

論文内容要旨 (和文)

平成24年度入学 大学院博士後期課程

有機材料工学専攻 機能高分子分野

氏 名 手塚 邦夫



論 文 題 目 環状モノマーの開環重合性に及ぼす立体構造の影響の検討

開環重合は、主鎖にヘテロ原子を含むポリマーを連鎖重合的に合成する手法であり、工業的にも6-ナイロンやポリ乳酸などの製造に利用されている。しかし、環状モノマーの開環重合性は環ひずみによって規定されるため、一般に環状モノマーの開環重合性はモノマーの環員数に大きく依存する。例えば、6員環、7員環および8員環カーボネートは環ひずみが大きく開環重合性に優れ、開環重合によってポリカーボネートを与えるのに対し、5員環カーボネートは開環重合性に乏しく、脱炭酸を併発しながら開環重合が進行することが知られている。また、4員環、6員環および7員環ラク톤は開環重合性に優れているのに対し、5員環ラク톤は開環重合性に乏しく、温和な条件では開環重合が進行しないことが知られている。一方、所属研究室では、メチル α -D-グルコピラノシドより誘導した5員環カーボネートである MBCG が、5員環カーボネートとしては異常に開環重合性が高く、脱炭酸を併発せずにポリカーボネートを与えることを報告した。また、シクロヘキサン環にトランス型に結合した5員環ラク톤が温和な条件で開環重合が進行することを報告した。このように、環状モノマーの開環重合性にはその環員数だけでなく立体構造が大きく影響していることが示唆されている。そこで、本研究では、より多様な環状化合物を開環重合に利用可能にするため、環状モノマーの立体構造と開環重合性の関係を解明することを目的とした。

本論文は5章から構成されている。

第1章は緒言とし、研究の背景および目的について述べた。

第2章では、5員環カーボネートに重合性をもたらす立体因子を明らかにするため、MBCG のジアステレオマーであり、MBCG の2位のみを反転した MBCM および、4位のみを反転した MBCGa を合成し、アニオン開環重合を行った。その結果、MBCGa は開環重合が進行し、エーテルユニットを含まないポリカーボネートを与えたが、MBCM の開環重合は進行しなかった。モデル反応として、MBCX (X=G, Ga, M) に対応する2-ヒドロキシ-3-カーボネート (X-3C) の閉環反応を行ったところ、M-3C は閉環反応が進行して MBCM が生成したが、G-3C および Ga-3C はエトキシカルボニル基の転移はおこったものの閉環反応は進行しなかった。このことから、MBCM のカーボネート環は安定で反応性に乏しく、MBCG および MBCGa のカーボネート環は不安定で反応性に優れていることが示唆された。また、MBCX の単結晶 X 線構造解析を行ったところ、MBCG と MBCGa は MBCM と比べて2位および3位の炭素の結合角ひずみが大きいことが分かった。この結果から、ピラノース環にトランス型に結合することにより5員環カーボネートの開環重合性が向上することが示唆された。

第3章では、環構造にトランス型に結合することで5員環カーボネートの開環重合性が向上することを確認するために、MBCG および MBCGa のモデル化合物であり、シクロヘキサン環にトランス型に結合した5員環カーボネートである T6C と、MBCM のモデル化合物であり、シクロ

ヘキサン環にシス型に結合した5員環カーボネートであるC6Cとのアニオン開環重合を行った。T6Cは開環重合が進行し、エーテルユニットを含まないポリカーボネートを与えたが、C6Cの開環重合は進行しなかった。T6Cのアニオン重合の熱力学パラメータを算出したところ、 $\Delta H_p^\circ = -23 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $\Delta S_p^\circ = -63 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ という値が得られた。一般的な5員環カーボネートと異なり ΔH_p° が負の値を示したことから、T6Cのカーボネート環は大きなひずみを有していることが示唆された。以上の結果から、中員環にトランス型に結合した5員環カーボネートは環ひずみが増大することが示唆された。

第4章では、環状カーボネート以外の系でも中員環にトランス型に結合することにより開環重合性が向上するのか確認するため、5員環カーボネートにトランス型に結合した6員環ジスルフィドであるT6CSのラジカル開環重合について検討を行った。T6CSは開始剤非存在下で、融点以上の180°Cでは速やかに重合が進行し、融点よりやや低温の140°Cでは固相重合する可能性が示唆された。また、開始剤非存在下で溶液重合を行ったところ、T6CSは1,2-ジチアンが重合しない1 mol l⁻¹でもラジカル重合が進行することが示唆された。T6CSは一般的に開環しにくい4,5-二置換1,2-ジチアンであるにもかかわらず、無置換1,2-ジチアンよりも良好な開環重合性を示した。このことから、T6CSの6員環ジスルフィドはゴーシュ相互作用に打ち勝ち、かつ開環重合性を向上させるだけの環ひずみを有することが示唆された。

第5章では、本論文を総括するとともに今後の展望について述べた。

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成 27 年 2 月 17 日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 羽場 修



副査 川口 正剛



副査 前山 勝也



副査 片桐 洋史



副査 印

学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

論文申請者	有機材料工学専攻 機能高分子分野 氏名 手塚 邦夫		
論文題目	環状モノマーの開環重合性に及ぼす立体構造の影響の検討		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	平成 27 年 1 月 27 日～ 平成 27 年 2 月 10 日
論文公聴会	平成 27 年 2 月 10 日	場 所	工学部百周年記念会館セミナールーム
最終試験結果	合格	最終試験年月日	平成 27 年 2 月 10 日

学位論文の審査結果の要旨 (1,000 字程度)

開環重合は、環状モノマーの開環によって起こる重合で、主鎖にヘテロ原子を含むポリマーを連鎖重合的に合成できるという特徴を有しており、工業的にも 6-ナイロンやポリ乳酸などの製造に用いられている。しかし、開環重合は重合と解重合が同時に併発する可逆反応であり、高分子量のポリマーを得るためにはモノマーに大きな環ひずみが必要である。環状化合物の環ひずみはその環員数に大きく依存する。例えば、ラクトン類は開環重合によってポリエステルを与えるが、環ひずみの小さい 5 員環ラクトンは温和な条件では重合が進行しないことが知られている。また、環状カーボネートは開環重合によって脂肪族ポリカーボネートを与えるが、環ひずみの小さい 5 員環カーボネートは開環重合性に乏しく、重合条件によって全く重合しないか、脱炭酸を併発しながら重合してエーテルユニットを含んだポリマーを与える。一方所属研究室では、シクロヘキサン環にトランス型に結合した 5 員環ラクトンである T6L が温和な条件で重合が進行し、ポリエステルを与えることを報告している。また、メチル α -D-グルコピラノシドより誘導した 5 員環カーボネートである MBCG が、脱炭酸を併発せずにポリカーボネートを与えることを報告している。このように、一般的に開環重合に不適な環状モノマーもその立体構造によっては重合性をもつことが示唆されている。そこで本研究では環状モノマーの立体構造と開環重合性の関係を明らかにすることを目的とした。

第 2 章では MBCG のジアステレオマーである 5 員環カーボネートを合成し、アニオン重合および単結晶 X 線構造解析を行い、6 員環骨格にトランス型に結合した 5 員環カーボネートは環ひずみが増大し、開環重合性が向上すると推定した。第 3 章では、シクロヘキサン環にシス型およびトランス型に結合した 5 員環カーボネートを合成し、アニオン重合をおこなうことで、第 2 章の予測が正しいことを確認した。第 2 章および第 3 章の結果から、中員環骨格にトランス型に結合した環状モノマーは環ひずみが増大し、開環重合性が向上すると予測した。そこで、第 4 章では、5 員環カーボネートにトランス型に結合した 6 員環ジスルフィドのラジカル重合をおこない、開環重合性が向上することを確認した。

第 2 章および第 3 章の内容はすでに専門誌に投稿済みで、第 4 章の内容についても投稿準備中であり、当該分野の学位論文の審査基準を満たしている。以上の結果から、環状モノマーの立体構造と開環重合性の関係の解明について大きく貢献したと考えられるため、合格と判定した。

最終試験の結果の要旨

2 月 10 日に行われた博士論文公聴会では、約 40 分間の口頭発表および約 30 分間の口頭試問を行った。口頭発表では博士論文の内容について論理的かつ具体的に説明がなされた。また口頭試問では審査員からの質疑に対して明確かつ論理的な回答を行った。したがって、博士の学位を取得するに十分な学力および研究能力を有していると判断し、最終試験は合格と判定した。