

論文内容要旨 (英文)

平成 14 年度入学 大学院博士後期課程 物質生産工学専攻 機能性高分子化学 講座

学生番号 02522204

氏 名 鈴木 茜



論文題目 Synthesis of Novel Polymers Using Reactivity of Five-Membered Cyclic Dithiocarbonate
(五員環ジチオカーボナートの反応性を基盤とする新しい機能性高分子の合成)

This thesis deals with synthesis of novel polymers based on reactivity of trifunctional five-membered cyclic dithiocarbonate.

Chapter 1 describes background of five-membered cyclic dithiocarbonate, and its application to novel polymer synthesis from trifunctional five-membered cyclic dithiocarbonate.

Chapter 2 describes synthesis of trifunctional five-membered cyclic carbonate and dithiocarbonate derivatives and their application to crosslinked polymer synthesis with diamines. The trifunctional cyclic carbonate or dithiocarbonate were synthesized from trifunctional epoxide and carbon dioxide or carbon disulfide in the presence of lithium bromide in good yields. Crosslinking reactions of the trifunctional cyclic carbonate or dithiocarbonate with *p*-xylylenediamine or hexamethylenediamine afforded corresponding crosslinked poly(hydroxyurethane)s or poly(mercapto-thiourethane)s quantitatively.

Chapter 3 describes three-armed polymer synthesis by anionic polymerization of propylene sulfide using trifunctional initiator derived from trifunctional five-membered cyclic dithiocarbonate. The new trifunctional initiators prepared trifunctional five-membered cyclic dithiocarbonate and amines efficiently initiated the polymerization of propylene sulfide to afford the corresponding three-armed polymers with desired molecular weights. This method will effectively provide diverse multi-armed poly(thioether)s with desired functionality on the core structure.

Chapter 4 describes synthesis of novel radical addition-fragmentation chain transfer (RAFT) agents and their application to three-armed polymer synthesis. The trifunctional RAFT agent was prepared from tris(mercapto-thiourethane), which is obtained from the aminolysis of trifunctional five-membered cyclic dithiocarbonates. Radical polymerization using trifunctional RAFT agent afforded the three-armed polystyrene having narrow polydispersity. A three-armed polymeric RAFT agent was also synthesized by the anionic polymerization of propylene sulfide initiated by the tris(mercapto-thiourethane) in the presence of DBU followed by reaction with carbon disulfide and benzyl bromide. The three-armed polymeric RAFT agent

gave three-armed poly(propylene sulfide-*b*-styrene) in quantitative yield.

Chapter 5 describes the cationic polymerization behavior of trifunctional five-membered cyclic dithiocarbonate. The cationic polymerization of trifunctional cyclic dithiocarbonate with TfOMe afforded the corresponding crosslinked poly(dithiocarbonate). On the contrary, in the cationic polymerization of trifunctional cyclic dithiocarbonate with TfOH, crosslinked polymer, branched polymer, and isomer were obtained.

Chapter 6 summarizes the works presented in this thesis and the future scopes related to the works in this thesis.

論文内容要旨 (和文)

平成 14 年度入学 大学院博士後期課程 物質生産 工学専攻 機能性高分子化学講座

学生番号 02522204

氏 名 鈴木 茜



(英文の場合は、その和訳を () を付して併記すること。)

論文題目 Synthesis of Novel Polymers Using Reactivity of Five-Membered Cyclic Dithiocarbonate

(五員環ジチオカーボナートの反応性を基盤とする新しい機能性高分子の合成)

本論文は、高硫黄含有モノマーである五員環ジチオカーボナートの特異的な反応性を利用した新しいポリマーの創製を目的としたものであり、三官能性モノマーである三官能性五員環ジチオカーボナートの簡便な合成、ならびにこの重合において、これまでの単官能性モノマーの重合で得られるポリマーにはない機能を付与した様々な新規高分子を合成できることを明らかにした。

第一章では、本研究の背景を示すとともに、三官能性五員環ジチオカーボナートの新しい機能性高分子の合成への可能性について述べた。これまでに報告されている硫黄含有高分子の利点と問題点を挙げ、合成が容易である五員環ジチオカーボナートの種々の反応性を用いた重合の報告例とその有用性について述べた。

第二章では、イソシアヌレート骨格を有する三官能性エポキシドと二硫化炭素の反応による三官能性五員環ジチオカーボナートの合成、ならびにそのジアミン類との開環付加反応による架橋高分子の合成について述べた。三官能性エポキシドと二硫化炭素の反応をアセトニトリル中、室温にて行うことで容易に三官能性五員環ジチオカーボナートを得ることに成功した。p-キシリレンジアミンとの架橋反応では室温で定量的に対応する架橋体が得られ、ヘキサメチレンジアミンを用いた場合は、50°Cで反応を行うことにより架橋体が定量的に得られることを明らかにした。さらに、得られた架橋高分子の熱的性質は用いるジアミン構造に依存することを明らかにした。

第三章では、三官能性五員環ジチオカーボナートとベンジルアミン及びオクタデシルアミンの反応によるトリチオール誘導体の効率的な合成と、これを開始剤としたプロピレンスルフィドのアニオン重合による星形高分子の合成について述べた。得られたポリマーの構造を ¹H NMR 及び MALDI TOF mass スペクトルから解析を行った結果、三本腕を有するスターポリマーの生成が確認された。また、用いるアミンを選択することによりスターポリマーの核を容易に変えることが可能であることから、アミンを末端に有するポリマーと反応することで交互ヘテロアーム型スターポリマーが合成できると期待される。

第四章では、第三章で述べたトリチオール誘導体からの可逆的付加—開裂連鎖移動 (RAFT) 化剤の合成と、これを用いたスチレンのリビングラジカル重合による星形高分子の合成について述べた。単官能性五員環ジチオカーボナートとベンジルアミンの反応によりチオール誘導体を合成し、続いて二硫化炭素と臭化ベンジルの反応を行うことで RAFT 化剤を合成した。得られた RAFT 化剤を用いたラジカ

ル重合について詳細に検討したところ、得られたポリマーの分子量がモノマーの仕込み比に対して直線的に増加し、さらにモノマー転化率に対する分子量が直線的に増加したことから、本系はリビング機構で進行していることが示された。この知見を基に、三官能性五員環ジチオカーボナートを用いて同様の条件下で反応行うことで対応する RAFT 化剤の合成に成功した。この RAFT 化剤によるスチレンのラジカル重合について検討したところ、狭い分子量分布を有する星形高分子を定量的に得ることに成功した。さらに第三章で合成した星形高分子の成長末端の RAFT 重合末端への変換によるスター型 RAFT 化剤の合成に成功し、スチレンとのスターブロック共重合体の合成を達成した。

第五章では、三官能性五員環ジチオカーボナートのカチオン重合挙動について述べた。カチオン重合挙動について詳細に検討した結果、トリフルオロメタンスルホン酸メチルを開始剤として反応を行うことにより、対応する架橋高分子を定量的に得られることを明らかとした。さらに、開始剤をトリフルオロメタンスルホン酸に変えて反応を行ったところ、モノマー濃度を選択することにより、架橋体、モノマーの異性体である三官能性五員環ジチオカーボナート、及び五員環ジチオカーボナート基を末端に有する多分岐高分子の生成を制御することに成功した。本手法は一種類の重合性基しか持たないモノマーの連鎖重合による多分岐高分子の合成であるが、このような手法はこれまでに確立されておらず、多分岐高分子の新規合成法として非常に有用な手段となり得ると期待される。

第六章では本論文を総括し、今後の展望について述べた。

以上、本論文で述べた三官能性五員環ジチオカーボナートを用いた新規高分子合成の知見は、新しい機能性高分子材料の設計に有用であると期待される。