



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Monomer Sequence Controllable Ring-opening Polymerization for Precise Synthesis of Polyester-based Copolymers [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	高, 添樂
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(総合化学)
Dissertation Number	甲第16048号
Issue Date	2024-06-28
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/92814
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	GAO_TIANLE_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（総合化学） 氏名 高 添樂

審査担当者	主査	教授	松本 謙一郎
	副査	准教授	磯野 拓也
	副査	教授	佐藤 敏文
	副査	教授	佐田 和己
	副査	准教授	山本 拓矢
	副査	教授	伊藤 肇
	副査	教授	長谷川 靖哉

学 位 論 文 題 名

Monomer Sequence Controllable Ring-opening Polymerization for Precise Synthesis of Polyester-based Copolymers
(ポリエステル系コポリマーの精密合成を指向した配列制御型開環重合に関する研究)

合成高分子は産業のあらゆる分野で重要な役割を果たしてきたが、それらの焼却処分に起因する大気汚染や海洋への流出による海洋プラスチック汚染、マイクロプラスチックの拡散など、深刻な環境問題を引き起こしている。そのため、現在広く使用されている非分解性の石油由来高分子をリサイクル可能な代替品へ移行していくことが強く求められる。ポリエステルはエステル結合の加水分解によるケミカルリサイクルが可能で、合成時に再生可能資源由来モノマーを利用できるなど、持続可能な高分子材料として特に注目されている。また、優れた機械的特性と生体適合性を持つため、ポリエステルは容器包装や医療用途などで広く使用されている。しかし、非分解性の石油系高分子を新規なポリエステル系材料へ置き換えていくためには工業化に適した合成法の開発が必要となる。さらに、ポリエステル材料の機能と性能を向上させることは、様々な応用に展開するために不可欠である。このような背景から、本論文は多様な構造を持つポリエステルを簡便に合成するための開環交互共重合 (ROAC) 系の開発を目的としている。

本学位論文の概要および主要な成果は以下に要約される。

筆者ははじめに、アルカリ金属カルボン酸塩 (AMC) を触媒とした ROAC による多様なポリエステル合成を検証した。まず、エチルグリシジルエーテルと様々な環状酸無水物の ROAC を行い、構造制御された望みのポリエステルを与えることを確認した。その後、エポキシドだけでなく、オキセタンと環状酸無水物の ROAC にも適用できることを見出し、ROAC で合成可能なポリエステル構造の範囲を拡大することに成功した。さらに、AMC がエポキシド単独の開環重合 (ROP) に応用できることも同時に示し、これに基づいて、筆者はポリエーテル-*b*-ポリエステルをワンポットで合成できる手法を考案した。

次に筆者は、上記成果を基礎とし、AMC が 2 種類の触媒サイクルを接続するセルフスイッチ重合の触媒として有用であることを実証し、ポリエステル系ブロック共重合体を一段階で合成する手法を確立した。まず、2 種類の環状酸無水物存在下でエポキシドとの ROAC を行い、異なる構造を持つ環状酸無水物の反応性の傾向を系統的に調査した。その結果から、テーパー領域鎖長を制御したポリエステル系ブロック共重合体を精密合成できることを確認した。また、2 つの環状酸無水物存在下におけるオキセタンの ROAC でも同様の反応性の傾向を確認し、これにより合成可能なポリエステル構造の範囲を拡張することに成功した。さらに、エポキシド $\gg$ オキセタンの反応性に着目し、1 種類の環状酸無水物、エポキシドおよびオキセタンのモノマー混合物から ROAC を行い、最初にエポキシドと環状酸無水物と共重合が進行し、続いてオキセタン/環状酸無水物の共重合が進行することでブロック共重合体を与えることを見出した。また、2 種類の環状酸無水物、エポキシドおよびオキセタンのモノ

ノマー混合物から ROAC を行うことで、2つのブロックの構成要素が完全に異なるポリエステル系ブロック共重合体の1段階合成を成し遂げた。

さらに筆者は、ホスファゼン塩基触媒を用いてアジリジンモノマーを利用したセルフスイッチ重合を開拓し、様々なポリ(アミドエステル)含有ブロック共重合体の合成法を確立した。まず、2つの環状酸無水物存在下でアジリジンとの ROAC を行い、先述のエポキシドとの共重合系と同様な環状酸無水物の反応性の傾向を確認し、セルフスイッチ重合の可能性を示した。また、1段階でブロック共重合体を合成するために、アジリジン/環状無水物の ROAC と環状カーボネートの開環重合を同じ触媒系で接続し、ポリ(アミドエステル)-*b*-ポリカーボネートを得た。さらに、アジリジン/環状酸無水物の ROAC とエポキシド/環状酸無水物の ROAC を接続することでポリ(アミドエステル)-*b*-ポリエステルの1段階合成を達成した。過去に報告されたセルフスイッチ重合によるポリエステル系ブロック共重合体合成においては、2つのブロック間に共通のモノマーが組み込まれるため化学的性質または極性の違いが不十分で、材料物性発現に重要な相分離構造を誘発できない場合がほとんどであった。これに対し、本セルフスイッチ重合で得られたブロック共重合体はマイクロ相分離することが示差走査熱量分析と小角 X 線散乱から確認された。

最後に筆者は、同じモノマー混合物から様々なモノマー配列を持つポリ(アミドエステル-エステル)含有共重合体を合成できる二元有機触媒系を確立した。トリエチルボラン (TEB)/*t*-Bu-P₁ 共触媒の比を調節しながら、シクロヘキセンオキシド (CHO) /フタル酸無水物 (PA) および *N*-トシルアジリジン (TAz) /PA の ROAC を系統的に検討したところ、TEB の量によってこれら2つの ROAC の重合活性が逆転する興味深い現象を見出した。この観察に基づき、TEB/*t*-Bu-P₁ 共触媒による三元共重合系を着想した。すなわち、共触媒の比率を変化させることで、モノマー配列をランダムからブロック状まで制御したポリ (TAz-*alt*-PA)-*co*-ポリ (CHO-*alt*-PA) 共重合体の合成に成功した。

これを要するに、筆者は高付加価値のポリエステルを開発するための多目的な合成プラットフォームを確立した。AMC 触媒による ROAC は多様な主鎖構造をもったポリエステルの簡便合成の可能を示し、また、本触媒系によるセルフスイッチ重合はポリエステル系ブロック共重合体の1段階合成を実現した。さらに、共触媒系の設計によってモノマー配列を自在に制御したポリエステル系共重合体の合成を達成した。本学位論文の成果は持続可能な高分子材料システムとして期待されるポリエステル材料の開発に大きく貢献するものである。よって、筆者は北海道大学博士(総合化学)の学位を授与される資格があるものと認める。