

学位申請論文

二酸化炭素と末端エポキシドの
交互共重合体の合成と物性

平成 30 年 3 月

新井 理恵

目次

第1章	序論	1
第2章	高いガラス転移温度を有する CO ₂ 由来ポリカルボナートの合成	5
第 1 節	緒言	5
第 2 節	結果と考察	7
第 3 節	結言	20
第3章	CO ₂ とエピハロヒドリンの交互共重合	21
第 1 節	緒言	21
第 2 節	結果と考察	23
第 3 節	結言	26
第4章	シンナモイル基を導入したポリ(プロピレンカルボナート)の合成と 光反応による架橋	27
第 1 節	緒言	27
第 2 節	結果と考察	29
第 3 節	結言	46
第 5 章	総括	47
第 6 章	実験	48
第 7 章	参考文献	54
第 8 章	謝辞	60

論文目録

1. Rie Arai, Keitaro Seto, Andrew Bell, Hiroshi Sugimoto Synthesis of CO₂-derived polycarbonates with high glass transition temperatures *Polymer Journal* accepted.
2. 早野 重孝, 新井 理恵, 杉本 裕 二酸化炭素とエピクロロヒドリンとの交互共重合と得られた脂肪族ポリカーボネートの四級アンモニウム塩化 *高分子論文集* **2017**, 74(6), 534–541.
DOI:10.1295/koron.2017-0041

略語表

Ac	acetyl
Ad	1-adamantyl
Bu	butyl
Bz	benzyl
C. L.	carbonate linkage
Ci	(cinnamoyloxy)methyl
Cy	cyclohexyl
DMAP	4,4-dimethylaminopyridine
DP	degree of polymerization
EBH	epibromohydrin
EC	ethylene carbonate
ECH	epichlorohydrin
EO	ethylene oxide
Et	ethyl
GA	glutarate
Me	methyl
M_n	number average molecular weight
M_w	weight average molecular weight
NB	2-norbornyl
PO	propylene oxide
PPC	poly(propylene carbonate)
Ph	phenyl
THF	tetrahydrofuran
TPP	5,10,15,20-tetraphenylporphyrin
T_g	glass transition temperature
a.u.	arbitrary unit
conv.	conversion
<i>rac</i>	racemic
salcy	<i>N,N'</i> -bis(3,5-di- <i>tert</i> -butylsalicylidene)-1,2-diaminocyclohexane
<i>tert</i>	tertiary

第 1 章 序論

人類にとって快適な生活を営むために、様々な取り組みが行われている。そのような取り組みのうち、地球温暖化に対応するものに気候変動枠組条約がある。気候変動枠組条約の京都議定書では温室効果ガスの削減目標が定められている。地球温暖化における二酸化炭素 (CO₂) の寄与の大きさについて、大小様々な意見があるが、CO₂ 削減のための具体的な取り組みがすでに行われている。しかしその削減目標の達成には程遠い状況である。

CO₂ の主な発生源は地中から掘削された石油・石炭・天然ガス等の化石資源の燃焼である。化石資源はエネルギー源として使用される以外にも、化学工業の原料に用いられ、様々な製品が生産されている。化石資源を掘り出し、利用し(エネルギーや工業原料)、廃棄(焼却)することで CO₂ は排出されている。焼却により排出された CO₂ を再び原料として使用することで CO₂ の排出量削減に取り組むことが提案されている¹。

有機合成化学において CO₂ は再利用可能な C1 源として考えられている²。CO₂ から得られる生成物にはカルボン酸、エステル、カルボナート、尿素、メタノールなどがある。原子効率の観点では、生成物に-COO-結合が含まれるカルボン酸、エステル、カルボナートの合成が有益である。高分子合成では、1969 年に井上らは、CO₂ とエポキシドの交互共重合により脂肪族ポリカルボナートが合成されることを報告した (Figure 1-1)³。この報告では、Et₂Zn-H₂O を触媒として、プロピレンオキシド (PO)、エピクロロヒドリン (ECH)、スチレンオキシドをモノマーに使用してポリカルボナートを合成した。この報告以来、CO₂ とエポキシドの交互共重合を触媒する金属錯体⁴ やモノマーになるエポキシド⁵ の研究が報告されている。

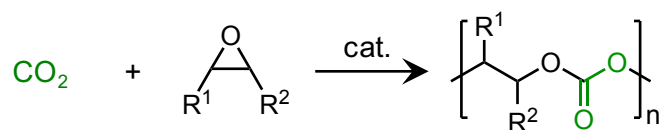


Figure 1-1. Copolymerization of CO₂ and epoxide.

この交互共重合を触媒する金属錯体として、様々な亜鉛錯体が報告されている。最初に報告された $\text{Et}_2\text{Zn-H}_2\text{O}$ 系の他に、亜鉛フェノキンド錯体、亜鉛 β -ジイミナート錯体、亜鉛シッフ塩基錯体などがこの共重合反応に有効であることが報告されている。これらの錯体は CO_2 との交互共重合を触媒し、分子量分布の狭いコポリマーを生成する。しかし、亜鉛錯体を合成するための出発原料に高価で取り扱いの難しいジエチル亜鉛を必要とするため、他の亜鉛化合物を触媒に用いる研究が行われてきた。Reeらは酸化亜鉛とグルタル酸からグルタル酸亜鉛を合成し、 CO_2 と PO の交互共重合に使用した⁴¹。その結果、分子量分布 (M_w/M_n) は広いものの、重量平均分子量 (M_w) の大きいポリ(プロピレンカルボナート) (PPC) を合成した ($M_w = 343000$, $M_w/M_n = 2.4$)。このように、酸化亜鉛とジカルボン酸の反応物も交互共重合の触媒として有効である。

また、コバルト錯体も CO_2 とエポキシドの交互共重合に有効な錯体である。1979年、池田らは、活性は低いものの、 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ が CO_2 と PO の交互共重合を触媒することを報告した⁴¹。その後、2003年に Coatesらによりコバルトサレン錯体が高い活性で交互共重合を触媒することを報告した^{4m}。杉本研究室ではコバルトポルフィリン錯体が CO_2 とエポキシドの交互共重合を触媒することを報告した⁴ⁿ。(TPP)CoCl 錯体 (Figure 1-2) は合成が容易であり、副生成物である環状カルボナートの生成が少なく、分子量分布の狭いポリカルボナートを合成可能な錯体である。

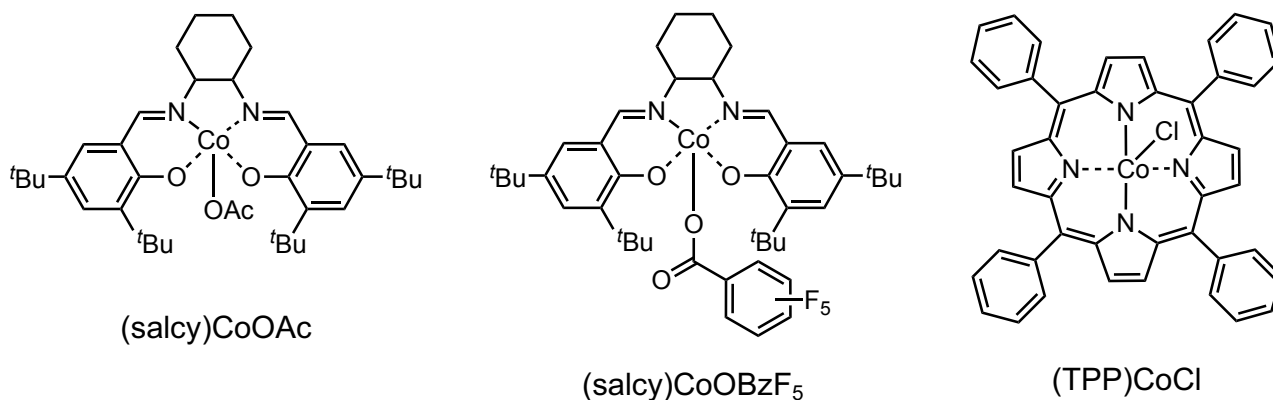


Figure 1-2. Metal complexes.

モノマーとして様々な末端および内部エポキシドが用いられてきた (Figure 1-3)⁵. エポキシドの側鎖の種類に応じて、生成コポリマーの物性が異なる. 最も基本的エポキシドであるエチレンオキシドとの共重合により得られるポリ(エチレンカルボナート)は、生成コポリマーの重量比にして 50%が CO₂ 由来であり、高分子電解質として利用されている^{5a}. 50%の重量が CO₂ 由来であることは、CO₂ の有効利用として優れているが、原料のエチレンオキシドは有毒なガス ($b_p = 10.7\text{ }^\circ\text{C}$) であるため取り扱いにくい. エチレンオキシドの次に単純なエポキシドに PO がある. PO との交互共重合で生成する PPC は、生成コポリマーの重量比にして 43%が CO₂ 由来である. CO₂ と PO の共重合については数多くの研究があり、PPC はすでに工業的に生産されている. その他の末端エポキシドと CO₂ の交互共重合体の例として、エポキシドの側鎖の直鎖アルキル鎖が長くなるにつれてコポリマーの T_g は低くなる^{5b}. 側鎖にエーテル鎖を導入したコポリマーは高分子電解質として利用されている^{5c}. 側鎖に反応性基を導入した CO₂ 由来ポリカルボナートは、続く高分子反応により親水性基を導入し、両新媒性高分子の合成や^{5d}, 架橋高分子へ変換する研究が行われている^{5e-g}. ECH との共重合体は結晶性を有することが報告された^{5h,i}. 側鎖に芳香族性基を有するスチレンオキシドとの共重合も可能である^{5j}. このように、様々な末端エポキシドと CO₂ との交互共重合体が合成でき、目的に合わせた側鎖を導入することで、様々な物性の CO₂ 由来ポリカルボナートが合成可能である.

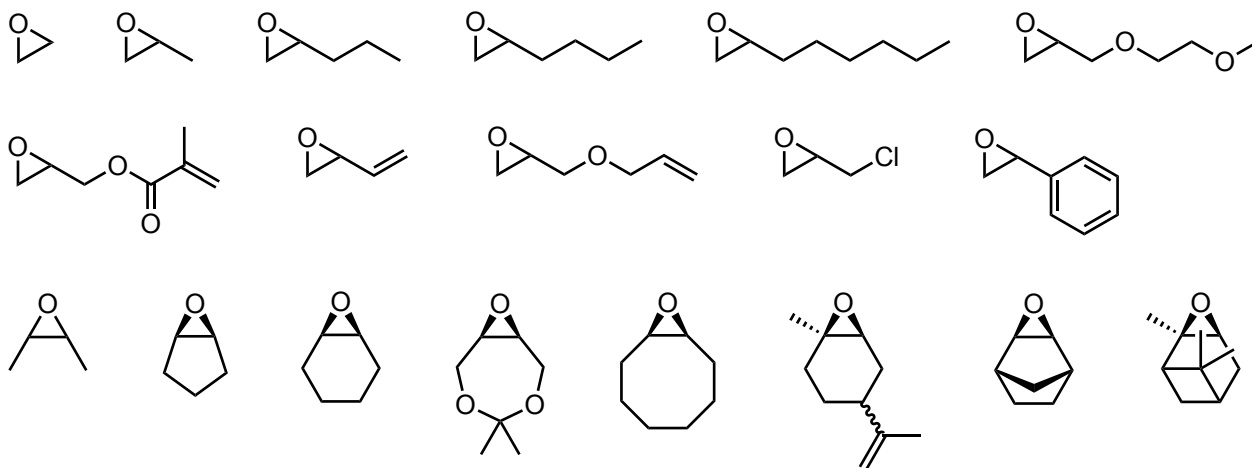


Figure 1-3. Terminal and internal epoxides.

内部エポキシドとしては、シクロヘキセンオキシドとの交互共重合体の合成が最も研究されている。シクロヘキセンオキシドは剛直な骨格であるため、そのコポリマーの T_g は PPC より高い^{5k}。また、2-ブテンオキシドやシクロペンテンオキシドとの共重合体も合成されている^{5l}。側鎖にヒドロキシ基を導入するために 4,4-dimethyl-3,5,8-trioxa-bicyclo[5.1.0]octane との共重合体も合成された^{5m}。最近では、再生可能資源としてリモネンが注目されている。リモネンから合成されるリモネンオキシドとの共重合体も報告されている^{5n-q}。その一方、ノルボルネンオキシドや α -ピネンオキシドとの共重合体は報告されていない。これらの事実は、内部エポキシドよりも末端エポキシドの方が目的に合わせた側鎖を有する共重合体を合成しやすいことを意味する。そこで本論文では、モノマーとして末端エポキシドを用いて様々な物性を有する CO₂ 由来ポリカルボナートの合成を行った。本論文の第 2 章では高いガラス転移温度を有する CO₂ 由来ポリカルボナートの合成を、第 3 章ではイオン性基を有する CO₂ 由来ポリカルボナートを合成するために、CO₂ とエピハロヒドリンの交互共重合を、第 4 章ではシンナモイル基を導入したポリ(プロピレンカルボナート)の合成と光反応による架橋について報告する。

第2章 高いガラス転移温度を有する CO₂ 由来ポリカルボナートの合成

第1節 緒言

高分子材料の特徴の一つにガラス転移温度 (T_g) がある。CO₂ と PO の交互共重合体である PPC の T_g に影響を及ぼす分子量⁶, 分子量分布, 立体規則性⁷, 位置規則性⁸, トポロジーの効果⁹ が調べられてきた。分子量が大きく, 分子量分布が狭く, 立体規則性や位置規則性を揃えると高分子材料の T_g は高くなる。2011 年に Lu らは, 数平均分子量 (M_n) が 98700, 分子量分布 (M_w/M_n) が 1.1, isotactic で, 頭尾結合が 100% の PPC を合成し, その T_g が 47 °C であることを報告した。この結果から, PPC の T_g は 50 °C を超えないと予想できる。この特徴のため PPC を成形材料として使用することは難しい。そこで, PPC より高い T_g の CO₂ 由来ポリカルボナートの合成が研究されている。

一般的に, ポリマー側鎖に剛直で嵩高い置換基を導入すると, より高い T_g のポリマーが得られることが知られている¹⁰。今までに, CO₂ 由来ポリカルボナートの側鎖にそのような置換基を導入した例として, シクロヘキセンオキシド^{5k}, インデンオキシド^{5r}, リモネンオキシド⁵ⁿ との共重合体などがある (Figure 2-1)。最近, Kleij らはポリ(リモネン)ジカルボナートの T_g が 180 °C に至ることを報告した^{5q}。この値は, CO₂ 由来ポリカルボナートの中で最も高い値である。このように, CO₂ と内部エポキシドの交互共重合体の T_g は PPC より高いが, 一般的に, CO₂ と内部エポキシドの反応性は低い。したがって, CO₂ との交互共重合体の合成に制限がある。

対照的に, 末端エポキシドは内部エポキシドより反応性が高く, 様々な末端エポキシドが CO₂ との共重合に使用されてきた。例えば, 嵩高いアルキル基である *tert*-ブチル (*t*Bu) 基やシクロヘキシル (Cy) 基を側鎖に有するエポキシドとの共重合体が合成され, それらの T_g は PPC より高いことが報告されている (Figure 2-2)¹¹。そこで, 末端エポキシドの側鎖により嵩高く剛直な置換基を導入することで, より T_g の高い CO₂ 由来ポリカルボナートを合成できると考えた。エポキシドの側鎖として 2-ノルボルニル (NB) 基や 1-アダマンチル (Ad) 基を導入した共重合体を合成し, その T_g を測定することにした (Figure 2-3)。

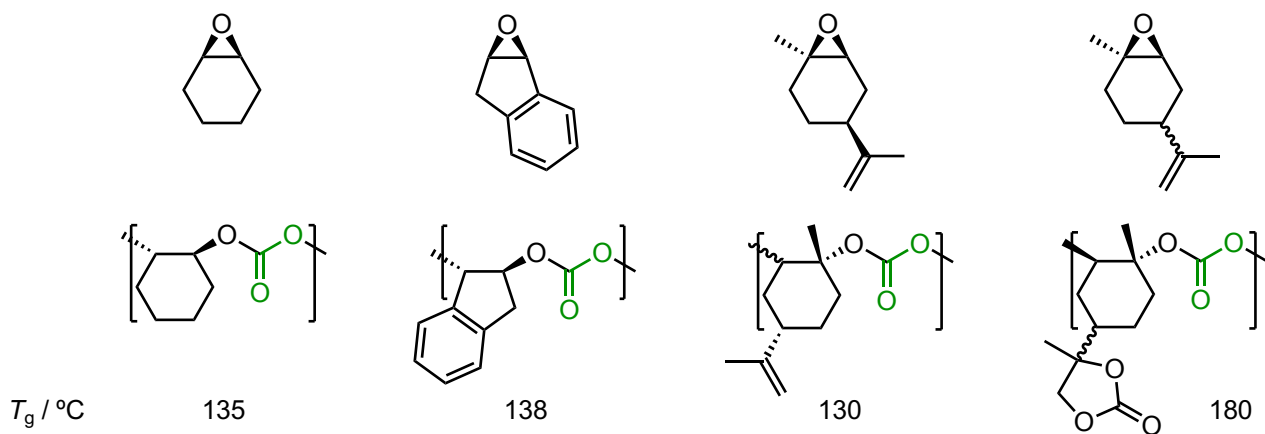


Figure 2-1. Copolymers of CO_2 and internal epoxides and those T_g s.

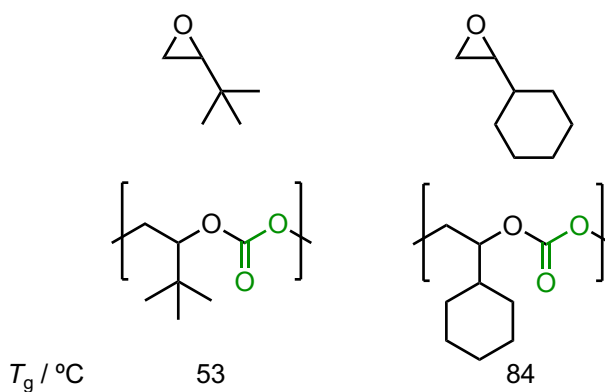


Figure 2-2. Copolymers of CO_2 and terminal epoxides and their T_g s.

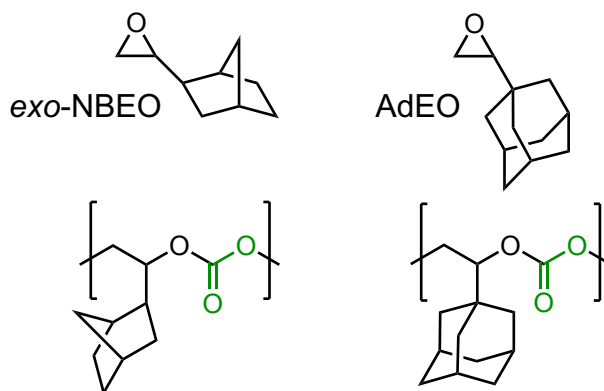


Figure 2-3. Copolymers of CO_2 and epoxides having rigid and bulky side chains.

第 2 節 結果と考察

2-3-1 CO₂と剛直で嵩高い側鎖を有するエポキシドの交互共重合

重合度の近いコポリマーの T_g を比較するために、NB 基や Ad 基の他にメチル (Me), Cy, ^tBu 基を側鎖に有するエポキシドとの共重合体を合成した (Figure 2-4). CO₂ とエポキシドの交互共重合は、ステンレス製オートクレーブ (容積 150 mL) に (TPP)CoCl を 0.05 mmol, コバルト 1 当量に対して助触媒である 4,4-ジメチルアミノピリジン (DMAP) を 0.75 当量 (Figure 2-5), エポキシドを 500 当量加え、溶媒に CH₂Cl₂ を使用し、CO₂ 圧 5.0 MPa, 40 °C に設定したオイルバス上でおこなった。この反応では、望みのポリカルボナートの他に (Figure 2-6(A)), CO₂ とエポキシドが 1 対1で反応した環状カルボナート (Figure 2-6(C)), CO₂ が挿入されずエポキシドが連続して反応したエーテル結合 (Figure 2-6(D)) が生じる可能性がある。

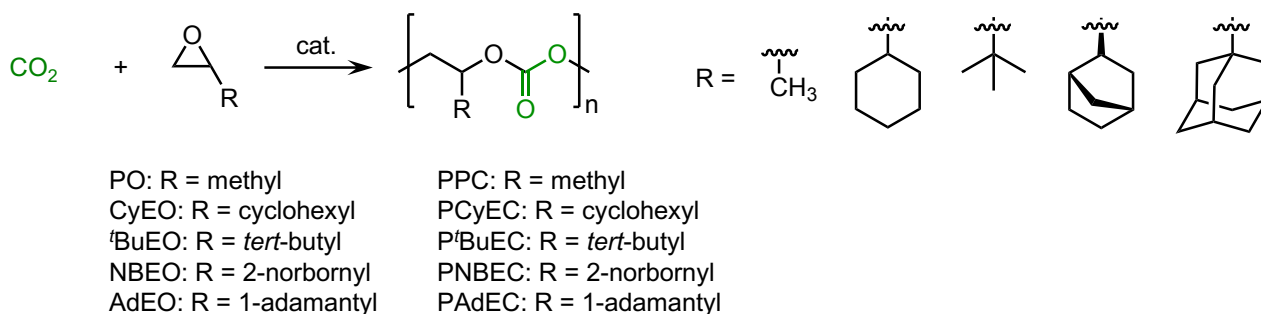


Figure 2-4. Copolymerization of CO₂ and epoxides having rigid and bulky side chains.

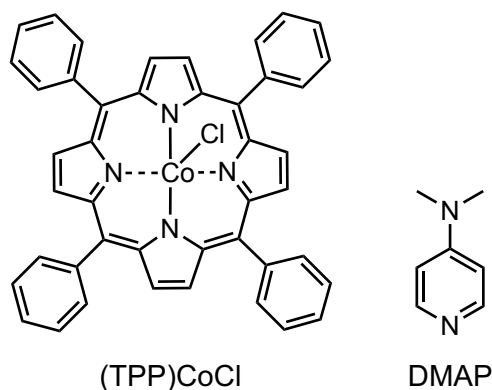


Figure 2-5. (TPP)CoCl/DMAP catalytic system.

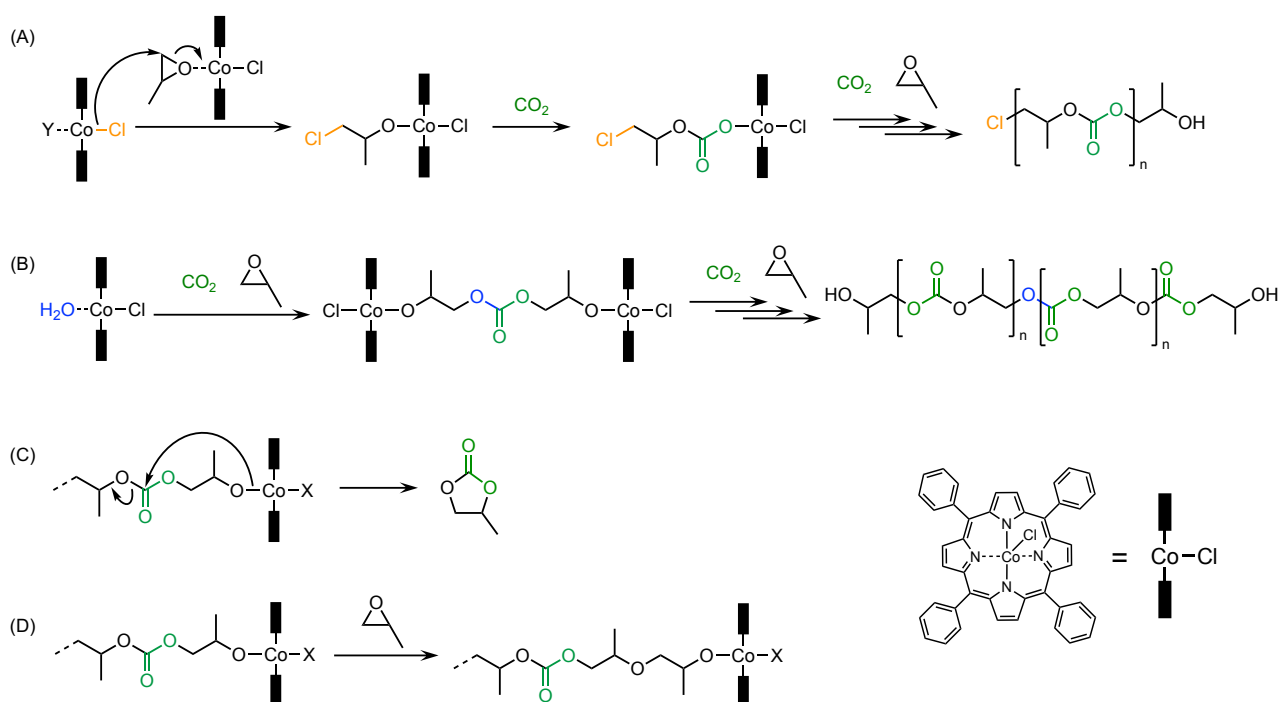


Figure 2-6. The reaction mechanism of copolymerization of CO₂ and PO (A) initiation reaction from axial ligand; (B) initiation reaction from H₂O; (C) production of cyclic carbonate; (D) production of ether linkage.

まず、CO₂とPOをオートクレーブ中で2日間反応させたのち、反応系の組成を¹H NMRとIRで調べた(Table 2-1, run 1)。¹H NMR(Figure 2-8 (A))のPO、プロピレンカルボナート、PPCの α 水素(3.00 ppm, 4.85 ppm, 5.01 ppm)に由来するシグナルの積分比からPOの転化率(conv.)は74%であると算出した¹²。IRスペクトル(Figure 2-7 (A))には1799 cm⁻¹と1748 cm⁻¹に吸収があった。それぞれ環状カルボナートとポリカルボナートのカルボニル伸縮振動に由来する吸収である。ゲル浸透クロマトグラフィー(Gel Permeation Chromatography: GPC)のクロマトグラムから算出したM_nは18800 g mol⁻¹(重合度(DP) = 184), M_w/M_nは1.21であり、これらの結果は過去の報告と比較して妥当である⁴ⁿ。シクロヘキシルエチレンオキシド(CyEO)または*exo*-NBEOとの共重合反応は反応時間5日間でそれぞれ転化率72%, 78%であり, M_n = 26400(DP = 155), 25900(DP = 142)の共重合体が得られた(Table 2-1, run 2, 4)。^tBuEOとAdEOとの共重合では反応時間15日間および10日間と時間はかかるものの、転化率69%と76%で, M_n = 32800(DP = 228), 9600(DP = 43)の共重合体が得られた(Table 2-1, run 3, 5)。今回使用した全てのエポキシドにおいて、転化率が約70%に至る付近でエポキシドの消費がほとんどされなくなった。その理由は、ポリマーの生成に伴い、反応系の流動性が失われるため、反応系中へのCO₂の取り込みが困難になり、共重合反応が進まなくなるためであると考えられる。

反応系中のポリカルボナートと環状カルボナートの生成を確認するために IR スペクトル測定をおこなった (Figure 2-7). CyEO との共重合では 1805, 1748 cm^{-1} に, *exo*-NBEO との共重合では 1809, 1747 cm^{-1} に弱い吸収と強い吸収が観測された. これらは PO との共重合の場合と同様に, それぞれ環状カルボナートとポリカルボナートのカルボニル伸縮振動に由来する吸収である. 他方, 'BuEO との共重合の反応系の IR スペクトルにはポリカルボナートに由来する 1749 cm^{-1} の吸収は観測されるが, 環状カルボナートに由来する 1800 cm^{-1} 付近の吸収は観測されなかった (Figure 2-7 (C)). 同じように, AdEO との共重合の場合も 1749 cm^{-1} に強い吸収は観測されるが, 1812 cm^{-1} の吸収は極めて弱いものであった (Figure 2-7 (E)). 反応系中で環状カルボナートが生成する原因は, 成長ポリマー末端からのバックバイティング反応によると報告されている (Figure 2-6, (C)). 'BuEO や AdEO のように嵩高い置換基を導入すると, その立体障害により成長ポリマー末端からのバックバイティング反応が阻害されるため, 系中で環状カルボナートが生じにくいのであろう. PO, CyEO, *exo*-NBEO の場合, 71–78%の転化率で重合度は 142 から 184 の間であった. 重合度が理論値と一致しないのは, 開始剤として軸配位子以外に, 錯体中に含まれる水が二官能性の開始剤となるためであると考えられる⁴ⁿ.

CyEO, 'BuEO, *exo*-NBEO をモノマーに用いると, 重合度はそれぞれ 155 ($M_n = 26400$, $M_w/M_n = 1.24$), 228 ($M_n = 32800$, $M_w/M_n = 1.17$), 142 ($M_n = 25900$, $M_w/M_n = 1.20$) であった. 同じ (TPP)CoCl により合成された PPC の重合度が 184 であったことと比較すると, CyEO と *exo*-NBEO の重合度は妥当であるといえる. 他方, 転化率がほぼ等しいにもかかわらず 'BuEO の重合度は大きい. その原因は, 上述したように, 'BuEO は反応系中で環状カルボナートが生じにくいいため, 反応中に消費された全てのエポキシドが全てポリカルボナートに変換されるためである. 'BuEO と同様に, AdEO との共重合も転化率が 75.6%のときに環状カルボナートはほとんど生成されていない (Figure 2-7(E)). それにもかかわらず, 得られた CO_2 と AdEO の共重合体の重合度は小さかった (Table 2-1, run 5, $M_n = 9600$, $DP = 43$, $M_w/M_n = 1.39$). GPC 測定では, 溶質分子を流体力学体積で分離しているため, PAdEC の M_n は実際の値より小さく見積もられているのかもしれない.

Table 2-1. Copolymerization of CO₂ and epoxides catalyzed by (TPP)CoCl/DMAP catalytic system. ^a

run	epoxide	time (days)	conv. ^b (%)	M_n^c (g mol ⁻¹)	DP ^c	M_w/M_n^c
1	PO	2	74	18800	184	1.21
2	CyEO	5	72	26400	155	1.24
3	^t BuEO	15	69	32800	228	1.17
4	exo-NBEO	5	78	25900	142	1.20
5	AdEO	10	76	9600	43	1.39

(a) (TPP)CoCl = 0.05 mmol, [epoxide]:[Co]:[DMAP] = 500:1:0.75, CO₂ = 5.0 MPa, solvent = CH₂Cl₂, temperature = 40 °C; (b) Estimated from ¹H NMR spectra; (c) Estimated by GPC on the basis of polystyrene standards, eluent: THF, RI detector.

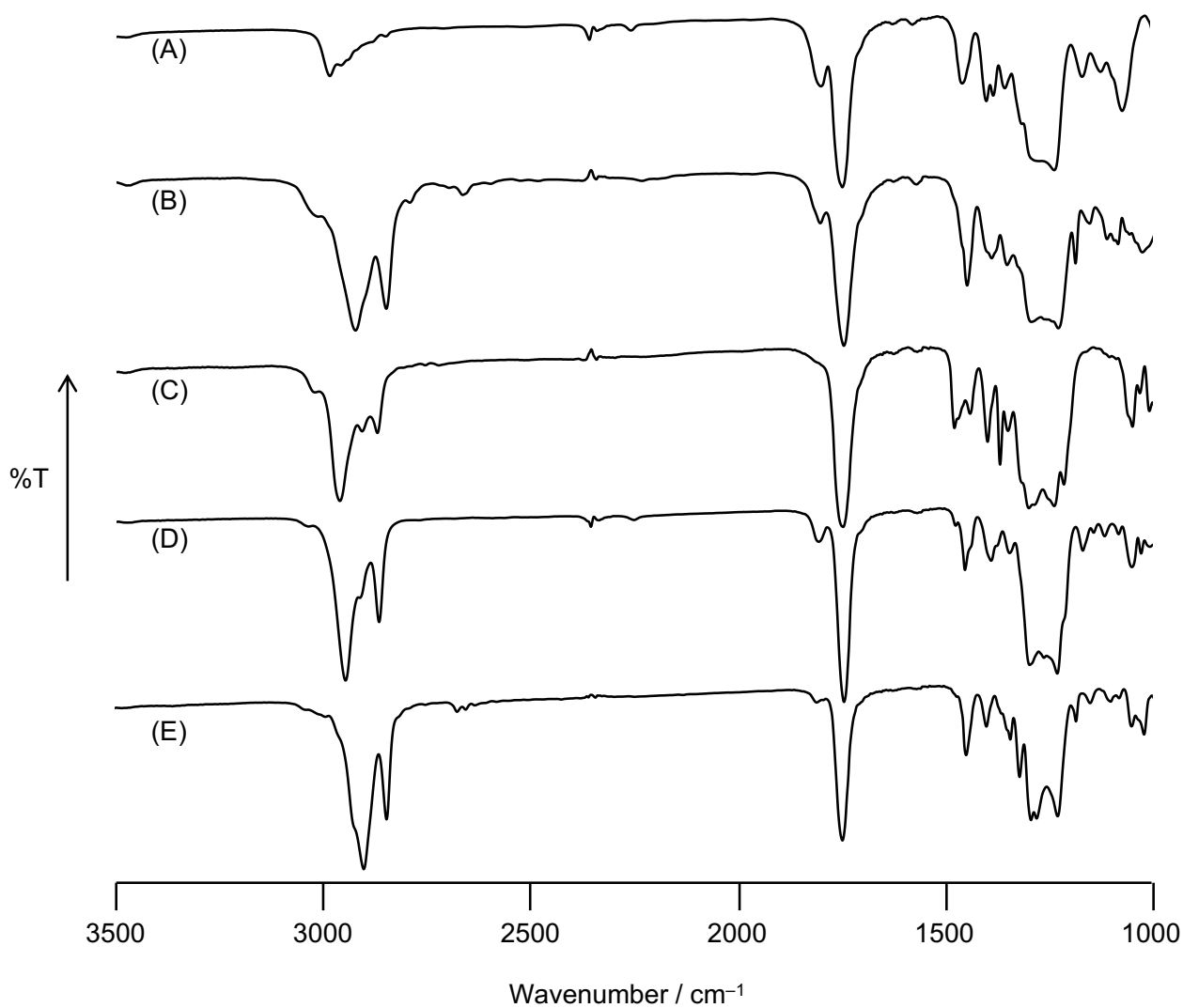


Figure 2-7. IR spectra of reaction mixtures of CO₂ and (A) PO, (B) CyEO, (C) ^tBuEO, (D) *exo*-NBEO, (E) AdEO (NaCl plate, cast film).

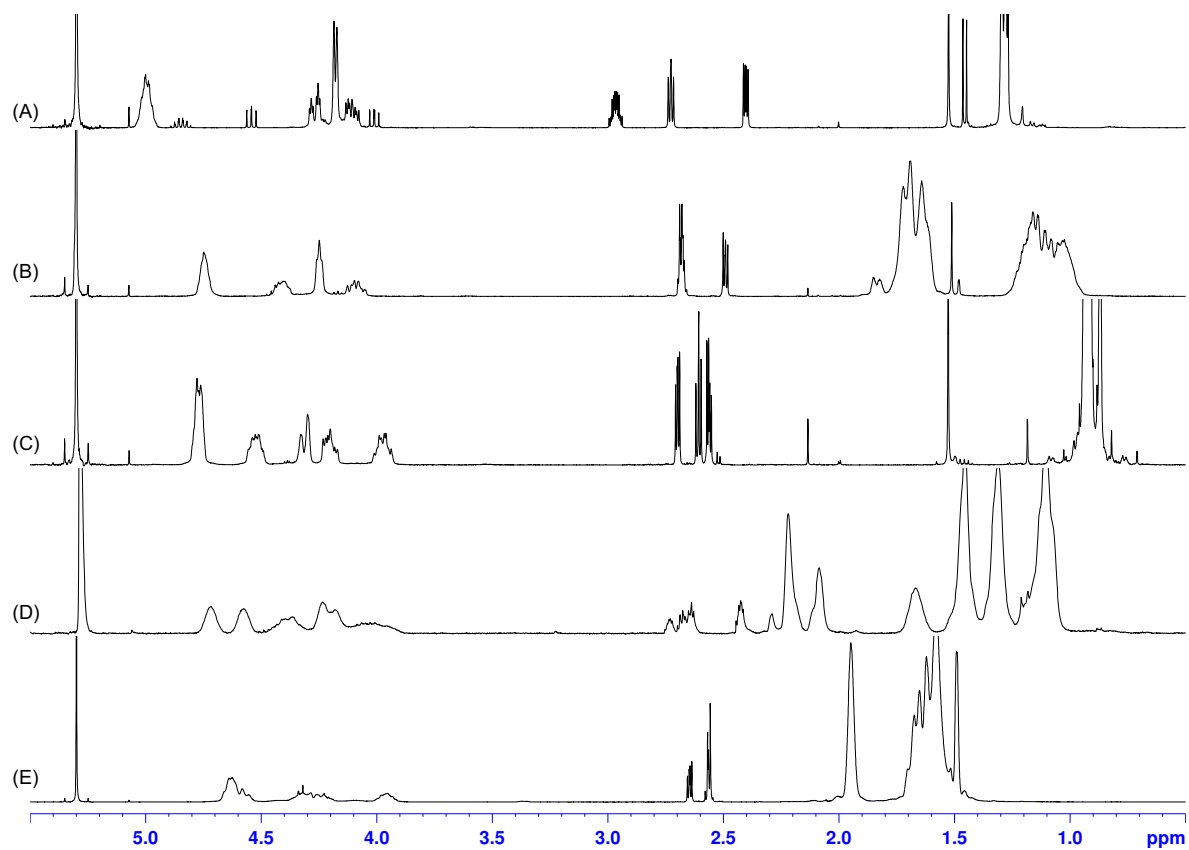


Figure 2-8. ¹H NMR spectra of reaction mixtures of CO₂ and (A) PO, (B) CyEO, (C) ^tBuEO, (D) *exo*-NBEO, (E) AdEO (in CDCl₃).

2-3-2 共重合体のマイクロ構造と T_g

CO_2 とエポキシドの交互共重合により得られた生成物をクロロホルムに溶解させ、メタノール中で再沈殿させることで精製した。 CO_2 とエポキシドの交互共重合反応では、 CO_2 が挿入されずエポキシドが連続して開環挿入するとエーテル結合が生じる(Figure 2-6(D)). 生成物にエーテル結合が含まれると ^1H NMR スペクトルの3.0–3.5ppmの範囲にシグナルが現れる¹³. しかし、今回使用したエポキシドと CO_2 の交互共重合の生成コポリマーの ^1H NMR スペクトルにおいて、そのようなシグナルはほとんどない(Figure 2-10). 従って、得られたコポリマーには、エポキシドが連続的に開環挿入したことで生じるエーテル結合がほとんどないことを意味する. この結果は、ポリマー主鎖中のカルボナート結合の割合(Carbonate Linkage: C. L.)が99%に達することを意味する(Table 2-2).

末端エポキシドの開環反応では、 α 開裂または β 開裂が生じる(Figure 2-9(A)). POとの共重合の場合、 α 開裂または β 開裂が連続して生じると頭尾結合(Head-to-tail: H-T)が生成する(Figure 2-9(B)). しかし、 α 開裂と β 開裂が交互に生じると、頭頭結合(Head-to-Head: H-H)または尾尾結合(Tail-to-Tail: T-T)が生成する(Figure 2-9(B)). POの場合、メチル基が電子供与性であり、その立体障害により β 開裂が優先的に生じる. コポリマー中のH-Tの割合は、 ^{13}C NMR スペクトルのカルボニル炭素の領域に観測される、H-T, H-H, T-Tのシグナルの積分比から計算できる¹⁴. カルボニル炭素の積分比からPPCのH-Tの割合は89%であると算出した(Figure 2-11(a)). その一方、他の共重合体のH-Tの割合はほぼ100%であった(Figure 2-11(b-e)). エポキシドの α 位に結合するアルキル基の嵩高さと電子供与性により、重合反応においてエポキシ環の β 開裂が優先的に進行したため、H-Tの割合がほぼ100%になったのであろう.

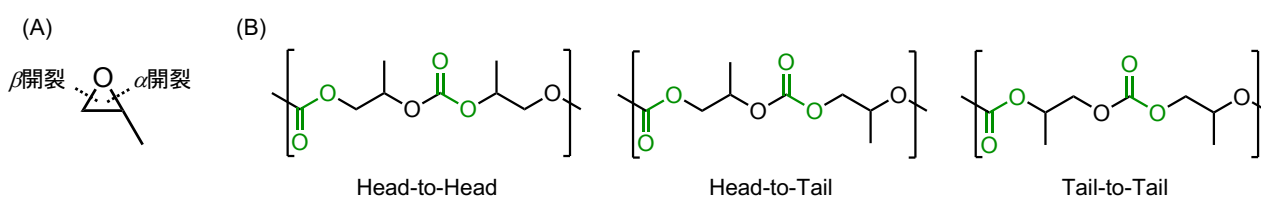


Figure 2-9. (A) α and β cleavage of PO; (B) Regioregularity of PPC.

精製後のコポリマーの GPC クロマトグラムを Figure 2-12 に示す。Me, Cy, NB 基を側鎖に有するコポリマーのクロマトグラムは二峰性であり、高分子量側と低分子量側の面積はほぼ等しい (Figure 2-12 (a) (b) (d))。前述したように、高分子量側のピークは二官能性の開始剤である水から成長したコポリマーであり (Figure 2-6 (B))、低分子量側のピークは錯体の軸配位子である Cl 基が開始末端であるコポリマーに由来する (Figure 2-6 (A))⁴ⁿ。理由は明らかではないが、^tBu 基を側鎖に有するコポリマーのクロマトグラムには低分子量側に肩があり、高分子量側のピーク面積の方が広い (Figure 2-12 (c))。Ad 基を側鎖に有するコポリマーのクロマトグラムも低分子量側に肩がある。この理由は、カラムの分離能の悪い領域であるためであると考えられる。

Table 2-2. Microstructures and T_g values of the copolymers. ^a

run	-R	M_n^b	DP^b	M_w/M_n^b	C. L. ^c %	H-T ^d %	T_g^e °C
1	Me	18900	185	1.22	>99	89	29.5
2	Cy	27800	163	1.20	>99	>99	54.7
3	^t Bu	34600	240	1.14	>99	>99	70.4
4	NB	25800	142	1.20	>99	>99	85.3
5	Ad	9300	42	1.42	>99	>99	157.5

(a) Isolated polymers; (b) Estimated by GPC on the basis of polystyrene standards, eluent: THF, detected by RI; (c) Estimated from ¹H NMR spectra, CDCl₃ solution; (d) Estimated from ¹³C NMR spectra, CDCl₃ solution; (e) Measured by DSC.

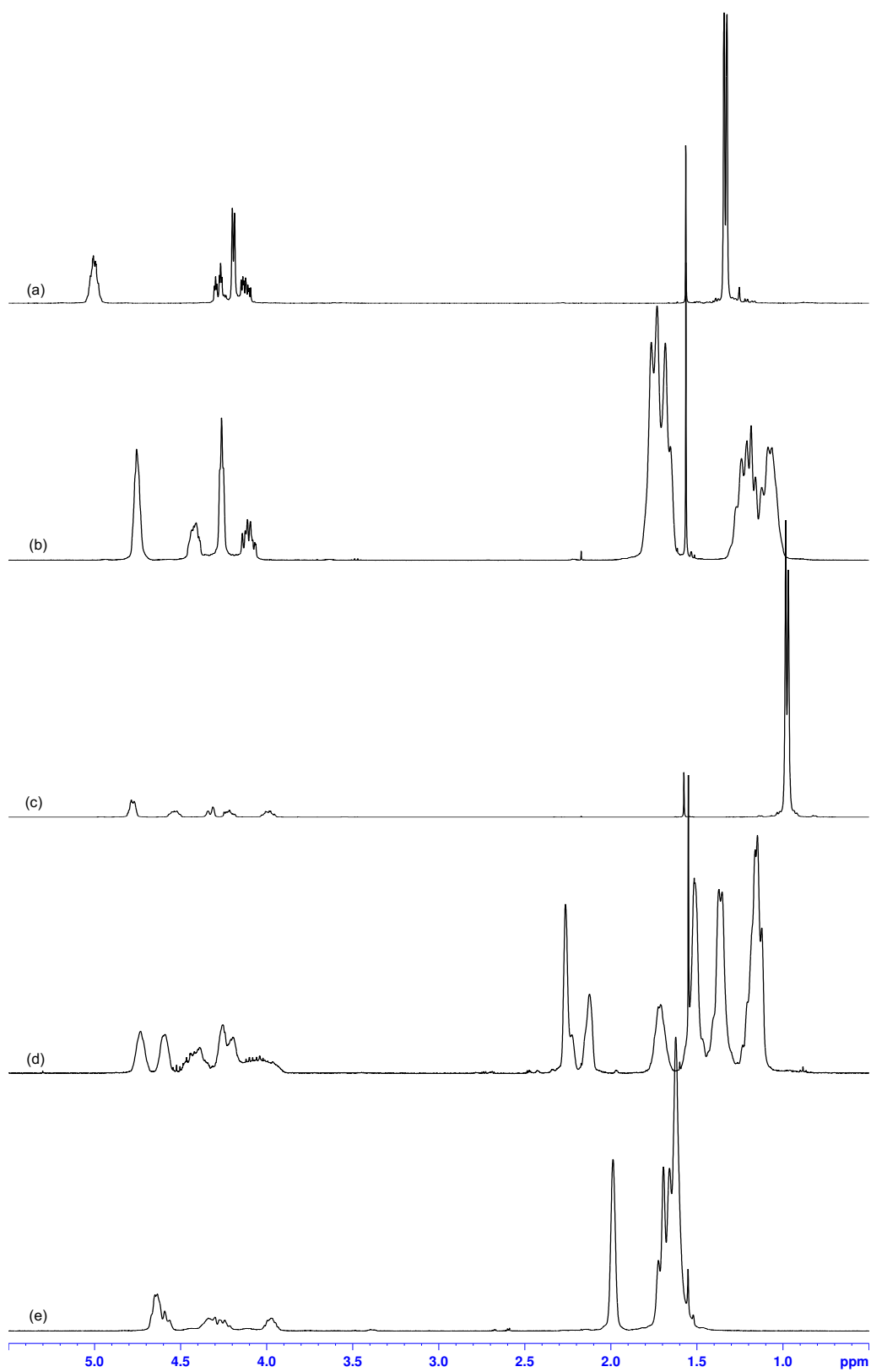


Figure 2-10. ^1H NMR spectra of (a) PPC (Table 2-2, run 1); (b) PCyEC (Table 2-2, run 2); (c) PtBuEC (Table 2-2, run 3); (d) PNBEC (Table 2-2, run 4); (e) PAdEC (Table 2-2, run 5) (in CDCl_3).

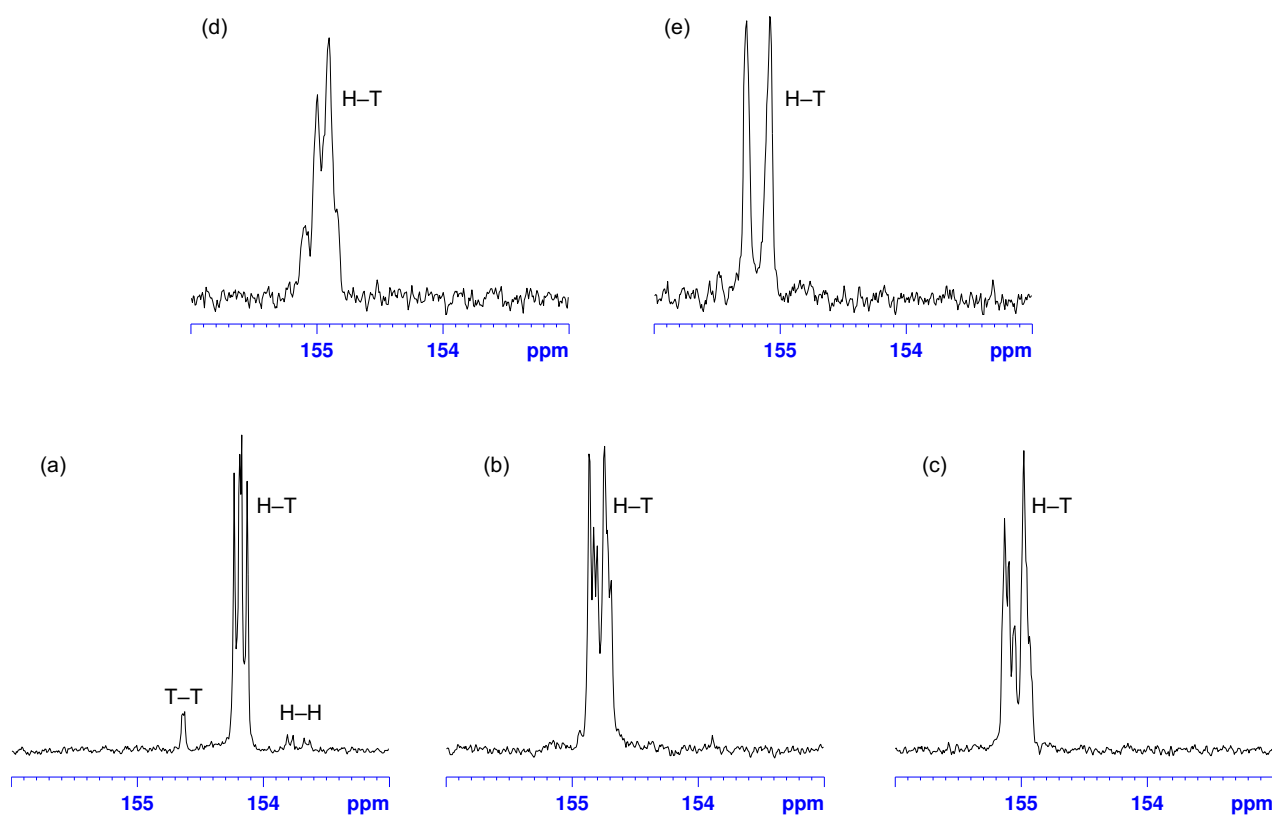


Figure 2-11. ^{13}C NMR spectra of (a) PPC (Table 2-2, run 1); (b) PCyEC (Table 2-2, run 2); (c) PⁱBuEC (Table 2-2, run 3); (d) PNBEC (Table 2-2, run 4); (e) PAdEC (Table 2-2, run 5) (153–156 ppm, in CDCl_3).

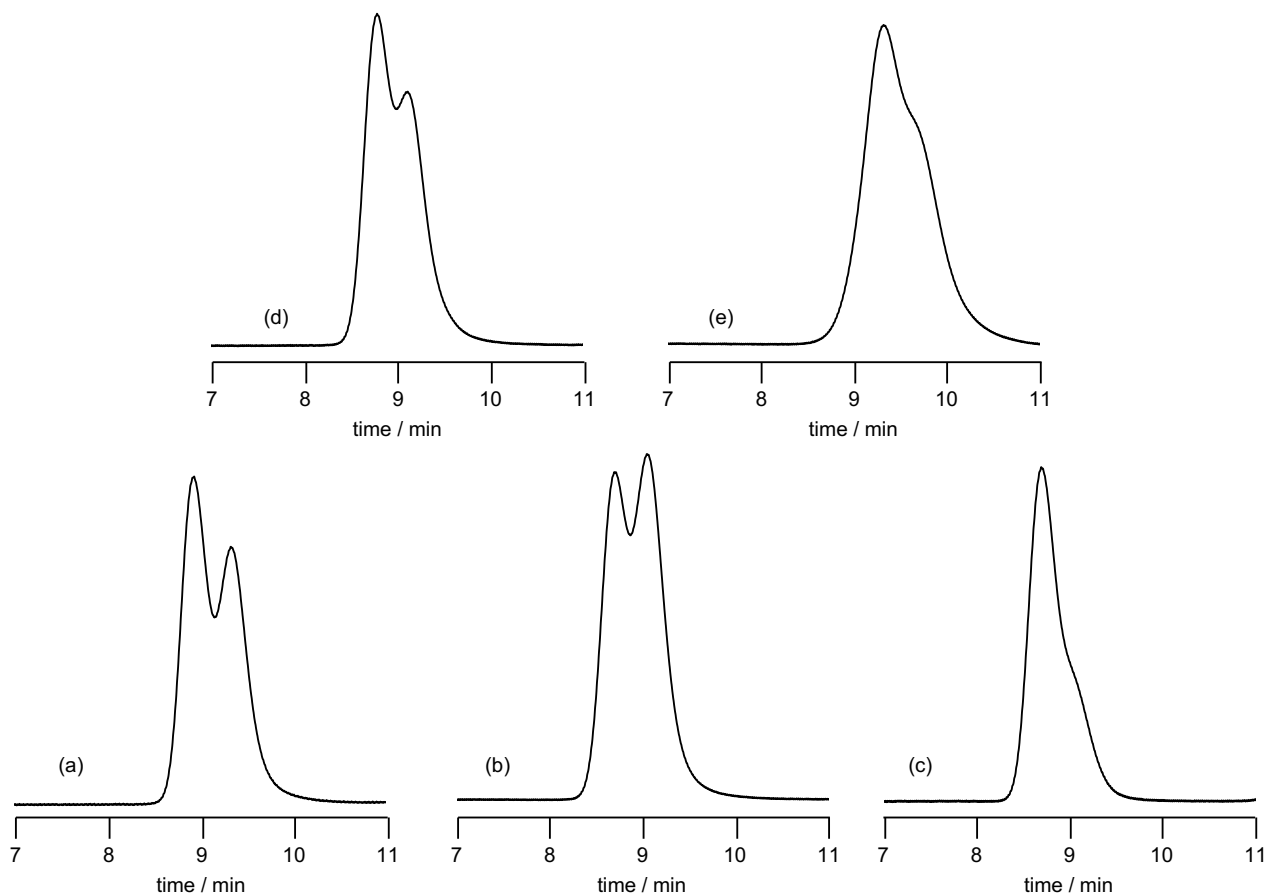


Figure 2-12. GPC chromatograms of (a) PPC (Table 2-2, run 1); (b) PCyEC (Table 2-2, run 2); (c) P^tBuEC (Table 2-2, run 3); (d) PNBEc (Table 2-2, run 4); (e) PAdEC (Table 2-2, run 5) (eluent: THF, RI detector).

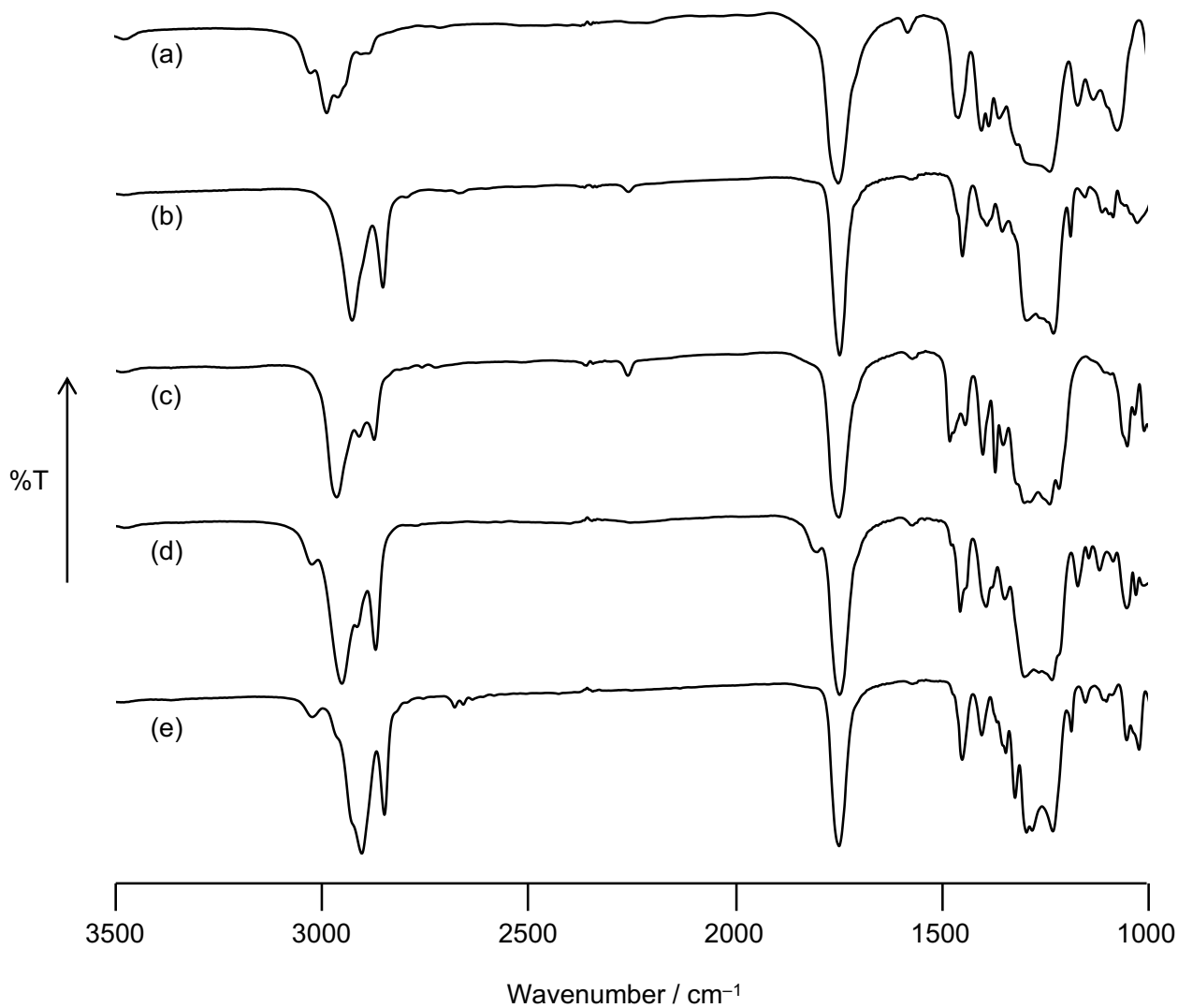


Figure 2-13. IR spectra of (a) PPC (Table 2-2, run 1); (b) PCyEC (Table 2-2, run 2); (c) P^tBuEC (Table 2-2, run 3); (d) PNBEC (Table 2-2, run 4); (e) PAdEC (Table 2-2, run 5) (NaCl plate, cast film).

得られたコポリマーの T_g を示差走査熱量計 (DSC) により測定した (Figure 2-14). PPC の T_g は $29.5\text{ }^\circ\text{C}$ であり, この値は過去に報告されたものと比較して遜色ない値である (Table 2-2, run 1)¹⁵. PCyEC, P'BuEC, PNBEC の T_g はそれぞれ 54.7 , 70.4 , $85.3\text{ }^\circ\text{C}$ であった (Table 2-2, run 2-4). 期待したように, 側鎖の嵩高さが増加するにつれて T_g が高くなることがわかった. 特筆すべきは, PAdEC の T_g が $157.5\text{ }^\circ\text{C}$ であったことである (Table 2-2, run 5). この値は, これまでに報告されている CO_2 と末端エポキシドの交互共重合により合成されたポリカルボナートの中で最も高い値であった.

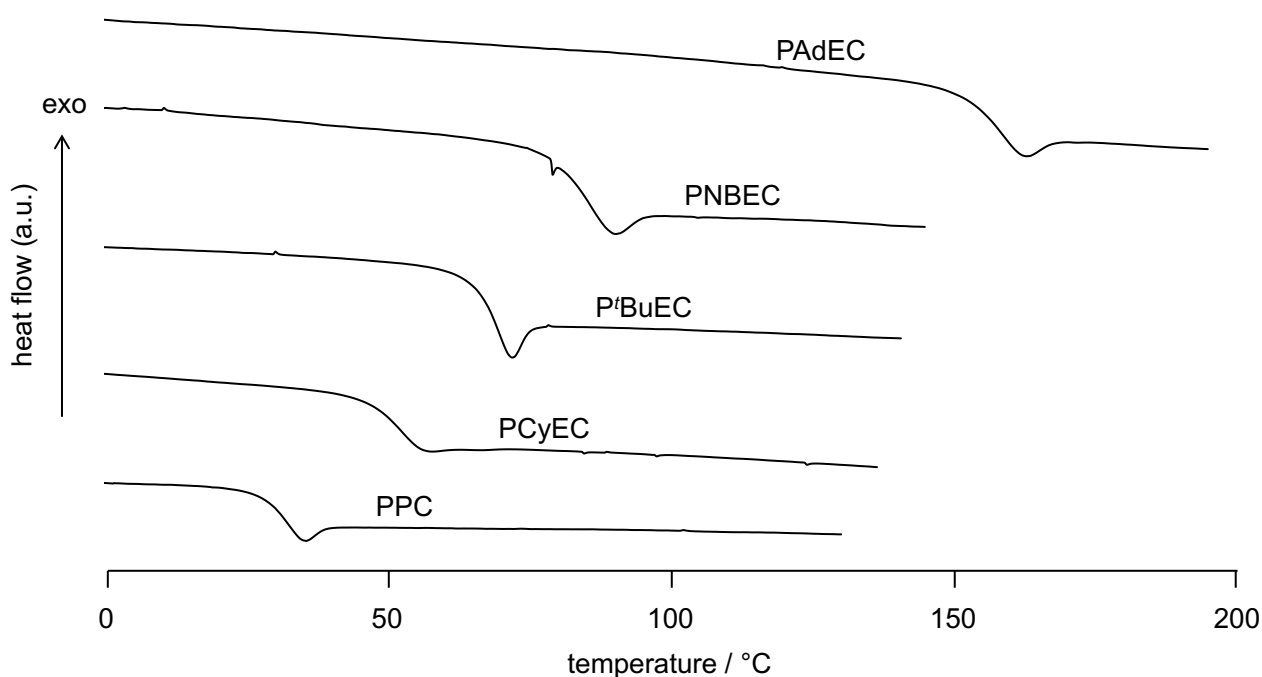


Figure 2-14. DSC curves of polycarbonates ($10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, second heating scan).

第 3 節 結言

この研究において、CO₂ と剛直で嵩高いアルキル置換基を有する末端エポキシドとの交互共重合により分子量分布の狭い交互共重合体を合成した。PAdEC を除くポリマーの重合度は 142 から 240 の間であった。今回の重合の条件は、(TPP)CoCl 触媒による CO₂ と PO の共重合に最適化された条件で実験を行った。エポキシドの側鎖の嵩高さが増すにつれて長い反応時間が必要になっているように見えるが、反応の温度や CO₂ 圧を変えることで、反応時間の短縮は可能になるであろう。DSC 測定の結果は側鎖のアルキル基が剛直で嵩高いほど T_g が高くなることを示した。そして、PAdEC の T_g は 157.5 °C であり、この値は、CO₂ と末端エポキシドとの共重合で合成されたポリカルボナートの中で最も高い値である。

第3章 CO₂とエピハロヒドリンの交互共重合

第1節 緒言

脂肪族ポリカルボナートはカルボナートに由来する極性を有するため、高分子電解質として利用することが提案されている。富永らはポリ(エチレンカルボナート)や側鎖にエーテル鎖を有する CO₂ 由来ポリカルボナートがイオン伝導性を示すことを報告した (Figure 3-1)^{5c}。本論文では、CO₂ 由来ポリカルボナートの導電性を向上させるために、側鎖へのイオン性基の導入を目的とし検討を行った。しかし、イオン性基を有するエポキシドと CO₂ を直接重合させようとしても、イオン性基が重合反応を阻害するため、共重合は進行しないと考えられる (Figure 3-2(A))。そこで、脱離基を有するエポキシドと CO₂ との共重合体を合成したのち、解重合を防ぐために末端基をエステル化し、置換反応により脱離基をイオン性基へと変換することにした (Figure 3-2(B))。脱離基を有するエポキシドとして、購入可能なエピクロロヒドリン (ECH) または、Cl 基より脱離能の優れた Br 基を有するエピブromoヒドリン (EBH) を使用する。

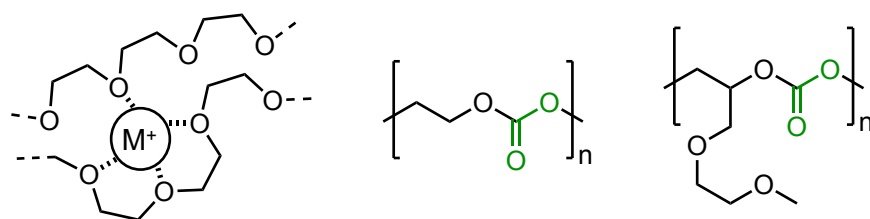


Figure 3-1. Ion conductive polymers.

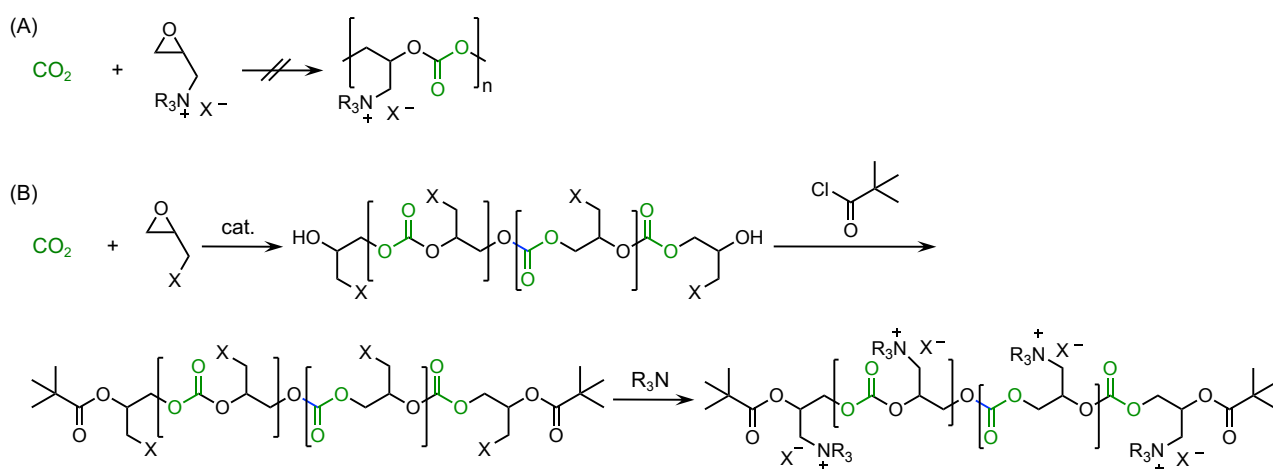


Figure 3-2. Synthesis of CO₂-derived polycarbonates having ionic group.

ECH の単独重合で合成されるポリエーテルは、エポキシ樹脂などに利用されているため、様々な研究が行われているが、CO₂ と ECH の交互共重合の研究報告は少ない。CO₂ と ECH の共重合反応の触媒として Et₂Zn-H₂O³ や希土類錯体⁴⁹ が報告されているが、ECH の単独重合により生じるエーテル結合がコポリマー中に含まれると報告された。2011 年に Lu らはコバルトサレン錯体触媒により、エーテル結合を含まない CO₂ と ECH の交互共重合体の合成を報告した⁵¹。杉本研究室ではコバルトポルフィリン錯体による ECH または EBH と CO₂ の交互共重合を試みたが、ポリカルボナートは生じず、環状カルボナートのみが得られた¹⁶。そこで本論文では触媒となる錯体の金属を亜鉛にすることで、ポリカルボナートが合成できると期待した。CO₂ とエポキシドの交互共重合に有効な亜鉛錯体の多くは Et₂Zn を原料に使用している。しかし Et₂Zn は高価で取り扱いの難しい有機金属である。そこで、より安価で簡便に合成できるグルタル酸亜鉛 (ZnGA) に着目した (Figure 3-3)。ZnGA は CO₂ と PO の交互共重合に有効であることが報告されているが^{41, j}、この研究を着手した時点では CO₂ と ECH の交互共重合についての報告はなかった¹⁷。

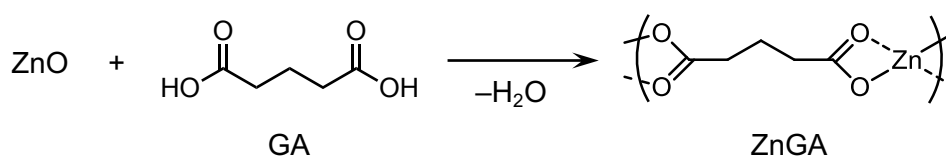


Figure 3-3. Synthesis of zinc glutarate.

ZnGA に触媒される CO₂ と ECH の交互共重合についての開始反応は明確ではないが¹⁷、錯体中に含まれる水が開始剤になるならば、交互共重合体の末端基はヒドロキシ基であると予想した (Figure 3-2 (B))。生成コポリマーと窒素化合物を反応させ、置換反応によりイオン性基へと変換する際、窒素化合物の塩基性により、末端ヒドロキシ基からカルボナート結合への back-biting 反応によりポリマー主鎖の解重合が進行する可能性がある。この back-biting 反応を抑制するために、ポリマー末端のヒドロキシ基をエンドキャッピング反応によりエステルに変換したのち、側鎖の置換反応によりイオン性基を導入する。

第 2 節 結果と考察

3-3-1 CO₂とエピハロヒドリンの交互共重合

CO₂とECHまたはEBHとの交互共重合反応は触媒にZnGAを使用して行った(Figure 3-4). CO₂の圧力は5.0 MPa, 60 °Cに設定したオイルバス中で反応させたモノマーにECHを使用した時, 反応時間1日の¹H NMR(Figure 3-5(up))から算出したECHの転化率(conv.)は63%, GPC(Figure 3-6)から算出した分子量は $M_n = 3500$ ($M_w/M_n = 3.19$)であった. モノマーにEBHを使用した時, 反応時間1日の¹H NMRからポリマー由来のシグナルはほとんど確認できなかった. 反応時間を3日間まで伸ばしても¹H NMRスペクトル(Figure 3-4(down))でポリカルボナート由来のシグナルはほとんど存在せず, 環状カルボナートがわずかに生成していた(4.95 ppm, α -H, 1H, conv. = 9.4%).

ZnGAはCO₂とPOの共重合反応を触媒することが知られており^{4i,j}, 同様に, ECHとの共重合反応にも有効であることがわかった. しかし同じ反応条件において, EBHとCO₂との反応はほとんど進行しなかった. CO₂とECHのコポリマーが合成できたので, 次の高分子反応へ進むことにした.

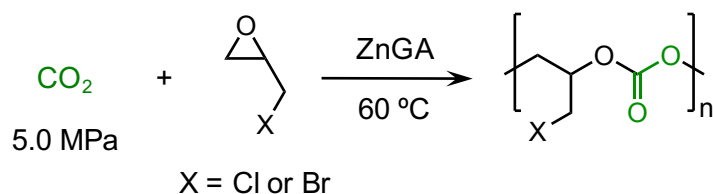


Figure 3-4. Copolymerization of CO₂ and epihalohydrin.

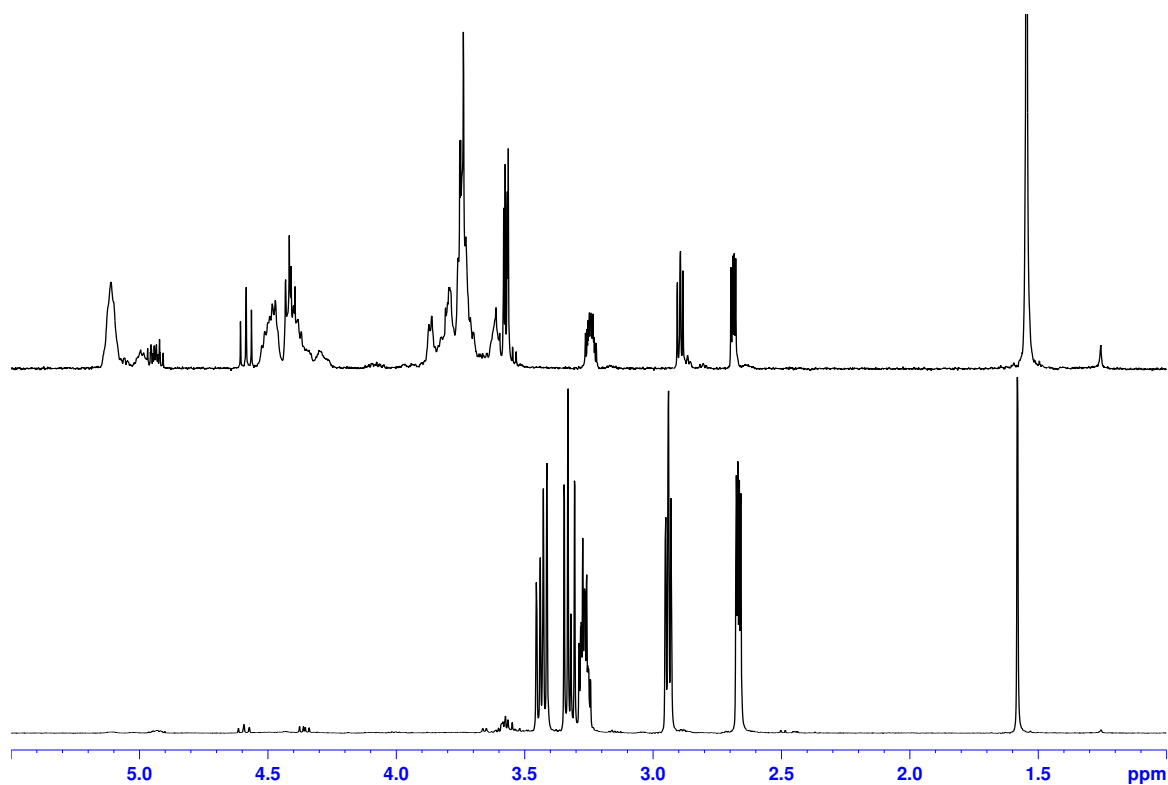


Figure 3-5. ^1H NMR spectra of (up) copolymerization of CO_2 and ECH (reaction time: 1 day); (down) copolymerization of CO_2 and EBH (reaction time: 3 days) (in CDCl_3).

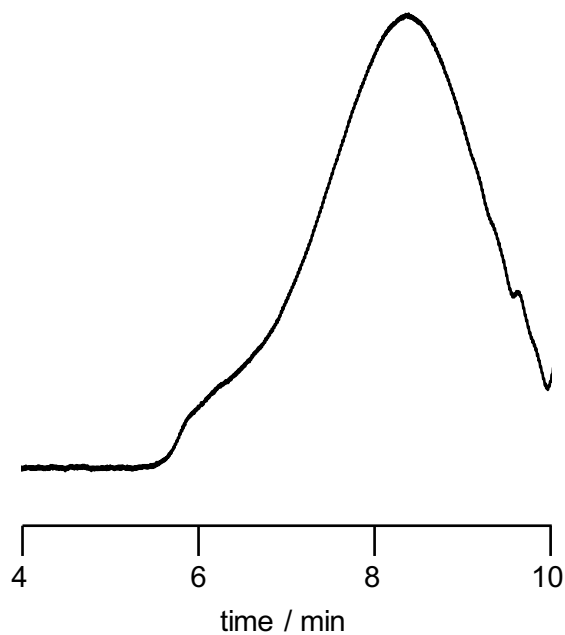


Figure 3-6. GPC chromatogram of copolymerization of CO_2 and ECH (reaction time: 1 day, eluent: THF, RI detector).

3-3-2 ポリ((クロロメチル)エチレンカルボナート)のエンドキャッピング反応

CO₂ と ECH の交互共重合反応をおこない、その反応系に CH₂Cl₂ とピバル酸クロリドを加えて攪拌した(Figure 3-7). 生成物を CHCl₃ に溶かし、その溶液を CH₃OH に注ぎ、ポリマーを再沈殿させることで回収した. 再沈殿の段階で、CH₃OH に可溶性ピバル酸やピバル酸エステルは除けている. 生成物の ¹H NMR スペクトル(Figure 3-8)にポリカルボナート主鎖(5.2–4.9, 4.6–4.2, 3.9–3.5 ppm)および、ポリマー末端の ^tBu 基のプロトン(1.2 ppm)に由来するシグナルが確認できたので、エンドキャッピング反応としてコポリマー末端のエステル化に成功したと判断した. GPC 測定から算出した分子量は $M_n = 7200$ ($M_w/M_n = 2.21$)であった.

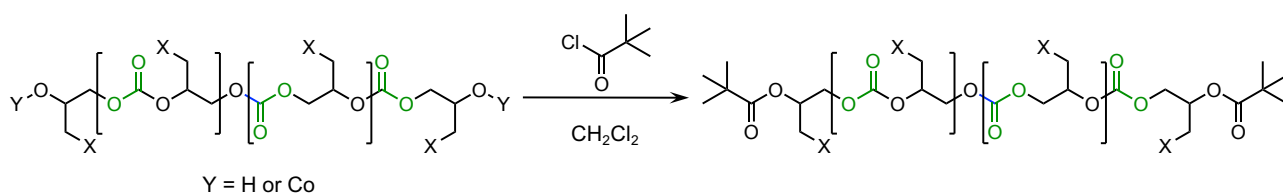


Figure 3-7. End-capping reaction of poly((chloromethyl)ethylene carbonate).

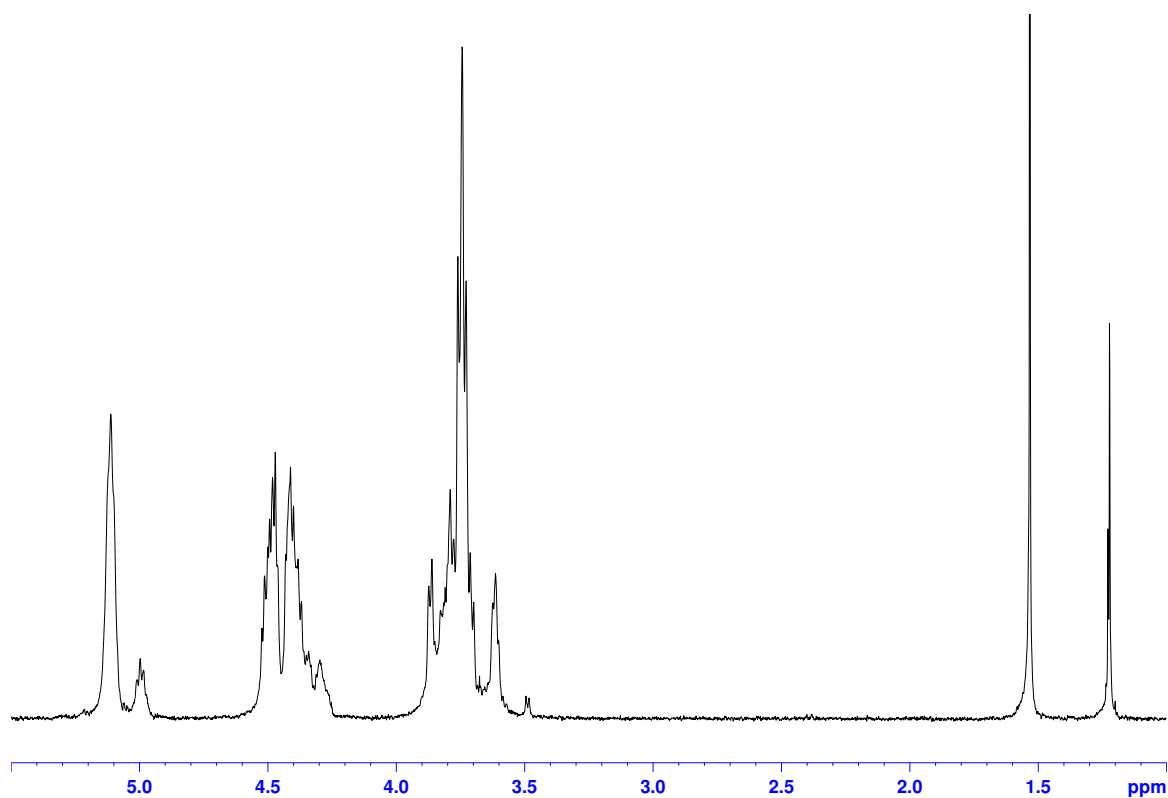


Figure 3-8. ¹H NMR spectrum after end-capping reaction by pivaloyl chloride (in CDCl₃).

第 3 節 結言

ZnGA に触媒される CO_2 とエピハロヒドリンの交互共重合体の合成を試みた。エピハロヒドリンとして ECH または EBH を用いた。モノマーに ECH を使用すると、 CO_2 との共重合反応が進行し、コポリマーが得られた。同じ反応条件で CO_2 と EBH との共重合を試みたが、反応は進行しなかった。高分子反応中に CO_2 と ECH の交互共重合で得られたポリ((クロロメチル)エチレンカルボナート)の解重合が進行しないようにするために、得られたコポリマーの末端基をピバル酸クロリドでエンドキャッピングした。この反応において、主鎖の分解を生じさせることなく、コポリマー末端のヒドロキシ基をエステルに変換できた。

第4章 シンナモイル基を導入したポリ(プロピレンカルボナート)の合成と光反応による架橋

第1節 緒言

高分子をリサイクルする方法にはサーマル、ケミカル、マテリアルリサイクルがある。サーマルリサイクルは使用後の高分子を焼却し、熱エネルギーを取り出し、ケミカルリサイクルは化学反応によりポリマーをモノマーに変換してから再び使用し、マテリアルリサイクルは使用後の高分子をそのまま高分子として再び使用する。資源を有効利用するためにはケミカルリサイクルやマテリアルリサイクルが望ましい。しかし、三次元的に架橋された網目状高分子は不溶、不融であるため、ケミカルリサイクルやマテリアルリサイクルが難しい。そこで網目状高分子の架橋部位を可逆的に結合・切断できる構造が提案されてきた (Figure 4-1)。

Saegusa らは 1990 年に、ポリオキサゾリンの側鎖にフリル基とマレイミド基を導入したポリマーを合成し、Diels-Alder 反応により架橋させ、網目状高分子を合成した。この網目状高分子は加熱により可逆的に脱架橋される最初の報告である¹⁸。Gandini らは 2002 年に、ポリアクリレートにフルフリル基を、両末端にマレイミド基を有するポリマーを Diels-Alder 反応により架橋させ、リサイクル容易なエラストマーを合成した¹⁹。Wang らは 2006 年に、CO₂ と PO、アリルグリシジルエーテルを三元共重合することで得られるポリカルボナートに紫外光を照射し、アリル基部位を架橋することで三次元的に架橋された CO₂ 由来ポリカルボナートの合成を報告した^{5f}。

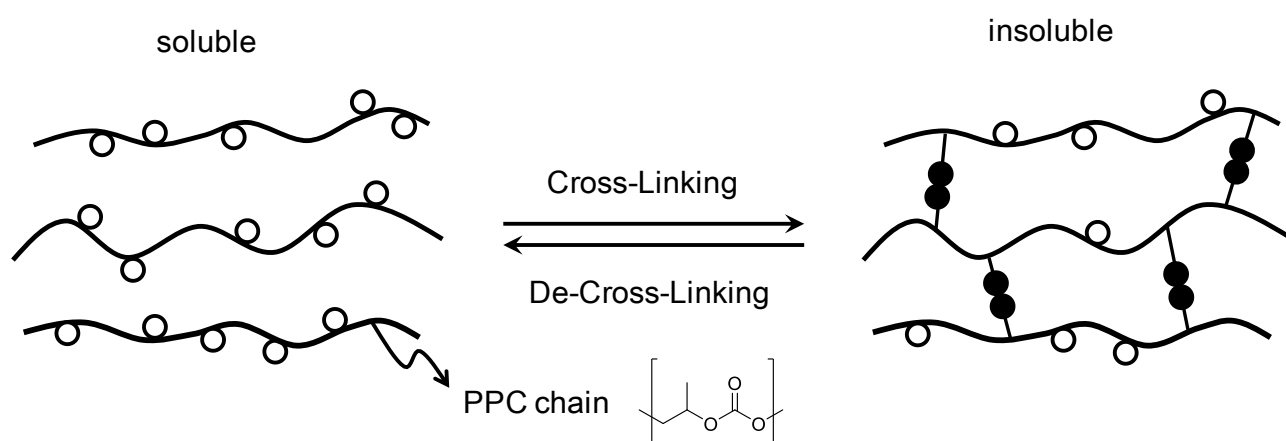


Figure 4-1. Cross-linking and de-cross-linking of polymer.

本テーマでは架橋-脱架橋可能な反応性部位を PPC に導入し、リサイクル容易な網目状 PPC を合成する。そして、架橋前後の物性と架橋が可逆的であるかについて調べる。可逆的な架橋方法として光反応性基に着目した。光反応性基としてケイヒ酸の光[2+2]付加環化に着目し(Figure4-2)²⁰, ケイヒ酸グリシジル (GC) をエポキシドとして用いる。CO₂ と GC の共重合体の合成およびその系に PO を加えた三元共重合体の合成と光反応による架橋について報告する(Figure 4-3)。

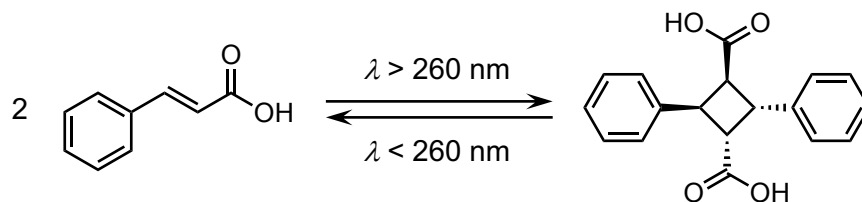


Figure 4-2. Dimerization of cinnamic acid.

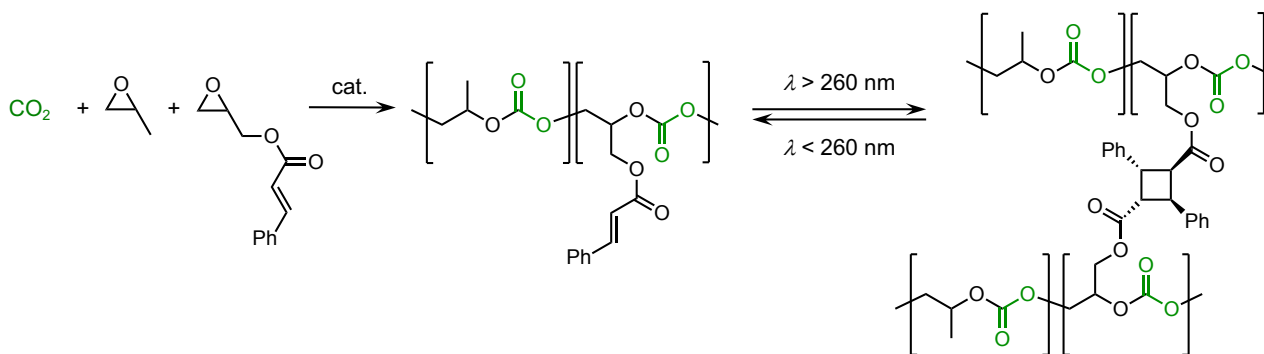


Figure 4-3. Synthesis of cross-linkable de-cross-likable PPC by photo reaction.

第 2 節 結果と考察

4-2-1 CO₂とケイヒ酸グリシジルの交互共重合

CO₂とGCの交互共重合体の合成について報告された研究はない。そこで、CO₂とGCの交互共重合を触媒する金属錯体について探索し、次にCO₂、PO、GC三元共重合体の合成を行うことにした。金属錯体として、コバルト錯体である(TPP)CoClと*rac*-(salcy)CoOBzF₅を、亜鉛錯体としてZnGAを選択した。重合反応の条件は、CO₂とPOの交互共重合で最適化された条件で行った。CO₂とGCの交互共重合では、ポリ((シナモイルオキシメチル)エチレンカルボナート)(PCiEC)の他に、環状(シナモイルオキシメチル)エチレンカルボナート(CCiEC)が生成する可能性がある。実験結果をTable 4-1に示す。

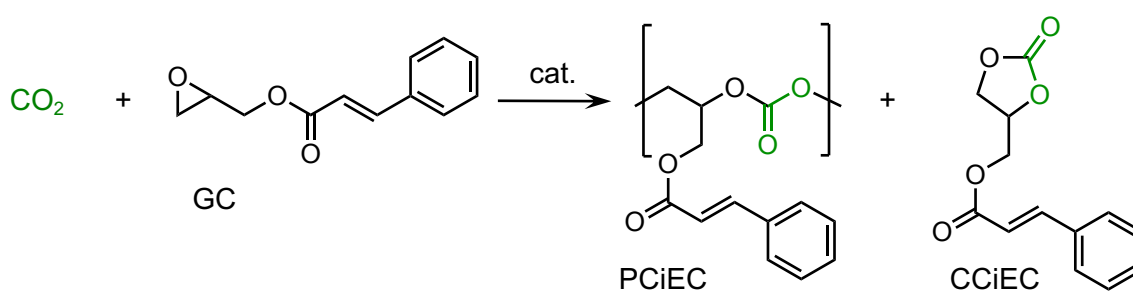


Figure 4-4. Copolymerization of CO₂ and GC.

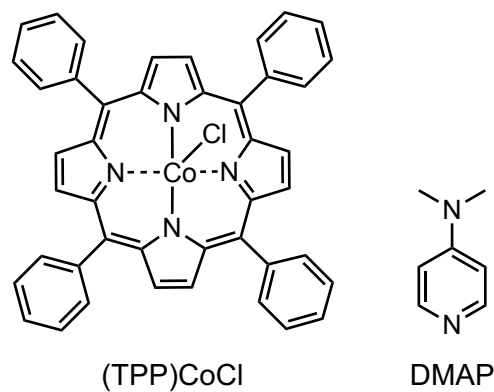


Figure 4-5. (TPP)CoCl and DMAP.

(TPP)CoCl を使用した実験では，オートクレーブに (TPP)CoCl ， DMAP ， GC を [Co]:[DMAP]:[GC]=1:0.75:487 のモル比で加え， CO₂ を 5.0 MPa まで圧入し， 40 °C に設定したオイルバス中で攪拌した．攪拌時間 24 時間， 48 時間の時点で CO₂ を放出し， 反応系のサンプリングを行った．反応混合物を IR， ¹H NMR， GPC にて測定した．反応時間 24 時間での IR スペクトルには， 1802， 1714， 1637 cm⁻¹ に強い吸収が， 1755cm⁻¹ に弱い吸収が現れた (Figure 4-6)． 1714 cm⁻¹ はシンナモイル基のエステルに由来するカルボニル伸縮振動であり， 1637 cm⁻¹ はシンナモイル基の >C=C< 二重結合に由来する伸縮振動である． 1802 cm⁻¹ の吸収は環状カルボナートのカルボニル伸縮振動による吸収であり， 1755 cm⁻¹ の小さな吸収はポリカルボナートのカルボニル伸縮振動による吸収である． IR スペクトルの結果は， 反応系中においてカルボナート結合が存在しているが， 望むポリカルボナートよりも， 副生成物である環状カルボナートの生成が多いことを示唆する． ¹H NMR スペクトルのポリ((シンナモイルオキシメチル)エチレンカルボナート) (PCiEC, 5.25–5.15 ppm, 1H/unit, OC(=O)O–CH–(CH₂)₂)， 環状(シンナモイルオキシメチル)エチレンカルボナート (CCiEC, 5.0–4.9 ppm, 1H, OC(=O)O–CH–(CH₂)₂)， GC (3.35–3.25 ppm, 1H, O–CH–(CH₂)₂) のシグナルから算出した GC の転化率は 37%， PCiEC と CCiEC の比は 20:80 であった (Figure 4-7(up))． この時点での GPC から算出した分子量は M_n = 2800 (M_w/M_n = 1.56) であった． GC の反応をさらに進めるために反応時間を 48 時間まで延ばすと， 転化率は 67% になり， 反応系中のポリカルボナートと環状カルボナートの比は， [PCiEC]:[CCiEC]=20:80 であった (Figure 4-7(down))． このポリマーの分子量は M_n = 12800 (M_w/M_n = 1.24) であった． 反応時間を 48 時間まで延ばすと GC が消費され， ポリマーの分子量が大きくなり， 副生成物である環状カルボナートの生成量も増加することがわかった．

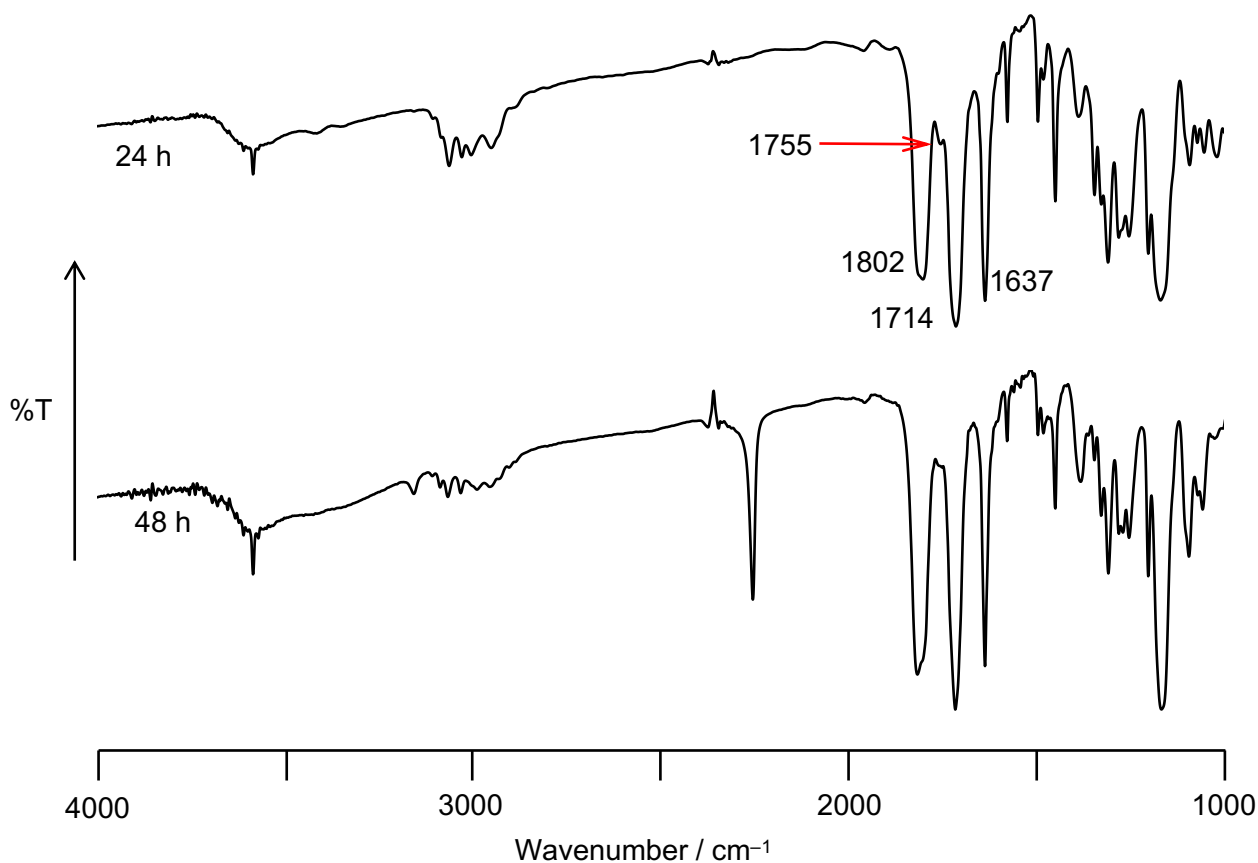


Figure 4-6. IR spectra of copolymerization of CO₂ and GC catalyzed by (TPP)CoCl (up) reaction time: 24 hours; (down) reaction time: 48 hours (Na Cl plate, cast film).

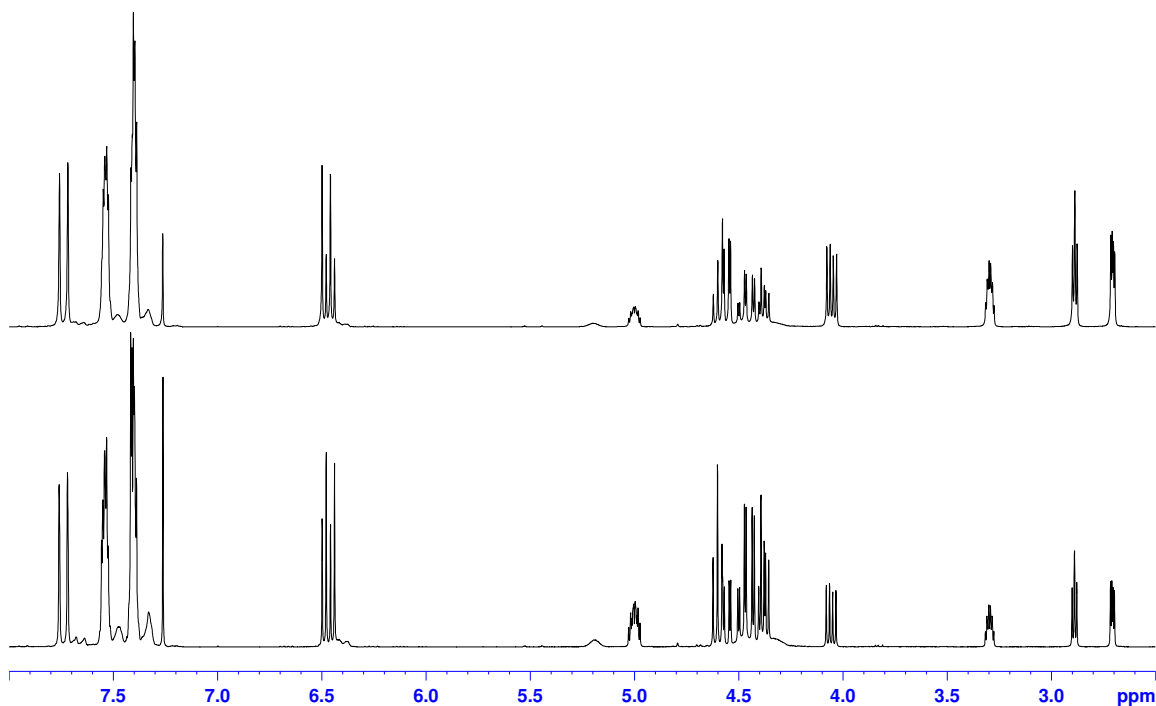


Figure 4-7. ¹H NMR spectra of copolymerization of CO₂ and GC catalyzed by (TPP)CoCl, reaction time (up) 24 hours; (down) 48 hours (in CDCl₃).

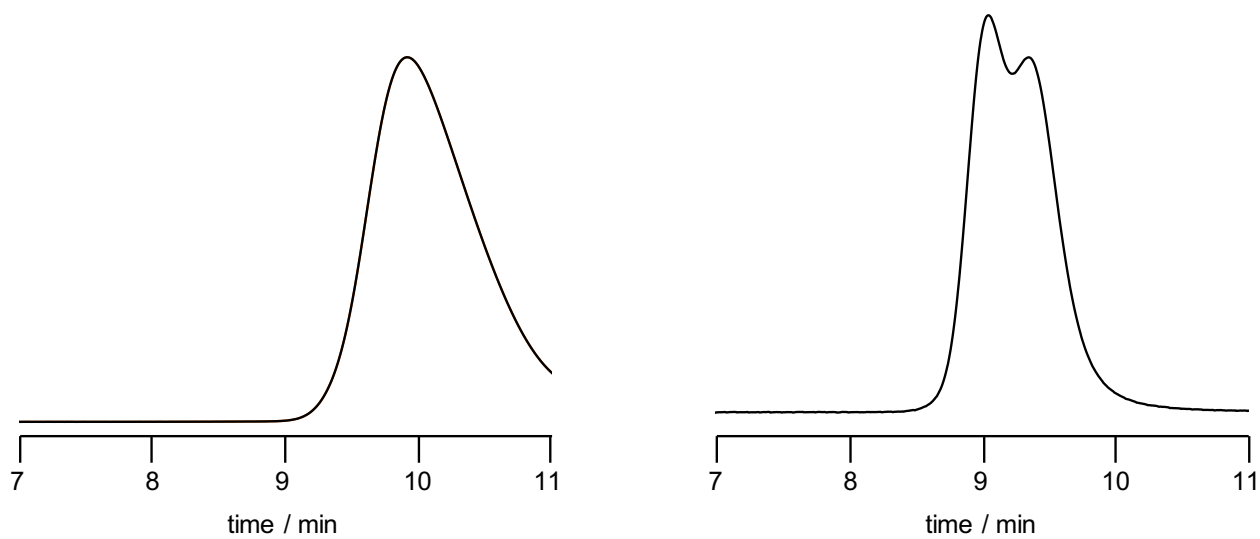


Figure 4-8. GPC chromatograms of copolymerization of CO₂ and GC catalyzed by (TPP)CoCl, reaction time (left) 24 hours; (right) 48 hours (eluent: THF, UV detector).

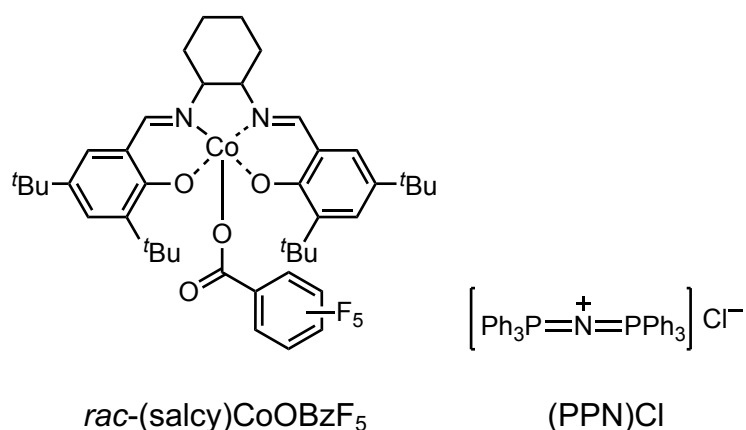


Figure 4-9. *rac*-(salcy)CoOBzF₅ and (PPN)Cl.

rac-(salcy)CoOBzF₅ を使用した実験では、オートクレーブに *rac*-(salcy)CoOBzF₅, (PPN)Cl, GC を [Co]:[(PPN)Cl]:[GC]=1:1:1920 のモル比で加え、CO₂ を 1.3 MPa まで圧入し、25 °C に設定したオイルバス中で攪拌した。攪拌時間 24 時間後の IR スペクトル (Figure 4-10 (up)) には 1804, 1756, 1715, 1637 cm⁻¹ に吸収があり、(TPP)CoCl を使用した時と同様に、環状カルボナート、ポリカルボナート、シナモイル基に由来する吸収である。吸収の強度は 1804 < 1756 cm⁻¹ であるため、環状カルボナートよりポリカルボナートの方がより多く生成していることが示唆される。¹H NMR スペクトル (Figure 4-11 (up)) から算出した GC の転化率は 44% であり、PCiEC と CCiEC の比は 81:19 であった。この時点での分子量は $M_n = 5500$ ($M_w/M_n = 1.63$) であった (Figure 4-12 (left))。GC の転化率を大きくするために反応時間を 48 時間まで延ばした。48 時間後の IR スペクトル (Figure 4-10 (down)) にはポリカルボナートに由来する 1756 cm⁻¹ の吸収がほとんどなくなり、環状カルボナートに由来する 1800 cm⁻¹ の吸収が存在した。また、¹H NMR スペクトル (Figure 4-11 (down)) からもポリカルボナートのシグナルはほとんどなくなり、CCiEC のシグナルが存在した。GC の転化率を計算すると、60% であり、PCiEC と CCiEC の比は 9:91 であった (Figure 4-11 (down))。理想的にポリマー鎖が成長すると、GPC のクロマトグラムは二峰性になると予想したが、高分子量側に肩のあるブロードな単峰性のチャートが得られ、 $M_n = 7100$ ($M_w/M_n = 1.55$) であった (Figure 4-12 (right))。高分子量側に肩のあるブロードなチャートは、ポリマーは生成したが、バックバイティング反応により解重合が進行したことを示唆する。40% の GC が未反応のままであるにもかかわらず、反応時間を延長することで生成ポリマーの解重合が進行している。従って、*rac*-(salcy)CoOBzF₅ を触媒とする重合では望みのポリマーを得にくいと判断した。

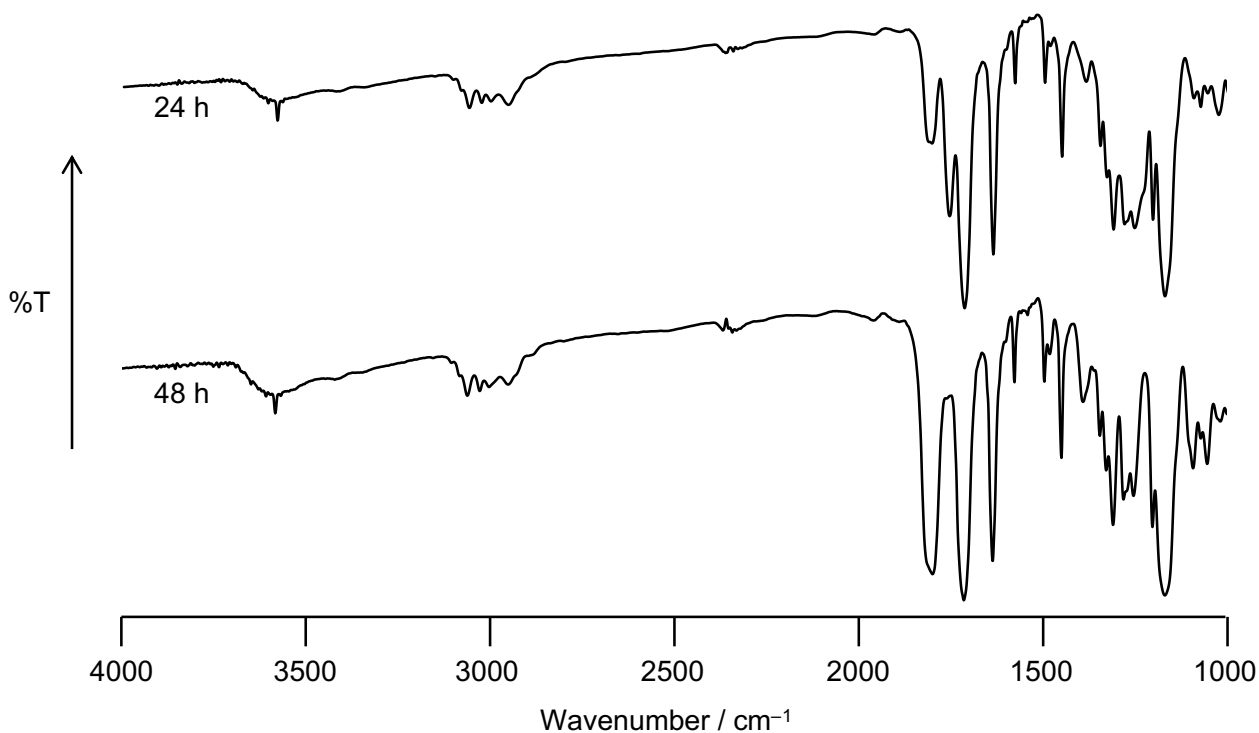


Figure 4-10. IR spectra of copolymerization of CO₂ and GC catalyzed by *rac*-(salcy)CoOBzF₅ (up) reaction time: 24 hours; (down) reaction time: 48 hours (Na Cl plate, cast film).

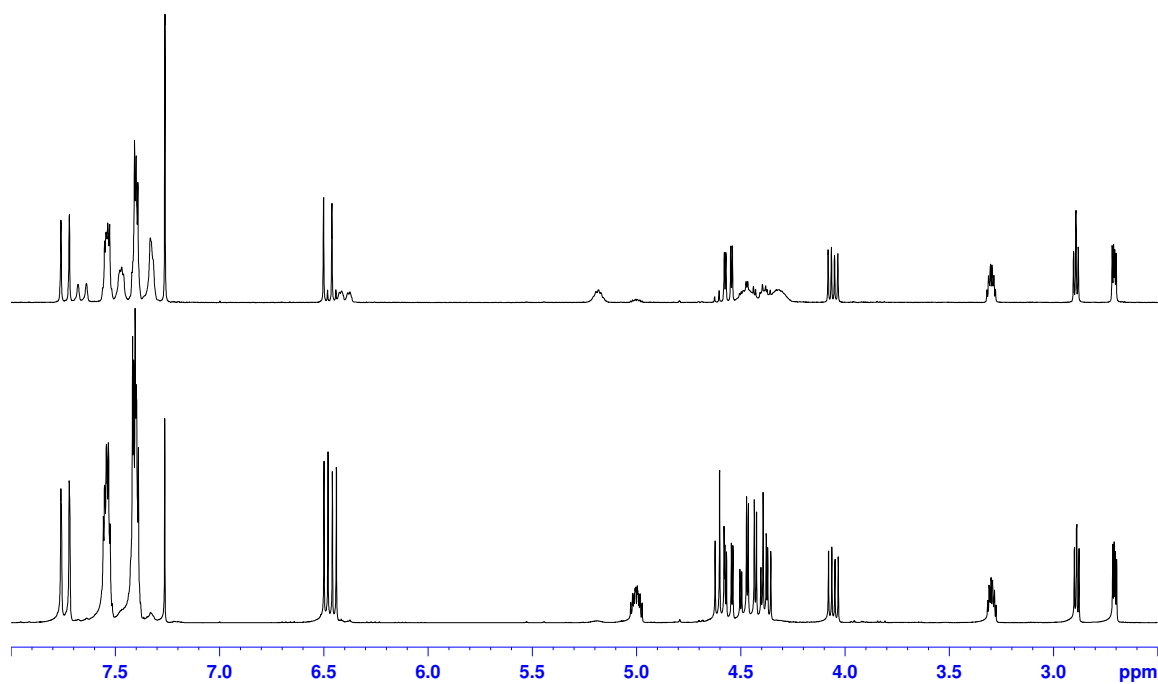


Figure 4-11. ¹H NMR spectra of copolymerization of CO₂ and GC catalyzed by *rac*-(salcy)CoOBzF₅, reaction time (up) 24 hours; (down) 48 hours (in CDCl₃).

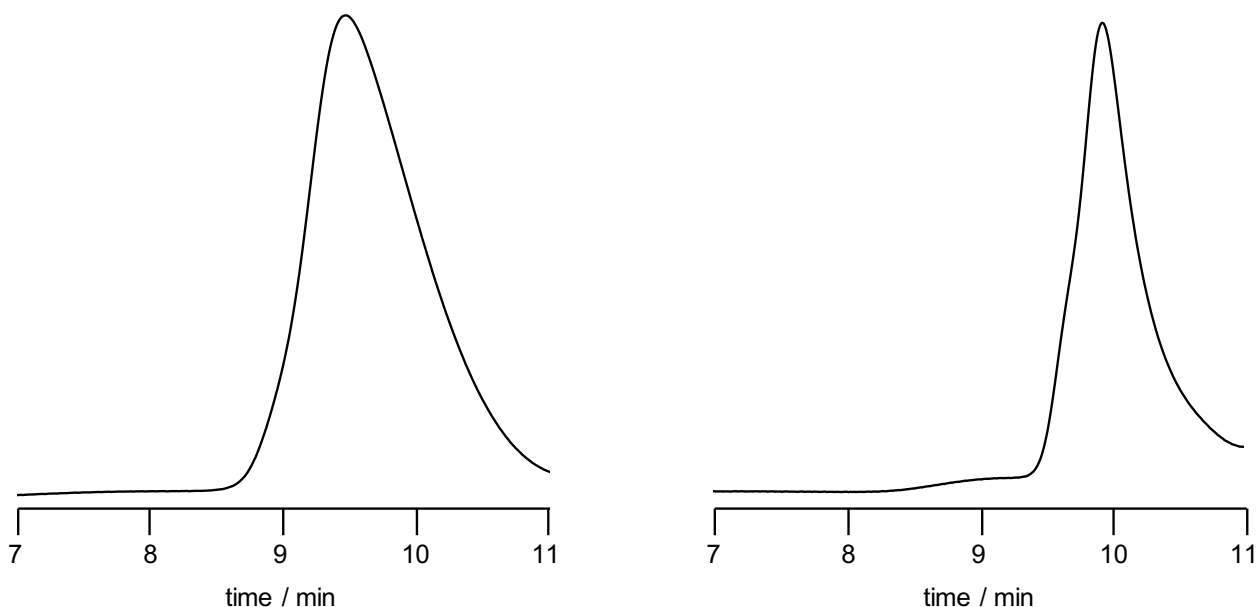


Figure 4-12. GPC chromatograms of copolymerization of CO₂ and GC catalyzed by (salcy)CoOBzF₅, reaction time (left) 24 hours; (right) 48 hours (eluent: THF, UV detector).

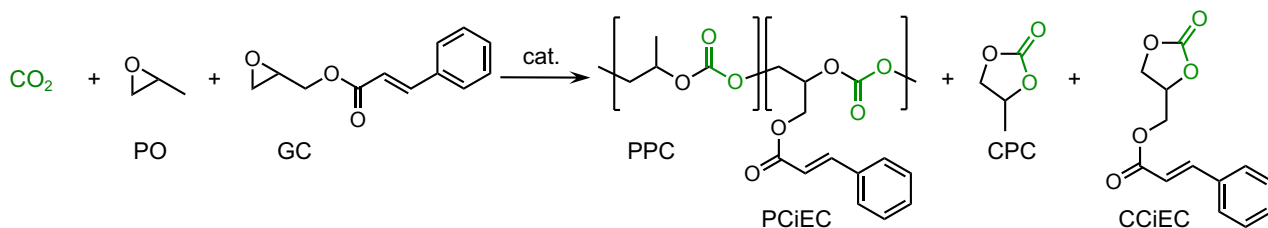
ZnGA は調製が容易であり、CO₂ と PO の交互共重合を触媒する錯体であるが、溶媒に不溶であるため、反応系中のエポキシドとのモル比を正確に計算できない。ZnGA を使用した実験では、オートクレーブに ZnGA (200 mg) と GC (4.0 mL, 23.7 mmol) を加えて実験を行った。CO₂ を 5.0 MPa まで圧入し、60 °C に設定したオイルバス中で攪拌した。反応時間 24 時間での IR および ¹H NMR スペクトルから、ほとんどの GC が未反応のままであることがわかった。反応時間 48 時間の ¹H NMR スペクトル測定において PCiEC や CCiEC 由来のシグナルはほとんど存在せず、予期せぬシグナルが現れた。これらの結果より、ZnGA を触媒とする反応では PCiEC を合成できない判断した。以上の結果より、CO₂, PO, GC 三元共重合反応のためには、CO₂ と GC の共重合反応を触媒し、かつ、環状カルボナートの生成が少ない(TPP)CoCl を触媒として使用することにした。

Table 4-1. Copolymerization of CO₂ and GC. ^a

run	cat.	time (hours)	conv. ^e (%)	M_n^f (g mol ⁻¹)	M_w/M_n^f	[PCiEC]:[CCiEC] ^e
1 ^b	(TPP)CoCl	24	37	2800	1.4	20:80
		48	67	12800	1.2	20:80
2 ^c	<i>rac</i> -(salcy)CoOBzF ₅	24	44	5500	1.6	81:19
		48	60	7100	1.6	9:91
3 ^d	ZnGA	24	–	–	–	–
		48	–	–	–	–

(a) Stainless steel autoclave (150 mL); (b) [GC]:[Co]=487:1, CO₂ = 5.0 MPa, temperature = 40 °C; (c) [GC]:[Co]=1920:1, CO₂=1.3 MPa, temperature = 25 °C; (d) [GC]:[ZnGA] = 4.0 mL:0.20 g, CO₂=5.0 MPa, temperature = 60 °C; (e) Determined by ¹H NMR spectroscopy (in CDCl₃); (f) Determined by GPC calibrated with polystyrene standards, eluent: THF, UV detector.

4-2-2 CO₂, PO, GC 三元共重合体の合成



オートクレーブに(TPP)CoCl(0.0474 mmol), DMAP(0.0356 mmol)を加え, 窒素雰囲気下にしたのち, GC(11.6 mmol)とPO(11.8 mmol)を加えた. エポキシドと触媒の比は [PO]:[GC]:[Co]:[DMAP]=250:250:1:0.75 である. CO₂を 5.0 MPa まで圧入し, 40 °C に設定したオイルバス中で 48 時間攪拌したのち, 反応混合物を IR, ¹H NMR, GPC にて測定した. 反応混合物の IR スペクトル(Figure 4-13)には 1806, 1752, 1716, 1637 cm⁻¹ に吸収があった. それぞれの吸収は, 環状カルボナートのカルボニル伸縮振動, ポリカルボナートのカルボニル伸縮振動, シンナモイル基のカルボニル伸縮振動, シンナモイル基の>C=C<伸縮振動に由来する. ¹H NMR スペクトル(Figure 4-14)には 5.2 ppm と 5.0 ppm にブロードなシグナルがあり, これらは PCiEC, PPC, CCiEC のα水素に由来するシグナルである. また, GC の転化率は 70%であった. PO は沸点 34 °C の液体であるため, CO₂を放出する時に反応系から除去され, 正確な転化率が算出されていない. GPC 測定の結果では二峰性のクロマトグラムが得られた(Figure 4-15). 高分子両側のピーク(M_{p2} = 27700)は錯体に含まれる水が開始剤になったコポリマー, 低分子両側のピーク(M_{p2} = 15200)は錯体の軸配位子が開始剤になったコポリマーであり, コポリマーの数平均分子量は M_n = 18600 (M_w/M_n = 1.20)であった. 反応系中に加えたエポキシドの単独重合により, 望まないエーテル結合が生じる可能性がある. しかし, 生成物の ¹H NMR スペクトルの 3.0–3.5 ppm にはモノマーである PO と GC のシグナルしかないため, カルボナート結合の割合は>99%であると言える. 同様に, 反応系に加える PO と GC の割合を変えて, PPC と PCiEC の組成比の異なるポリマーを合成した(Table 4-2, run 2–10). Table 4-2, run 2–5 で合成した三元共重合体は光照射のために, run 6–10 では T_gを比較した. PPC(M_n = 16600, n = 163)の T_gは 26.8 °C (Table 4-2, run 6), PCiEC(M_n = 16600, n = 67)の T_gは 56.8 °C であった(Table 4-2, run 10). 三元共重合体においては, PCiEC ユニットが増えるにつれて T_gが高くなり, PCiEC のみの T_gに近づいた.

Table 4-2. Terpolymerization of CO₂, PO and GC. ^a

run	[PO] ₀ :[GC] ₀ ^b	time	yield ^c	M _n ^d	M _w /M _n ^d	[PPC]:[PCIEC] ^e	C. L. ^e	T _g ^f
		(h)	(%)	(g mol ⁻¹)			(%)	(°C)
1 ^g	50 : 50	48	19	18600	1.20	29 : 63	>99	- ⁱ
2 ^h	10 : 90	24	13	8000	1.17	3 : 31	>99	53.5
3 ^h	26 : 74	24	18	9900	1.18	9 : 36	>99	59.5
4 ^h	50 : 50	24	24	13000	1.18	27 : 41	>99	56.8
5 ^h	75 : 25	24	39	17100	1.17	66 : 42	>99	53.3
6 ^g	100 : 0	48	66	16600	1.30	163 : 0	>99	26.8
7 ^g	90 : 10	48	76	20800	1.26	160 : 18	>99	34.6
8 ^g	80 : 20	48	78	18700	1.27	107 : 31	>99	40.2
9 ^g	50 : 50	48	77	22400	1.20	51 : 69	>99	54.7
10 ^g	0 : 100	48	32	16600	1.27	0 : 67	>99	56.8

(a) Stainless steel autoclave (150 mL), [epoxide]:[Co]:[DMAP] = 500 : 1 : 0.75, CO₂ = 5.0 MPa, temperature = 40 °C; (b) Feed ratio of PO and GC (mol% : mol%); (c) Isolated yield; (d) Estimated by GPC on the basis of polystyrene standards, eluent: THF, UV detector; (e) ¹H NMR, solvent: CDCl₃, the ratio of DP; (f) Estimated by DSC; (g) (TPP)CoCl = 0.05 mmol; (h) (TPP)CoCl = 0.10 mmol; (i) not measured.

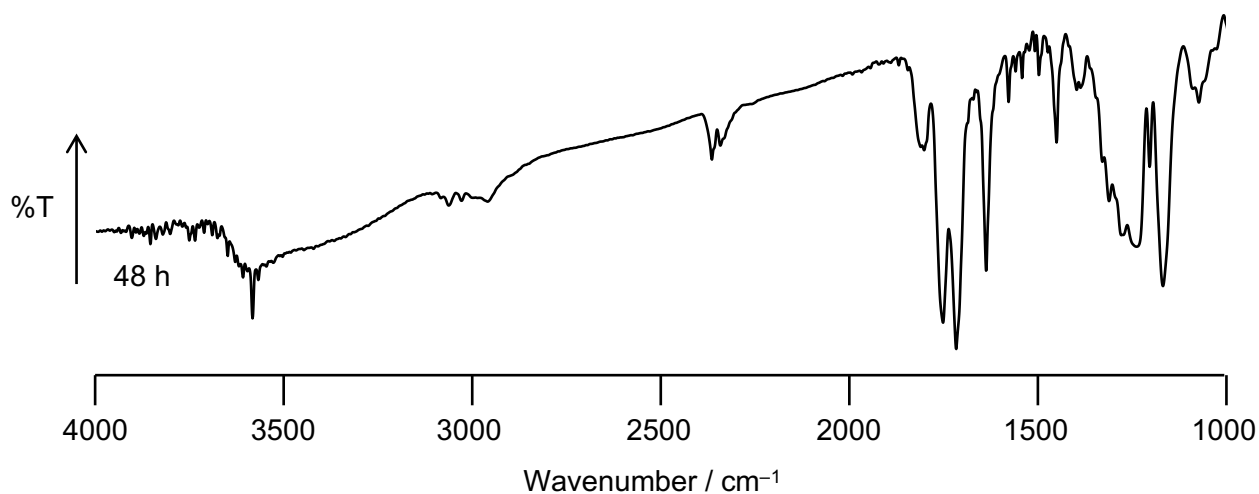


Figure 4-13. IR spectrum of terpolymerization of CO₂, PO, and GC (reaction time: 48 hours, NaCl plate, cast film, Table 4-2, run 1).

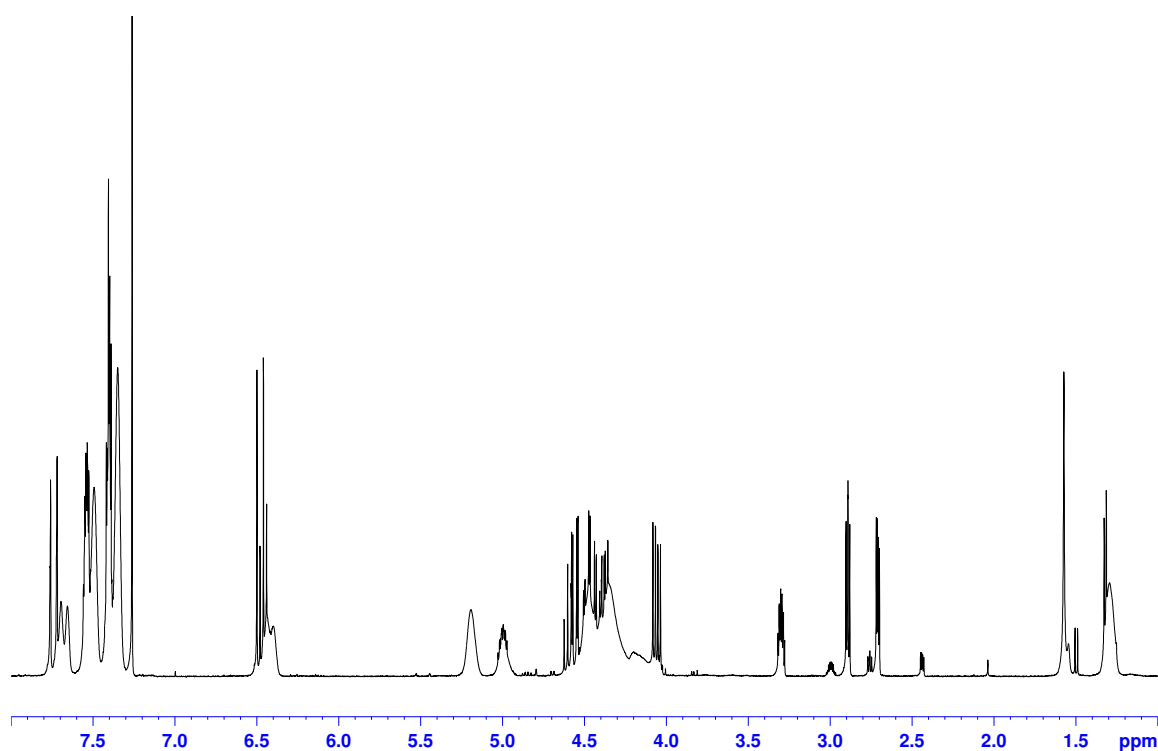


Figure 4-14. ¹H NMR spectrum of terpolymerization of CO₂, PO, and GC (reaction time: 48 hours, in CDCl₃, Table 4-2, run 1).

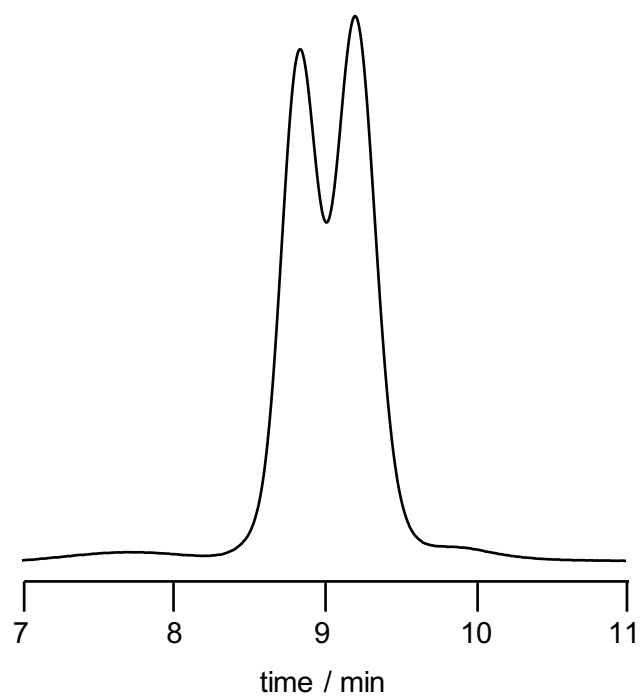


Figure 4-15. GPC chromatogram of terpolymerization of CO₂, PO, and GC (reaction time: 48 hours, in CDCl₃, Table 4-2, run 1).

4-2-3 三元共重合体の UV-vis 吸収スペクトル測定

得られた三元共重合体を光反応により架橋させるために、三元共重合体が吸収する光の波長について調べた。三元共重合体 (Table 4-2, run 1) を THF に溶かし、UV-vis 吸収スペクトル測定をおこなった (Figure 4-16)。測定波長 200–400 nm の範囲において、218 nm と 277 nm に吸収極大が存在した。277 nm を極大とする吸収は、230–310 nm の範囲に広がりがあった。そこで、ハンディ型 UV ランプ ($\lambda = 254$ nm, 6 W) を使用して、三元共重合体に光照射することにした。

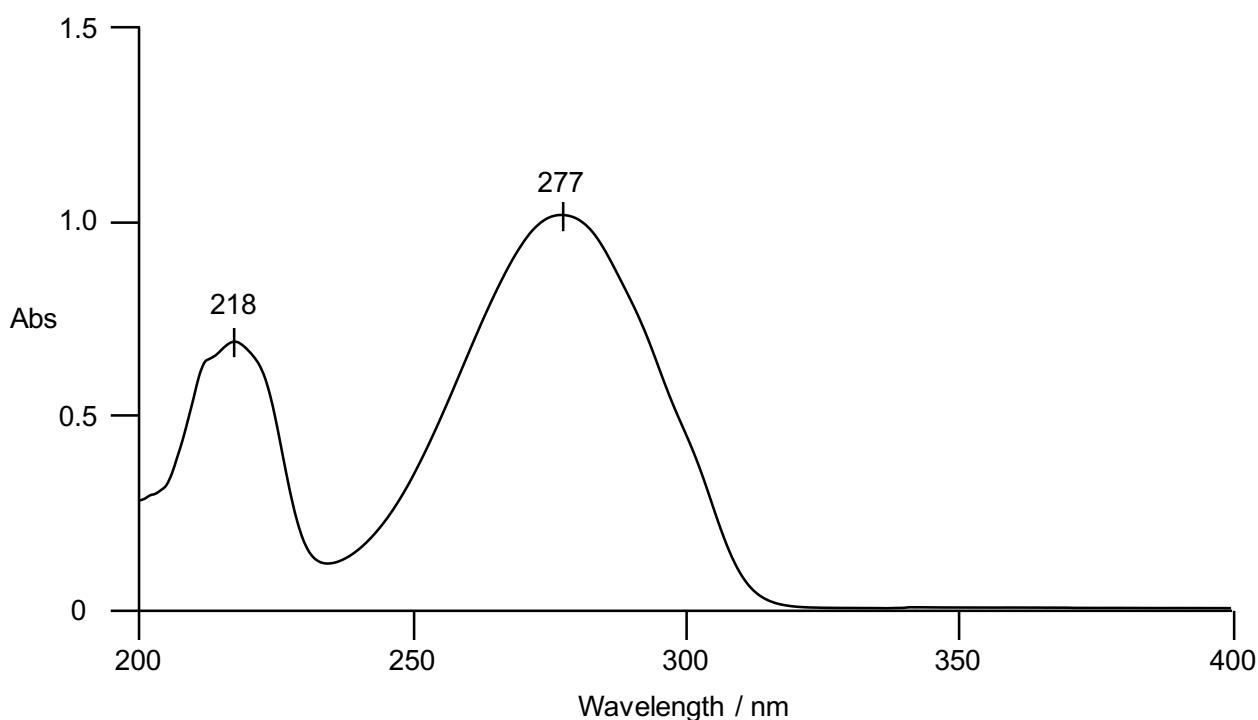


Figure 4-16. UV-vis absorption spectrum of terpolymer (quartz cell, in THF, The concentration was adjusted to Abs = 1 at absorption maximum.)

4-2-4 三元共重合体フィルムへの光照射

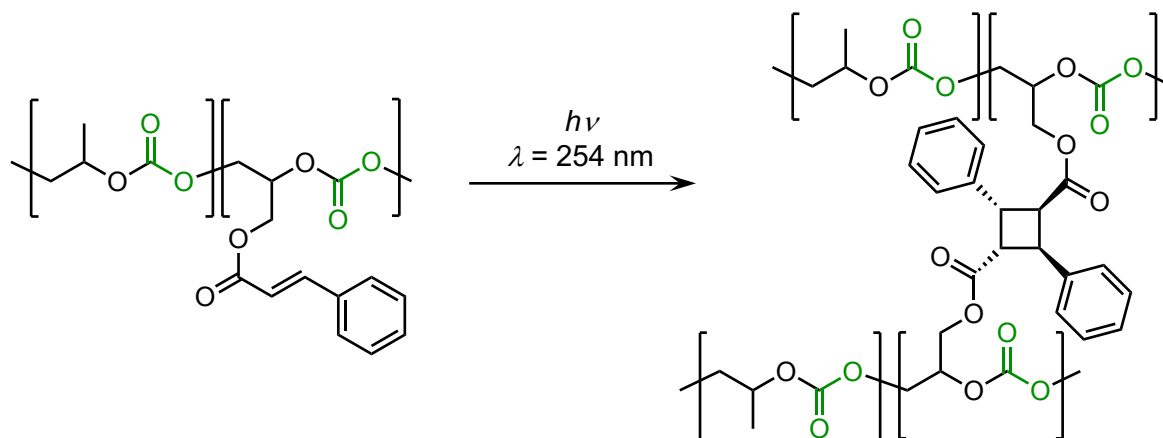


Figure 4-17. Cross-linking of terpolymer by light irradiation.

三元共重合体への光照射により、シンナモイル基の C=C 二重結合が消失し、シクロブタン環が形成されることを期待し、実験をおこなった。三元共重合体をクロロホルムに溶解し、岩塩板上にのせ、乾燥させることで三元共重合体のキャストフィルムを作成した。光照射前の IR スペクトル測定では $1753, 1715, 1636 \text{ cm}^{-1}$ に吸収があり (Figure 4-18 (up)), それぞれ、ポリカルボナートのカルボニル伸縮振動、シンナモイル基のカルボニル伸縮振動、シンナモイル基のオレフィン伸縮振動に由来する。光反応により、理想的にシンナモイル基の二量化が進行すれば、オレフィン伸縮振動である 1636 cm^{-1} の吸収が消失し、カルボニル伸縮振動に由来する吸収はそのまま残ると予想した。しかし、光照射 1 時間後のスペクトル (Figure 4-18 (down)) には、 1636 cm^{-1} に吸収があり、その強度は光照射前のスペクトルとほとんど変わらず、 1748 cm^{-1} を吸収極大とし、低波数側に肩のある吸収が現れた。

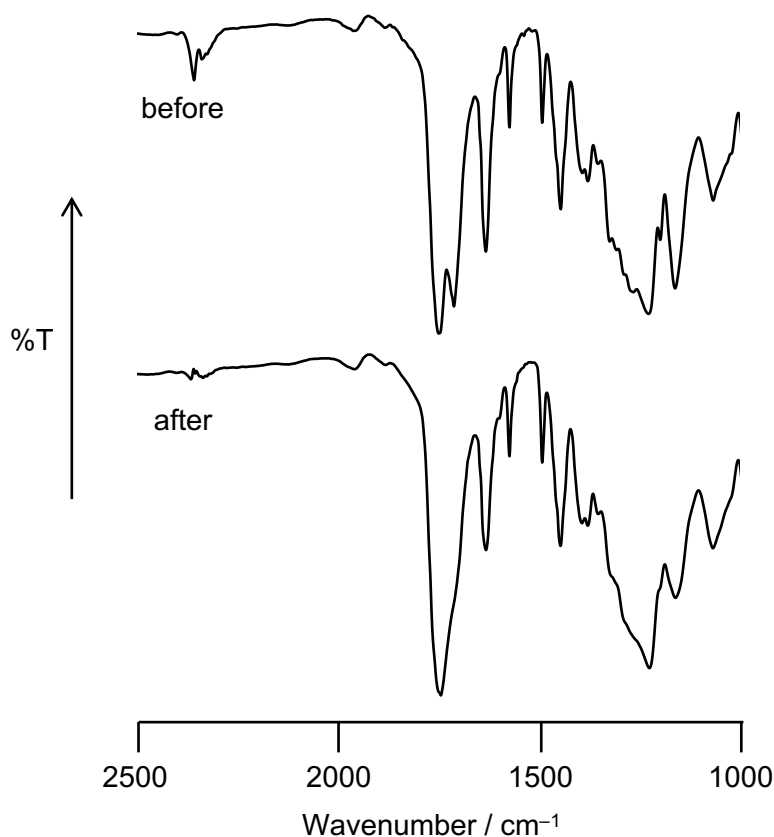


Figure 4-18. IR spectra of terpolymer (up) before light irradiation; (down) after light irradiation (1 hour).

シンナモイル基のカルボニル結合は α,β -不飽和カルボニル結合である。共鳴効果により $>C=O$ 結合長が長くなるため吸収振動数を減少させ、吸収は低波数側に現れる。すなわち、ポリマー鎖のいくつかの $>C=C<$ 二重結合がシクロブタン環に変化することで、そのような吸収振動数を減少させる効果が無くなる。そのため、シンナモイル基のカルボニル伸縮振動がより高波数側に現れたのであろう。未反応の $C=C$ 結合による共鳴効果を受けたシンナモイル基のカルボニル伸縮振動、光反応により生じた飽和アルキル基に隣接するシンナモイル基のカルボニル伸縮振動、ポリカルボナートのカルボニル伸縮振動によるそれぞれの吸収が近傍に存在するため、 1748 cm^{-1} に極大値をもつ吸収として現れたと考えられる。従って、IR スペクトル測定の結果は、三元共重合体のキャストフィルムに1時間の光照射をすることで、 $C=C$ 二重結合の光反応により、シクロブタン環が生成し、エステルのカルボニル伸縮振動が高波数側へ移動したことを示している。

4-2-5 共重合体プレートへの光照射

直鎖状 PPC はクロロホルム, アセトン, THF などの非プロトン性溶媒に溶解する. 一般的に, 溶解性のある直鎖状高分子を架橋して, 網目状高分子にすると, 溶解性がなくなる. 本論文でも三元共重合体に光照射し, 光反応により架橋させることで溶媒への溶解性が消失することを期待して実験を行った.

まず三元共重合体をホットプレート上で加熱し, 板状に成形したサンプルを用意した. そのサンプルにハンディ型 UV ランプ ($\lambda = 254 \text{ nm}$, 6 W) を使用して光照射を行い, 光照射後のポリマーに THF を加えることで, 可溶性部分と不溶性部分に分け, 不溶性部分の割合について調べた. 実験結果を Table 4-3 に示す. 暗所で保存したサンプルに THF を加えると, 全てのサンプルにおいて不溶性物質は生じなかった. 光照射前のプレート状に成形したサンプルの重さは 92–151 mg の範囲であった. それぞれのサンプルに 254 nm の波長の光を 1 時間, または 3 時間照射したのち, THF を加えると, 不溶性の物質が生じた. 最も多くの不溶性物質が生じたものは, [PPC]:[PCiEC]=66:42 のサンプルに 3 時間光照射した時に, 光照射前に比べて 1.5% の不溶性物質が生じた. どのサンプルの場合も反応時間 1 時間と 3 時間で生じた不溶性物質の割合は 1% 前後と低い割合であり, 照射時間を長くしても不溶性物質の割合はほとんど増加しなかった. 光反応は, 光が透過しない厚みのある物質では, 光に暴露されている表面でしか反応できない. 今回準備したサンプルは, 板状に成形しており, 光照射してもサンプルの表面だけが光反応により架橋され, バルクの部分は光が透過しないため反応がほとんど進行しなかったのではないかと考えられる. 光反応による架橋部位の割合を増やし, 不溶性物質の割合を増やすためには, サンプルの表面積を大きくする必要があると考えられる.

Table 4-3. Light irradiation to copolymer plate. ^a

run	[PPC]:[PCiEC]	weight (mg)	time (h)	insoluble (mg) (%yield)
1	3 : 31	– ^b	–	0 (0)
		130	1	0.5 (0.4)
		151	3	1.3 (0.9)
2	9 : 36	–	–	0 (0)
		121	1	0.7 (0.6)
		139	3	1.2 (0.9)
3	27 : 41	–	–	0 (0)
		92	1	0.5 (0.5)
		96	3	1.0 (1.0)
4	66 : 42	–	–	0 (0)
		102	1	0.8 (0.8)
		114	3	1.7 (1.5)

(a) Hg lamp, 6 W, $\lambda = 254$ nm. (b) The samples were stocked in the dark.

第 3 節 結言

CO₂ 由来 PPC を架橋させるために側鎖に光反応性基であるシンナモイル基を導入した PPC を設計した。はじめに、CO₂ と GC の交互共重合を触媒する金属錯体の探索を行った。金属錯体として、CO₂ とプロピレンオキシドの交互共重合に使用される(TPP)CoCl, (salcy)CoOBzF₅, ZnGA を選択した。それぞれ CO₂ と PO の交互共重合に最適化された反応条件において、PO の代わりに GC を使用した反応系で実験を行った。その結果、(TPP)CoCl が CO₂ と GC の交互共重合を触媒し、副生成物である環状カルボナートの生成量が少ない触媒であることがわかった。次に、(TPP)CoCl を触媒に用いて CO₂, PO, GC の三元共重合反応を行った。PO と GC の初期濃度を変えることで PPC ユニットと PCiEC ユニットを含む三元共重合体を合成した。最後に、得られた三元共重合体の光反応性と光反応後の溶媒への溶解性について評価した。三元共重合体にハンディ型 UV ランプ($\lambda = 254 \text{ nm}$, 6 W)を使用して光照射を行った。光照射後のポリマーに THF を加えると、不溶性物質が生じた。この結果は、光反応によりシンナモイル基が二量化することで網目状構造を形成し、可溶性のポリカルボナートを不溶性に変換できた。

第 5 章 総括

第 2 章では、CO₂ と剛直で嵩高いアルキル置換基を有する末端エポキシドとの交互共重合により分子量分布の狭い交互共重合体を合成した。PAdEC を除くポリマーの重合度は 142 から 240 の間であった。今回の重合の条件は、(TPP)CoCl 触媒による CO₂ と PO の共重合に最適化された条件で実験を行った。エポキシドの側鎖の嵩高さが増すにつれて長い反応時間が必要になっているように見えるが、反応の温度や CO₂ 圧を変えることで、反応時間の短縮は可能になるであろう。DSC 測定の結果は側鎖のアルキル基が剛直で嵩高いほど T_g が高くなることを示した。そして、PAdEC の T_g は 157.5 °C であり、この値は、CO₂ と末端エポキシドとの共重合で合成されたポリカルボナートの中で最も高い値である。

第 3 章では、CO₂ とエピハロヒドリンの交互共重合体の合成を試みた。エピハロヒドリンとして ECH または EBH を用いた。モノマーに ECH を使用すると ZnGA に触媒される CO₂ との共重合反応が進行することがわかった。続く高分子反応中に末端基からの解重合が進行しないようにするために、得られたポリ((クロロメチル)エチレンカルボナート)の末端基をピバル酸クロリドでエンドキャッピングした。Cl 基よりも脱離能の大きい Br 基を有する EBH との共重合は進行しないことがわかった。

第 4 章では、CO₂ 由来 PPC を架橋させるために側鎖に光反応性基であるシンナモイル基を導入した PPC を設計した。はじめに、CO₂ と GC の交互共重合を触媒する金属錯体の探索を行った。金属錯体として、CO₂ とプロピレンオキシドの交互共重合に使用される (TPP)CoCl, *rac*-(salcy)CoOBzF₅, ZnGA を選択した。それぞれ CO₂ と PO の交互共重合に最適化された反応条件において、PO の代わりに GC を使用した反応系で実験を行った。その結果、(TPP)CoCl が CO₂ と GC の交互共重合を触媒し、副生成物である環状カルボナートの生成量が少ない触媒であることがわかった。次に、(TPP)CoCl を触媒に用いて CO₂, PO, GC の三元共重合反応を行った。PO と GC の初期濃度を変えることで PPC ユニットと PCiEC ユニットを含む三元共重合体を合成した。最後に、得られた三元共重合体の光反応性と光反応後の溶媒への溶解性について評価した。三元共重合体にハンディ型 UV ランプ ($\lambda = 254 \text{ nm}$, 6 W) を使用して光照射を行った。光照射後のポリマーに THF を加えると、不溶性物質が生じた。この結果は、光反応によりシンナモイル基が二量化することで網目状構造を形成し、可溶性のポリカルボナートを不溶性に変換できた。

本論文では CO₂ との交互共重合のモノマーに末端エポキシドを用いて、高い T_g , 反応性基を有する、または不溶性の CO₂ 由来ポリカルボナートを合成し、それらの物性について報告した。

第6章 実験

6-1 測定

NMRスペクトルは CDCl_3 を溶媒に使用してBruker DPX-400 spectrometer (400 MHz for ^1H , 100 MHz for ^{13}C , 30 °C)にて測定した. 化学シフトは tetramethylsilane (δ 0.00ppm for ^1H), または chloroform (δ 77.0ppm for ^{13}C)を基準に求めた. 赤外吸収 (IR)スペクトルは, NaCl plate上に試料の CHCl_3 溶液からcast filmを作成し, JASCO spectrometer FT/IR-4100にて測定した. Gel permeation chromatography (GPC)測定は, 2本のTSKgel SuperMultiporeHZ-H columns, refractive index (RI)検出器, UV検出器を取り付けたTosoh model HLC-8220 high-speed liquid chromatographyにて測定した(溶離液: THF, 流速: 0.35 mL min^{-1} , 40 °C). 分子量の検量線は標準ポリスチレン (M_w (M_w/M_n): 1.90×10^5 (1.04), 3.79×10^4 (1.01), 1.81×10^4 (1.01), 9.1×10^3 (1.02), 5.97×10^3 (1.02))を使用して作成した. 示差走査熱量 (DSC)測定はMettler-Toledo DSC 3 analyzerを使用して, 昇温および降温速度 $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ にて測定した. T_g はsecond heating scanで観測した.

6-2 試薬

CO_2 は購入したものを精製せずに, プロピレンオキシドは CaH で乾燥させ蒸留したものを使用した. (TPP)CoCl⁴ⁿ, *rac*-(salcy)CoOBzF₅^{4r}, ZnGA⁴ⁱ, ^tBuEO²¹, GC²²は既報に従い合成した. CyEO, *exo*-NBEO, AdEO は Promerus, LLC から提供されたものを使用した. ECH, EBH は購入したものを使用した.

6-3 高いガラス転移温度を有する CO₂ 由来ポリカルボナートの合成 (第 2 章)

6-3-1 CO₂ とエポキシドの共重合

ステンレス製オートクレーブ (150 mL) に (TPP)CoCl (0.05 mmol) と DMAP (0.0375 mmol) を加え、窒素雰囲気下にした。そこに、CH₂Cl₂ (3.0 mL) とエポキシド (25 mmol) をシリンジを使用して加え、CO₂ (5.0 MPa) を圧入した。40 °C に設定したオイルバス中で所定の時間攪拌したのち、反応容器を冷却し、過剰な CO₂ を除去した。反応混合物に CHCl₃ (3 mL for PO, 6 mL for CyEO and *t*BuEO, 12 mL for *exo*-NBEO, and 25 mL for AdEO) を加えて溶液状にし、その溶液を CH₃OH に加えることで重合反応を停止させ、沈殿している生成物を回収した。得られた生成物を減圧乾燥し、ポリマー構造を調べるために ¹H NMR, IR スペクトル測定を、*M_n* と *M_w/M_n* を決定するために GPC 測定を、*T_g* を観測するために DSC 測定をおこなった。

Poly(propylene carbonate)

Viscous purple solid, 1.20 g, 37.0% yield. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 1.33 (d, *J* = 6.4 Hz, 3H, CH₃), 4.1–4.3 (m, 2H, CH₂), 5.01 (br, 1H, CH). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 16 (CH₃), 69 (CH₂), 72 (CH), 154 (C=O). IR (cast film, cm⁻¹) ν: 1747 (stretching vibration of carbonate C=O). *M_n* (GPC) = 18900, *M_w/M_n* = 1.22.

Poly(cyclohexylethylene carbonate)

Brown powder, 2.40 g, 56.3% yield. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 1.0–1.4 (m, 5H, cyclohexyl-*H*), 1.6–1.9 (m, 6H, cyclohexyl-*H*), 4.1–4.4 (m, 2H, CH₂), 4.76 (br, 1H, CH). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 26 (cyclohexyl-CH₂), 28 (cyclohexyl-CH₂), 38 (cyclohexyl-CH), 67 (CH₂), 80 (CH), 154 (C=O). IR (cast film, cm⁻¹) ν: 1747 (stretching vibration of carbonate C=O). *M_n* (GPC) = 27800, *M_w/M_n* = 1.20.

Poly(*tert*-butylethylene carbonate)

Brown powder, 1.85 g, 50.5% yield. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 0.97 (d, *J* = 6.0 Hz, 9H, CH₃), 3.9–4.5 (m, 2H, CH₂), 4.78 (br, 1H, CH). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 26 (CH₃), 34 (quaternary-C), 67 (CH₂), 82 (CH), 155 (C=O). IR (cast film, cm⁻¹) ν: 1749 (stretching vibration of carbonate C=O). *M_n* (GPC) = 34600, *M_w/M_n* = 1.14.

Poly(2-norbornylethylene carbonate)

Brown powder, 3.23 g, 80.8% yield. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 1.1–1.6 (m, 8H, norbornyl- CH_2), 1.6–1.7 (br, 1H, norbornyl- CH), 2.1–2.3 (m, 2H, norbornyl- CH), 3.9–4.5 (m, 2H, CH_2), 4.5–4.8 (m, 1H, CH). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 28 (norbornyl- C), 30 (norbornyl- C), 34 (norbornyl- C), 35 (norbornyl- C), 36 (norbornyl- C), 37 (norbornyl- C), 39 (norbornyl- C), 42 (norbornyl- C), 67 (CH_2), 79 (CH), 155 ($\text{C}=\text{O}$). IR (cast film, cm^{-1}) ν : 1748 (stretching vibration of carbonate $\text{C}=\text{O}$). M_n (GPC) = 25800, M_w/M_n = 1.20.

Poly(1-damantylethylene carbonate)

Brown powder, 3.80 g, 68.3% yield. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 1.5–1.8 (m, 12H, adamantyl- CH_2), 1.9–2.1 (br, 3H, adamantyl- CH), 3.9–4.5 (m, 2H, CH_2), 4.5–4.7 (m, 1H, CH). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 28 (adamantyl- CH), 36 (adamantyl- C), 37 (adamantyl- CH_2), 38 (adamantyl- CH_2), 66 (CH_2), 83 (CH), 155 ($\text{C}=\text{O}$). IR (cast film, cm^{-1}) ν : 1749 (stretching vibration of carbonate $\text{C}=\text{O}$). M_n (GPC) = 9300, M_w/M_n = 1.42.

6-4 CO₂とエピハロヒドリンの交互共重合(第3章)

6-4-1 CO₂とエピハロヒドリンの交互共重合

ステンレス製オートクレーブ(150 mL)に ZnGA(1.00 g)を入れ,窒素雰囲気下にした.そこに脱水 ECH(4.0 mL, 51.1 mmol)または EBH(4.2 mL, 51.2 mmol)を加え,CO₂(5.0 MPa)を圧入し,60 °C に設定したオイルバス中で攪拌した.攪拌時間 1 日,3 日後に ¹H NMR, GPC を測定した.

Poly((chloromethyl)ethylene carbonate)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 3.5–3.9 (m, 2H, CH₂Cl), 4.2–4.5 (m, 2H, CH₂), 5.0–5.2 (m, 1H, CH).

M_n (GPC) = 3500, M_w/M_n = 3.19.

6-4-2 ポリ((クロロメチル)エチレンカルボナート)のエンドキャッピング反応

ステンレス製オートクレーブ(500 mL)に ZnGA(10.0 g)を入れ,窒素雰囲気下にした.そこに脱水 ECH(40.0 mL, 511 mmol)を加え,CO₂(5.0 MPa)を圧入し,60 °C に設定したオイルバス中で 4 日間攪拌した.反応混合物に CHCl₃を加え,二つロナスフラスコ(500 mL)に溶液を移したのち,溶液を濃縮し,乾燥させた.そこに脱水 CH₂Cl₂(100 mL)を加えて生成物を溶かし,氷浴上でピバル酸クロリド(40 mL)を30分間かけて滴下した.反応系を室温で一晩攪拌したのち,氷浴上でCH₃OH(200 mL)を加えた.反応系を濃縮し,CHCl₃を加えて溶解し,溶液をCH₃OHに注ぐことで得られた沈殿を回収した.生成物を乾燥させることで白色固体(27.3 g)を得た.生成物を GPC および ¹H NMR スペクトルで測定した.

α,ω -Di-*tert*-butyl poly((chloromethyl)ethylene carbonate)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 1.22 (s, 18H, CH₃) 3.5–3.9 (m, 2H/unit, CH₂Cl), 4.2–4.6 (m, 2H/unit, CH₂), 4.9–5.2 (m, 1H/unit, CH). M_n (GPC) = 7200, M_w/M_n = 2.21.

6-5 シンナモイル基を導入したポリプロピレンカルボナートの合成と光反応による架橋(第4章)

6-5-1 (TPP)CoClによるCO₂とGCの交互共重合

容積 150 mL のステンレス製オートクレーブに(TPP)CoCl(33.5 mg, 0.0474 mmol)と DMAP(4.3 mg, 0.036 mmol)を加え, 容器の中を窒素で満たした. そこに GC(4.0 mL, 23 mmol)を加え CO₂を圧入し(5.0 MPa), 40 °C で攪拌した. 攪拌時間 24 時間, 48 時間のサンプルを IR, ¹H NMR, GPC 測定により分析した.

6-5-2 *rac*-(salcy)CoOBzF₅によるCO₂とGCの交互共重合

容積 150 mL のステンレス製オートクレーブに *rac*-(salcy)CoOBzF₅(9.8 mg, 0.012 mmol)と(PPN)Cl(6.9 mg, 0.012 mmol)を加え, 容器の中を窒素で満たした. そこに GC(4.0 mL, 23 mmol)を加え CO₂を圧入し(1.3 MPa), 25 °C で攪拌した. 攪拌時間 24 時間, 48 時間のサンプルを IR, ¹H NMR, GPC 測定により分析した.

6-5-3 ZnGA CO₂とGCの交互共重合

容積 150 mL のステンレス製オートクレーブに ZnGA(200 mg)を加え, 容器の中を窒素で満たした. そこに GC(4.0 mL, 23 mmol)を加え CO₂を圧入し(5.0 MPa), 60 °C で攪拌した. 攪拌時間 24 時間, 48 時間, 120 時間のサンプルを IR, ¹H NMR により分析した.

6-5-4 CO₂, PO, GC 三元共重合体の合成

容積 150 mL のステンレス製オートクレーブに(TPP)CoCl(33.5 mg, 0.0474 mmol)と DMAP(4.3 mg, 0.036 mmol)を加え, 容器の中を窒素で満たした. そこに PO(0.83 mL, 12 mmol)と GC(2.0 mL, 12 mmol)を加え CO₂を圧入し(5.0 MPa), 40 °C で 48 時間攪拌した. 反応混合物をクロロホルムで希釈し, 5%塩酸メタノール溶液(10 mL)を加えて 30 分間攪拌した. 得られた溶液を濃縮し, メタノールに注いで生成物を再沈殿させた. デカンテーションにより上澄みを除去し, 薄茶色の固体(約 6 g)を回収した. この薄茶色の固体をシリカゲルカルムクロマトグラフィー(Hexanes/EtOAc = 1/1 to Acetone)により精製した. 得られた薄茶色粉末を乾燥させ, ¹H NMR, ¹³C NMR, IR, UV-vis, GPC 測定により分析した.

Poly(propylene carbonate)-*co*-poly((cinnamoyloxymethyl)ethylene carbonate) (Table 4-2, run 1)

Pale brown solid, 1.08 g, 18.8% yield. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 1.27 (br, CH_3), 4.0–4.5 (m, CH_2), 5.0 (br, PPC- CH), 5.2 (br, PCiEC- CH), 6.42 (d, $\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}$), 7.35 (br, Ph- H), 7.49 (br, Ph- H), 7.67 (d, Ph- $\text{CH}=\text{C}$). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 16 (CH_3), 62 (CH_2), 66 (CH_2), 69 (CH_2), 72 (CH), 73 (CH), 117 ($\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{C}=\text{C}$), 128 (Ph- C), 129 (Ph- C), 131 (Ph- C), 134 ($\text{C}=\text{C}$ -Ph- C), 146 ($\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{C}=\text{C}$), 154 ($\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{O}$), 166 ($\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{C}=\text{C}$). IR (cast film, cm^{-1}) ν : 1636 (stretching vibration of olefin $\text{C}=\text{O}$), 1715 (stretching vibration of ester $\text{C}=\text{O}$), 1753 (stretching vibration of carbonate $\text{C}=\text{O}$). M_n (GPC) = 18600, M_w/M_n = 1.20.

Poly((cinnamoyloxymethyl)ethylene carbonate) (Table 4-2, run 10)

Pale brown solid, 1.98 g, 32.1% yield. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 4.2–4.5 (m, 4H, CH_2), 5.2 (br, 1H, CH), 6.40 (d, 1H, $\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}=\text{C}$), 7.32 (br, 3H, Ph- H), 7.46 (br, Ph- H), 7.65 (d, Ph- $\text{CH}=\text{C}$). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 62 (CH_2), 66 (CH_2), 73 (CH), 117 ($\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{C}=\text{C}$), 128 (Ph- C), 129 (Ph- C), 130 (Ph- C), 134 ($\text{C}=\text{C}$ -Ph- C), 146 ($\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{C}=\text{C}$), 154 ($\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{O}$), 166 ($\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{C}=\text{C}$). M_n (GPC) = 16600, M_w/M_n = 1.27.

6-5-5 光照射

CO_2 , PO, GC 三元共重合体への紫外光照射:三元共重合体への光照射には光源に水銀灯 (6 W, $\lambda = 254 \text{ nm}$) を用いた. 紫外光の照射に伴うスペクトルの変化を観測するために三元共重合体の (i) THF 溶液を UV-vis 吸収スペクトルで, (ii) CHCl_3 溶液を NaCl 板にキャストし IR 吸収スペクトルで, (iii) CDCl_3 溶液を ^1H NMR スペクトルで測定した. (3) CO_2 , PO, GC 三元共重合体の高分子反応による架橋:ホットプレート上で三元共重合体を加熱し, プレート状に成形した. 成形された板状のサンプル (32 mg) に紫外光を 160 分間照射した. 光照射後のサンプルに CHCl_3 (3 mL) を加えて一晩攪拌した. 比較対象として光照射されなかったサンプル (31 mg) に CHCl_3 (3 mL) を加えて攪拌した.

第 7 章 参考文献

- (1) (a) Poliakoff, M.; Fitzpatrick, J. M.; Farren, T. R.; Anastas, P. T. Green Chemistry: Science and Politics of Change *Science* **2002**, *297*, 807–810.
- (2) (a) Sakakura, T.; Choi, J.-C.; Yasuda, H. Transformation of Carbon Dioxide *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2365–2387. (b) Arakawa, H.; Aresta, M.; Armor, J.N.; Barteau, M. A.; Beckman, E. J.; Bell, A. T.; Bercaw, J. E.; Creutz, C.; Dinjus, E.; Dixon, D. A.; Domen, K.; DuBois, D. L.; Eckert, J.; Fujita, E.; Gibson, D. H.; Goddard, W. A.; Goodman, D. W.; Keller, J.; Kubas, G. J.; Kung, H. H.; Lyons, J. E.; Manzer, L. E.; Marks, T. J.; Morokuma, K.; Nicholas, K. M.; Periana, R.; Que, L.; Rostrup-Nielsen, J.; Sachtler, W. M. H.; Schmidt, L. D.; Sen, A.; Somorjai, G. A.; Stair, P. C.; Stults, B. R.; Tumas, W. Catalysis Research of Relevance to Carbon Management: Progress, Challenges, and Opportunities *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 953–996. (c) Cokoja, M.; Bruckmeier, C.; Rieger, B.; Herrmann, W. A.; Kühn, F. E. Transformation of Carbon Dioxide with Homogeneous Transition-Metal Catalysts: A Molecular Solution to a Global Challenge? *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8510–8537. (d) Zhu, Y.; Romain, C.; Williams, C. K. Sustainable polymers from renewable resources *Nature* **2016**, *540*, 354–362.
- (3) (a) Inoue, S.; Koinuma, H.; Tsuruta, T. COPOLYMERIZATION OF CARBON DIOXIDE AND EPOXIDE *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Lett.* **1969**, *7*, 287–292. (b) Inoue, S.; Koinuma, H.; Tsuruta, T. Copolymerization of Carbon Dioxide and Epoxide with Organometallic Compounds *Makromol. Chem.* **1969**, *130*, 210–220.
- (4) (a) Darensbourg, D. J. Making Plastics from Carbon Dioxide: Salen Metal Complexes as Catalysts for the Production of Polycarbonates from Epoxides and CO₂ *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2388–2410. (b) Coates, G. W.; Moore, D. R. Discrete metal-based catalysts for the copolymerization CO₂ and epoxides: Discovery, reactivity, optimization, and mechanism *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6618–6639. (c) Lu, X.-B.; Darensbourg, D. J. Cobalt catalysts for the coupling of CO₂ and epoxides to provide polycarbonates and cyclic carbonates *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1462–1484. (d) Klaus, S.; Lehenmeier, M. W.; Anderson, C. E.; Rieger, B. Recent advances in CO₂/epoxide copolymerization— New strategies and cooperative mechanisms *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1460–1479. (e) Cheng, M.; Moore, D. R.; Reczek, J. J.; Chamberlain, B. M.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. Single-Site β -Diiminate Zinc Catalysts for the Alternating Copolymerization of

CO₂ and Epoxides: Catalyst Synthesis and Unprecedented Polymerization Activity *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8738–8749. (f) 杉本 裕, 井上 祥平 二酸化炭素とエポキシドの交互共重合最近の研究動向 *高分子論文集* **2005**, *62*, 131–146. (g) Sugimoto, H.; Inoue, S. Copolymerization of Carbon Dioxide and Epoxide *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 5561–5573. (h) Sugimoto, H.; Inoue, S. Recent progress in the synthesis of polymers based on carbon dioxide *Pure Appl. Chem.* **2006**, *78*, 1823–1834. (i) Ree, M.; Bae, J. Y.; Jung, J. H.; Shin, T. J. A New Copolymerization Process Leading to Poly(propylene carbonate) with a Highly Enhanced Yield from Carbon Dioxide and Propylene Oxide *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1999**, *37*, 1863–1876. (j) Klaus, S.; Lehenmeier, M. W.; Herdtweck, E.; Deglmann, P.; Ott, A. K.; Rieger, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13151–13161. (k) Lu, X.-B.; Darensbourg, D. J. Cobalt catalysts for the coupling of CO₂ and epoxides to provide polycarbonates and cyclic carbonates *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1462–1484. (l) Soga, K.; Uenishi, K.; Ikeda, S. Homopolymerization of Propylene Oxide and Copolymerization of Propylene Oxide and Carbon Dioxide with Metal Salts of Acetic Acid *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1979**, *17*, 415–423. (m) Qin, Z.; Thomas, C. M.; Lee, S.; Coates, G. W. Cobalt-Based Complexes for the Copolymerization of Propylene Oxide and CO₂: Active and Selective Catalysts for Polycarbonate Synthesis *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5484–5487. (n) Sugimoto, H.; Kuroda, K. The Cobalt Porphyrin–Lewis Base System: A Highly Selective Catalyst for Alternating Copolymerization of CO₂ and Epoxide under Mild Conditions *Macromolecules* **2008**, *41*, 312–317. (o) Ren, W.-M.; Liu, Y.; Wu, G.-P.; Liu, J.; Lu, X.-B. Stereoregular Polycarbonate Synthesis: Alternating Copolymerization of CO₂ with Aliphatic Terminal Epoxides Catalyzed by Multichiral Cobalt(III) Complexes *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 4894–4901. (p) Sugimoto, H.; Ohtsuka, H.; Inoue, S. Alternating Copolymerization of Carbon Dioxide and Epoxide Catalyzed by an Aluminum Schiff Base–Ammonium Salt System *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 4172–4186. (q) Shen, Z.; Chen, X.; Zhang, Y. New catalytic systems for the fixation of carbon dioxide, 2 Synthesis of high molecular weight epichlorohydrin/carbon dioxide copolymer with rare earth phosphonates/triisobutyl-aluminium systems *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, *195*, 2003–2011. (r) Cohen, C. T.; Chu, T.; Coates, G. W. Cobalt Catalysts for the Alternating Copolymerization of Propylene Oxide and Carbon Dioxide: Combining High Activity and Selectivity *J. Am. Chem.*

- (5) (a) Okada, A.; Kikuchi, S.; Nakano, K.; Nishioka, K.; Nozaki, K.; Yamada, T. New Class of Catalysts for Alternating Copolymerization of Alkylene Oxide and Carbon Dioxide *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 1066–1068. (b) Thorat, S. D.; Phillips, P. J.; Semenov, V.; Gakh, A. Physical Properties of Aliphatic Polycarbonates Made from CO₂ and Epoxides *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *89*, 1163–1176. (c) Tominaga, Y.; Shimomura, T.; Nakamura, M. Alternating copolymers of carbon dioxide with glycidyl ethers for novel ion-conductive polymer electrolytes *Polymer* **2010**, *51*, 4295–4298. (d) Wei, R.-J.; Zhang, X.-H.; Zhang, Y.-Y.; Du, B.-Y.; Fan, Z.-Q.; Qi, G.-R. Functional poly(carbonate-co-ether) synthesis from glycidyl methacrylate/CO₂ copolymerization catalyzed by Zn–Co(III) double metal cyanide complex catalyst *RSC Adv.* **2014**, *4*, 3188–3194. (e) Darensbourg, D. J.; Tsai, F.-T. Postpolymerization Functionalization of Copolymers Produced from Carbon Dioxide and 2-Vinyloxirane: Amphiphilic/Water-Soluble CO₂-Based Polycarbonates *Macromolecules* **2014**, *47*, 3806–3813. (f) Tao, Y.; Wang, X.; Zhao, X.; Li, J.; Wang, F. Crosslinkable Poly(propylene carbonate): High-Yield Synthesis and Performance Improvement *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 5329–5336. (g) Darensbourg, D. J.; Wang, Y. Terpolymerization of propylene oxide and vinyl oxides with CO₂: copolymer cross-linking and surface modification via thiol–ene click chemistry *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 1768–1776. (h) Wu, G.-P.; Xu, P.-X.; Lu, X.-B.; Zu, Y.-P.; Wei, S.-H.; Ren, W.-M.; Darensbourg, D. J. Crystalline CO₂ Copolymer from Epichlorohydrin via Co(III)-Complex-Mediated Stereospecific Polymerization *Macromolecules* **2013**, *46*, 2128–2133. (i) Wu, G.-P.; Wei, S.-H.; Ren, W.-M.; Lu, X.-B.; Xu, T.-Q.; Darensbourg, D. J. Perfectly Alternating Copolymerization of CO₂ and Epichlorohydrin Using Cobalt(III)-Based Catalyst Systems *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15191–15199. (j) Wu, G.-P.; Wei, S.-H.; Lu, X.-B.; Ren, W.-M.; Darensbourg, D. J. Highly Selective Synthesis of CO₂ Copolymer from Styrene Oxide *Macromolecules* **2010**, *43*, 9202–9204. (k) Inoue, S. High polymers from CO₂ *CHEMTECH* **1976**, *6*, 588–594. (l) Nozaki, K.; Nakano, K.; Hiyama, T. Optically Active Polycarbonates: Asymmetric Alternating Copolymerization of Cyclohexene Oxide and Carbon Dioxide *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11008–11009. (m) Liu, Y.; Wang, M.; Ren, W.-M.; He, K.-K.; Xu, Y.-C.; Liu, J.; Lu, X.-B. Stereospecific CO₂ Copolymers from 3,5-Dioxaepoxides: Crystallization

- and Functionallization *Macromolecules* **2014**, *47*, 1269–1276. (n) Byrne, C. M.; Allen, S. D.; Lobkovsky, E. B.; Coates G. W. Alternating Copolymerization of Limonene Oxide and Carbon Dioxide *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11404–11405. (o) Hauenstein, O.; Reiter, M.; Agarwal, S.; Rieger, B.; Greiner, A. Bio-based polycarbonate from limonene oxide and CO₂ with high molecular weight, excellent thermal resistance, hardness and transparency *Green Chem.* **2016**, *18*, 760–770. (p) Martín, C.; Kleij, A. W. Terpolymers Derived from Limonene Oxide and Carbon Dioxide: Access to Cross-Linked Polycarbonates with Improved Thermal Properties *Macromolecules* **2016**, *49*, 6285–6295. (q) Kindermann, N.; Cristòfol, À.; Kleij, A. W. Access to Biorenewable Polycarbonates with Unusual Glass-Transition Temperature (T_g) Modulation *ACS Catal.* **2017**, *7*, 3860–3863. (r) Darensbourg, D. J.; Wilson, S. J. Synthesis of CO₂-Derived Poly(indene carbonate) from Indene Oxide Utilizing Bifunctional Cobalt(III) Catalysts *Macromolecules* **2013**, *46*, 5929–5934.
- (6) Li, X. H.; Meng, Y. Z.; Chen, G. Q.; Li, R. K. Y. Thermal Properties and Rheological Behavior of Biodegradable Aliphatic Polycarbonate Derived from Carbon Dioxide and Propylene Oxide. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *94*, 711–716.
- (7) Nakano, K.; Hashimoto, S.; Nakamura, M.; Kamada, T.; Nozaki, K. Stereocomplex of Poly(propylene carbonate): Synthesis of Stereogradient Poly(propylene carbonate) by Regio- and Enantioselective Copolymerization of Propylene Oxide with Carbon Dioxide *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4868–4871.
- (8) (a) Qin, Y.; Wang, X.; Zhang, S.; Zhao, X.; Wang, F. Fixation of Carbon Dioxide into Aliphatic Polycarbonate, Cobalt Porphyrin Catalyzed Regio-Specific Poly(propylene carbonate) with High Molecular Weight *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 5959–5967.
- (9) (a) Yoshida, A.; Honda, S.; Goto, H.; Sugimoto, H. Synthesis of H-shaped carbon-dioxide-derived poly(propylene carbonate) for topology-based reduction of the glass transition temperature *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 1883–1890. (b) Honda, S.; Sugimoto, H. Polymer Cyclization Inhibits Thermal Decomposition of Carbon-Dioxide-Derived Poly(propylene carbonate)s *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2016**, *54*, 3336–3342.
- (10) Principles of Polymerization, 4th ed.. Wiley: U.S., 2004.
- (11) Zhang, X.-H.; Wei, R.-J.; Zhang, Y.-Y.; Du, B.-Y.; Fan, Z.-Q. Carbon Dioxide/Epoxy Copolymerization via a Nanosized Zinc–Cobalt(III) Double Metal Cyanide Complex:

Substituent Effects of Epoxides on Polycarbonate Selectivity, Regioselectivity and Glass Transition Temperatures. *Macromolecules* **2015**, *48*, 536–544.

- (12) $\text{conv.(\%)} = \frac{\{^1\text{H}(5.01 \text{ ppm})+^1\text{H}(4.85 \text{ ppm})\}}{\{^1\text{H}(5.01 \text{ ppm})+^1\text{H}(4.85 \text{ ppm})+^1\text{H}(3.00 \text{ ppm})\}} \times 100$
- (13) Zhang, D.; Boopathi, S. K.; Hadjichristidis, N.; Gnanou, Y.; Feng, X. Metal-Free Alternating Copolymerization of CO₂ with Epoxides: Fulfilling “Green” Synthesis and Activity *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 11117–11120.
- (14) Lednor, P. W.; Rol, N. C. Copolymerization of propene oxide with carbon with carbon dioxide: aselective incorporation of propene oxide into the polycarbonate chains, determined by 100 MHz ¹³C n.m.r. spectroscopy *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 598–599.
- (15) Luinstra, G. A.; Borchardt, E. Material Properties of Poly(Propylene Carbonates) *Adv. Polym. Sci.* **2012**, *245*, 29–48.
- (16) 早野 重孝, 新井 理恵, 杉本 裕 二酸化炭素とエピクロロヒドリンとの交互共重合と得られた脂肪族ポリカーボネートの四級アンモニウム塩化 *高分子論文集* **2017**, *74(6)*, 534–541.
- (17) ZnGAに触媒されるCO₂とECHの交互共重合において, 提案されたメカニズム: Sudakar, P.; Sivanesan, D.; Yoon, S. Copolymerization of Epichlorohydrin and CO₂ Using Zinc Glutarate: An Additional Application of ZnGA in Polycarbonate Synthesis *Macromol. Rapid Commun.* **2016**, *37*, 788–793.
- (18) Chujo, Y.; Sada, K.; Saegusa, T. Reversible Gelation of Polyoxazoline by Means of Diels-Alder Reaction *Macromolecules* **1990**, *23*, 2636–2641.
- (19) Gheneim, R.; Perez-Berumen, C.; Gandini, A. Diels–Alder Reactions with Novel Polymeric Dienes and Dienophiles: Synthesis of Reversibly Cross-Linked Elastomers *Macromolecules* **2002**, *35*, 7246–7253.
- (20) (a) Bernstein, H. I.; Quimby, W. C. The Photochemical Dimerization of trans-Cinnamic Acid *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, *65*, 1845–1846. (b) Rennert, J.; Grossman, D. PHOTOCHEMICAL SCISSION OF CINNAMIC ACID DIMERS: α -TRUXILLIC AND β -TRUXINIC ACIDS *J. Photochem.* **1974**, *3*, 163–170.
- (21) Lamb, J. R.; Jung, Y.; Coates, G. W. Meinwald-type rearrangement of monosubstituted epoxides to methyl ketones using an (Al porphyrin)⁺(Co(CO)₄)⁻ catalyst. *Org. Chem. Front.* **2015**, *2*, 346–349.

- (22) Kawai, W. NEW PHOTSENSITIVE POLYMERS DERIVED FROM GLYCIDYL CINNAMATE *Eur. Polym J.* **1977**, *13*, 413–417.

第 8 章 謝辞

本論文は筆者が東京理科大学大学院総合化学研究科総合化学専攻博士後期課程に在籍中の研究成果をまとめたものである。同専攻、杉本裕教授には指導教員として本論文の実施の機会を与えていただき、その遂行にあたって終始、ご指導をいただいた。ここに感謝の意を表す。同専攻、椎名勇教授、斎藤慎一教授、近藤行成教授、河合英敏准教授には副査としてご助言をいただくとともに本論文の細部にわたりご指導をいただいた。ここに感謝の意を表す。本論文の第 2 章の実験では Promerus, LLC Andrew Bell 博士、Keitaro Seto 博士に試料を提供していただいた。ここに同氏に対して感謝の意を表す。本論文の第 3 章の実験では日本ゼオン株式会社 早野重孝博士に試料を提供していただいた。ここに同氏に対して感謝の意を表す。東京理科大学工学部第一部工業化学科 半田晋也講師、馬場英輔助教、本多智助教、五藤秀俊助教には研究遂行にあたり日頃より有益なご討論ご助言をいただいた。ここに感謝の意を表す。日々の研究生活においてご厚情をいただいた東京理科大学工学部第一部工業化学科杉本研究室の各位に感謝の意を表す。最後に、日々の生活を支えていただいた家族に感謝の意を表す。

平成 30 年 2 月 15 日