



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_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 牧口 孝祐

主 査 教 授 佐藤 敏文
審査担当者 副 査 教 授 覚知 豊次
副 査 教 授 佐田 和己
副 査 教 授 田口 精一

学 位 論 文 題 名

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、有機分子触媒である 4-ジメチルアミノピリジン(DMAP)がラクチド(LA)の開環重合に適用可能であることが報告された後、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。このような背景から、著者は有機分子触媒の適用範囲を拡大するために、有機プレステッド酸、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 LA、ラクトン、環状カーボネートの開環重合系の確立、触媒作用機構の解明、およびブロックコポリマーの精密な合成に関する研究を行った。さらに、共触媒の添加や置換基の導入による適用可能なモノマーの範囲拡大と、不斉源を導入したキラル触媒を用いた不斉選択重合の評価も行った。

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(トリフルイル)メタンならびにトリフルイルイミド(HNTf₂)を用いた ϵ -カプロラクトン(ϵ -CL)および δ -バレロラクトン(δ -VL)の開環重合系を開発した。また、より高い酸性度を有する HNTf₂ を使用した場合、ポリラクチド(PLA)やポリブチロラクトン(PBL)を合成可能であることも見出した。さらに NMR 測定により、重合はモノマー活性化機構で進行することを明らかとした。これら一連の検討において、酸性度の高い触媒がポリエステルの合成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、著者はリン酸ジフェニル(DPP)を触媒に用い、 ϵ -CL、 δ -VL ならびにトリメチレンカーボネート(TMC)の開環重合系の開発を行った。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 程度のポリカプロラクトン(PCL)ならびにポリバレロラクトン(PVL)が得られた。また本重合系は TMC の重合にも適用でき、構造の制御されたポリトリメチレンカーボネートが得られることを見出した。続いて NMR 測定の結果から、DPP の一分子中に存在

するプレンステッド酸／塩基部位が、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を明らかにした。本研究の重要な成果は、これまで酸性有機分子触媒では困難であった高分子量体ポリエステルの合成やポリカーボネートの精密合成法を確立し、その重合機構を明らかにしたことである。

次に、著者は DPP の共触媒として DMAP を用いることで、PLA の精密合成法を新たに開発した。こ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。また、DMAP の共触媒効果によりリン酸のプレンステッド酸／塩基活性化効果が増強されることを見出した。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が可能であった。この様に、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点が本研究の重要な成果である。

続いて、著者は 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)を触媒として使い、 β -ブチロラクトン(β -BL)の開環重合系を新たに開発した。ニトロ基の効果によって酸性度は増大し、 β -BL の重合制御が可能であった。また、重合は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を明らかとした。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がさまざまなモノマー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。

さらに、著者はビナフチル基を置換基として導入したキラルなリン酸触媒を使い、ラセミ体の LA のエナンチオマー選択重合法を開発した。ビナフチル基上に電子求引性の官能基を導入することで選択性が向上することを見出し、触媒由来の不斉環境によって生じた 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 を合成できた。本研究の重要な成果は、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的な重合方法を確立したことである。

これを要するに、著者は酸性有機分子触媒を用いた脂肪族ポリエステルの新規な合成方法を確立し、助触媒や置換基効果によって重合系を拡大した。本研究の成果は新規な精密重合の方法論を見出した学術的な価値のみならず、グリーンケミストリーに適合した次世代型高分子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。