として、特に、持続可能な「モノづくり」を実現するための重要な触媒系として大きな注目を集めている。高分子化学において、ラクチドの開環重合に有機分子触媒として 4-ジメチルアミノピリジン(DMAP)を用いたポリラクチドの合成が報告された後、多くの求核性や塩基性の有機分子触媒が開発され、ラクチドや環状カーボネートの開環重合に用いられている。これらモノマーは再生可能であり、得られるポリマーは生分解性や生体適合性を示すため、持続可能な材料としても注目を集めている。しかし、酸性の有機分子触媒を用いた重合例は極めて少ない。そこで、本研究は有機分子触媒の適用範囲を拡大するために、有機ブレステッド酸、特に、安価で取り扱いの容易なリン酸ジフェニルを用いたラクチド、ラクトン、環状カーボネートの開環重合の確立、リン酸ジフェニルの触媒作用機構の解明、および末端官能基化した脂肪族ポリエステルやブロックコポリマーの精密な合成を目的とした。さらに、共触媒の添加や置換基の導入によって適用可能なモノマーの範囲拡大を図り、不斉源を導入したキラル触媒を用いることで不斉選択重合を試みた。

本論文は 7 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、触媒として超強酸の一種であるペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メタンならびにトリフリルイミド($HNTf_2$)を選択し、ε-カプロラクトン(ε-CL)およびδ-バレロラクトン(δ-VL)の開環重合により、ポリカプロラクトン(PCL)ならびにポリバレロラクトン(PVL)の合成を行った。いずれの重合も従来の酸触媒と比較し 10 ~ 100 分の 1 程度の触媒量で進行した。また、より高い酸性度を有する $HNTf_2$ を使用した場合、従来の酸触媒では困難であったポリラクチド(PLA)やポリブチロラクトン(PBL)の合成も可能であった。さらに NMR 測定の結果、モノマーのカルボニル基に由来したシグナルが触媒の添加前後で低磁場シフトしたことから、重合はモノマー活性化機構で進行することを確認した。以上の結果より、有機分子触媒の酸性度が高くなるにつれより多くのモノマーを活性化し、重合可能であることが明らかとなった。

第 3 章では、リン酸ジフェニル(DPP)を触媒に用いたε-CL、δ-VL ならびにトリメチレンカーボネート(TMC)の開環重合により、PCL、PVL ならびにポリトリメチレンカーボネート

(PTMC)の合成を行った。いずれの重合も温和な条件下で進行し、従来の酸触媒では得られなかった数平均分子量が 20,000~30,000 程度の PCL ならびに PVL を得ることに成功した。また本重合系は TMC の重合にも適用でき、脱炭酸反応を生じることなく重合が進行し、構造の制御された PTMC が得られた。すべての重合において、重合の動力学的解析ならびにポスト重合を行い、重合がリビング的に進行していることを確認した。続いて NMR 測定の結果から、DPP の一分子中に存在するブレンステッド酸／塩基部位は、モノマーならびに生長末端の同時活性化を引き起こしていることが明らかとなった。さらに、機能性の官能基を有する開始剤ならびにモノマーを用いた重合が可能であることを見出し、本系の拡張性を明らかとした。

第 4 章では、DPP の共触媒として DMAP を用いることで、酸触媒では困難とされた PLA の精密合成を行った。LA の重合はリビング的に進行し、最大で 20,000 程度の数平均分子量を有する PLA が得られた。NMR 測定の結果から、DPP 単独ではモノマー活性化能を示さないことが確認されたが、DMAP の共触媒効果によってリン酸のブレンステッド酸／塩基活性化効果を増強させ、モノマーと生長末端の同時活性化が可能となったことで重合は進行したことが判明した。また、開始剤の構造を工夫することによってポリマー末端への官能基の導入も可能であった。さらに DPP を用いた合成法と DPP/DMAP を用いた合成法とを組み合わせることで、PLA をセグメントとして有するジブロックコポリマーの合成に成功した。以上より、DPP を基軸とした汎用性の高いポリマー合成法を確立した。

第 5 章では、DPP に置換基としてニトロ基を導入したビス(4-ニトロフェニル)リン酸(BNPP)を触媒として用い、β-ブチロラクトン(β-BL)の開環重合によって PBL の合成を行った。ニトロ基の効果によって酸性度は DPP の 3.72 から 1.78 へと増大し、β-BL の重合を進行させることが可能となった。数平均分子量は最大で 10,000 程度の PBL が得られ、マトリックス支援脱離レーザーイオン化質量分析によって、得られたポリマーは末端に開始剤由来の官能基を有する PBL であることが判明した。また DPP を触媒として用いた場合と同様に、重合は BNPP のリン酸部位によるモノマーと生長末端の同時活性化を経て進行していることが明らかとなった。さらに、本重合系はε-CL、TMC、ならびに LA の重合に対しても有効であり、酸性度の増大と同時活性化の寄与によってさまざまなモノマーを重合可能となった。

第 6 章では、不斉を有するビナフチル骨格を置換基として導入したキラルなリン酸触媒を用い、ラセミ体の LA のエナンチオマー選択重合を行った。キラル触媒の効果によって生じた D 体と L 体の反応速度差を利用することで、イソタクチック性の高い PLA の合成に成功した。このときビナフチル骨格上に官能基を導入することでエンナンチオマー選択性が変化した。かさ高い置換基よりも電子求引性の置換基を導入した方がエナンチオマー選択性は向上し、ペンタフルオロフェニル基を導入した際に、D 体と L 体の反応速度差が最大となった(k_D/k_L = 28.3)。また得られたポリマーのタクティシティーを解析したところ、イソタクチック連鎖の確率は最大で 0.93 となり、D 体のモノマーが優先的に重合してポリマーが生成したことが明らかとなった。以上より、有機分子触媒に不斉源ならびに置換基を導入することによってエナンチオマー選択重合は進行することを確認した。

第 7 章は本論文の総括であり、有機ブレンステッド酸触媒を用いたポリエステルの精密合成ならびに共触媒や置換基効果についての検討結果をまとめた。