

## 学位論文題名

## Core-first Synthesis of Well-defined Star-shaped Poly(methacrylate)s via Organocatalyzed Group Transfer Polymerization

(有機触媒を用いたグルーブトランスファー重合による

ポリ（メタクリレート）のコア-ファースト合成法)

## 学位論文内容の要旨

高分子材料の物性は分子構造、分子量および分子量分散度に大きく依存するため、構造が明確な高分子材料を合成する方法が必要とされている。現在までに、高分子の分子量および分子量分散度を精密に制御することのできる重合法としてリビングラジカル重合およびイオン重合が開発されている。これらのリビング重合は汎用性の高い重合法として多くの研究者が機能性高分子材料の合成法として利用している。しかし、ラジカル重合法では連鎖移動反応などの副反応の発生を避けにくく、また、イオン重合の一種であるアニオン重合では、高真空下、極低温の条件が必要となり扱いが困難であるという欠点を有している。したがって、副反応が起こりにくく、温和な条件下で行われるリビング重合法の開発が求められている。また、近年のグリーンケミストリーおよび環境問題等の観点からも、環境負荷の大きい金属触媒を用いない合成法は望ましい。そこで、近年、合成高分子分野において有機分子触媒を用いた重合法が新たに提唱された。有機分子触媒は炭素や窒素などの有機元素のみから構成されるため希少金属を必要としない。さらには金属触媒と比較して環境に低負荷であるという特徴を有している。現在までに報告された有機分子触媒を用いたリビング重合法は環状エステルおよびエポキシドの環開重合に限られており、適用可能なモノマーの拡大が期待される。

以上の背景に基づき、本研究では有機分子触媒に着目し、リビング重合法の一つであるグルーブトランスファー重合 (GTP : Group Transfer Polymerization) へ適用することで、構造の明確な高分子材料の合成を目的とした。GTP は他のリビング重合法と比べて、1) 副反応が起こりにくい、2) 金属触媒を必要としない、3) 温和な条件下で制御重合可能であるという利点を有する。そこで本論文では、新規な有機塩基およびルイス酸触媒を用いてメタクリル系モノマーのリビング重合法を確立し、さらに、開始点を複数有する開始剤を用いて、構造が明確かつ分子量および分子量分散度が精密に制御された星型ポリ（メタクリレート）の合成をすることを目的とした。

本論文全体は 6 章から構成されている。

第 1 章は序論であり、本研究の背景および目的について述べた。具体的には、GTP の歴史、適用可能なモノマー、開始剤および触媒について説明した。また、ポリマーの構造制御における現状から、本研究の意義について解説した。

第 2 章では、有機強塩基を触媒に用いた新規な GTP 法についてまとめた。まず、触媒の塩基性および構造が重合制御に与える影響を検討するために、種々の有機強塩基（ジアザビシクロウンデセン (DBU)、プロアザフォスファトラン (TiMP および TiBP)、およびフォスファゼン (*t*-Bu-P<sub>2</sub> および *t*-Bu-P<sub>4</sub>)) を触媒に用いたメチルメタクリレート (MMA) の GTP を検討した。その結果、5 種類の有機強塩基のうち TiBP および *t*-Bu-P<sub>4</sub> のみが MMA の GTP に適用可能であり、有機強塩基の塩基性および構造が触媒活性に大きな影響を与えることが明らかとなった。また、ポリ（メチルメタクリレート）(PMMA) の分子量制御やポスト重合の結果と得られた PMMA に対して行った種々の構造解析の結果から、TiBP および *t*-Bu-P<sub>4</sub> を触媒に用いた MMA の GTP はリビング的に進行したことが確認された。さらに、本重合系ではこれまで合成が困難とさ

れてきた高分子量体 PMMA の精密合成に成功した。以上の結果から、有機強塩基を触媒に用いた MMA の GTP 法の確立を達成した。

第 3 章では、*t*-Bu-P<sub>4</sub> を触媒に用いた GTP による星型ポリ(メタクリレート)の精密合成についてまとめた。まず、GTP の開始点を 3、4、6 および 12 個有する開始剤(シリルケテンアセタール; EtC(MTS)<sub>3</sub>, C(MTS)<sub>4</sub>, O(CH<sub>2</sub>(MTS)<sub>3</sub>)<sub>2</sub> および C(MTS)<sub>12</sub>) を新規に高収率で合成した。続いて、それぞれのシリルケテンアセタールを開始剤、*t*-Bu-P<sub>4</sub> を触媒に用いた PMMA の重合をテトラヒドロフラン (THF) 中、室温で行った。重合はリビング的に進行し、得られたポリマーの分子量分散度は狭い値を示した。さらに、いずれの開始剤を用いた場合も分子量が 100 kg mol<sup>-1</sup> 以上の PMMA を得ることが可能であった。また、星型 PMMA の分解実験を行った結果、分解後に得られた枝ポリマーの分子量は均一に分布しており、重合過程で各枝の生長反応が均一に進行したことが強く示唆された。以上の結果から、新規に合成したシリルケテンアセタールを開始剤、*t*-Bu-P<sub>4</sub> を触媒に用いた GTP により 3、4、6 および 12 本鎖星型 PMMA を精密に合成可能であることを明らかにした。次に、得られた星型 PMMA の THF 溶液中での粘性挙動を観察した。その結果、重量平均分子量が同一の場合 3、4 および 6 本鎖星型 PMMA の固有粘度 ( $\eta$ ) に大きな差は生じなかった。一方で、12 本鎖星型 PMMA の  $\eta$  は大きく低下した。したがって、THF 溶液中における星型 PMMA の粘性挙動は枝数に影響されることが明らかとなった。さらに、本章の最後では種々のメタクリレート系モノマーに対して同様の GTP を行い、本系の拡張性を明らかにした。以上より、*t*-Bu-P<sub>4</sub> を触媒に用いた GTP による星型ポリ(メタクリレート)の精密合成法を確立した。

第 4 章では、強いルイス酸性を示す有機触媒 *N*-(トリメチルシリル)ビス(トリフルオロメタンシルホニル)イミド (Me<sub>3</sub>SiNTf<sub>2</sub>) を MMA の GTP に用いた高立体規則性星型 PMMA の精密合成についてまとめた。まず、PMMA の分子量制御、重合の動力学解析および重合機構の解析を行い、Me<sub>3</sub>SiNTf<sub>2</sub> を触媒に用いた MMA の GTP がリビング的に進行することを確認した。次に、-55 °C の低温下で Me<sub>3</sub>SiNTf<sub>2</sub> を触媒に用いた MMA の GTP を行なうことで、ポリマー鎖中の三連子がシンジオタクチック ( $rr = 88\%$ ) に偏った星型 PMMA の合成を達成した。さらに、重合温度を変化させて GTP を行うことで  $rr = ca. 88\%$  のファーストブロックと  $rr = ca. 65\%$  のセカンドブロックからなるステレオブロック星型 PMMA の精密合成を達成した。次に、得られた立体規則的な星型 PMMA の熱物性を測定した。その結果、PMMA の立体規則性が同程度の場合、枝数の増加に伴いガラス転移温度 ( $T_g$ ) は低下することが確認された。一方で星型 PMMA の枝数が同一の場合、ポリマー全体の  $rr$  値が減少するほど  $T_g$  が低下することを明らかにした。以上の結果から、有機酸触媒を用いた MMA の GTP により高立体規則性を有する星型 PMMA の合成に成功し、また、得られた星型 PMMA の熱挙動と立体規則性との関係も明らかになった。

第 5 章では、3 章で行われた基礎実験の応用として、*t*-Bu-P<sub>4</sub> を触媒に用いた GTP による機能性高分子材料の創製およびメモリデバイスへの応用についてまとめた。具体的には、正孔輸送能を有した三本鎖ポリ[4-(ジフェニルアミノ)ベンジルメタクリレート] (N(PTPMA)<sub>3</sub>) の精密合成を行い、得られた N(PTPMA)<sub>3</sub> をメモリデバイスの半導体および電子材料へ応用した。その結果、優れた dynamic-random-access-memory (DRAM)、write-once-read-many-times (WORM) および write-many-read-many-times (WORM) 型メモリ性能を示した。以上の結果から、本研究の応用により新規メモリデバイスの開発を達成した。

第 6 章は総括であり、本論文の独創性および成果についてまとめた。

# 学位論文審査の要旨

主査	教授	居城邦治
副査	教授	覚知豊次
副査	教授	佐田和己
副査	准教授	佐藤敏文
副査	教授	平尾明(東京工業大学大学院理工学研究科)

## 学位論文題名

### Core-first Synthesis of Well-defined Star-shaped Poly(methacrylate)s via Organocatalyzed Group Transfer Polymerization

(有機触媒を用いたグループトランスファー重合による

ポリ(メタクリレート)のコア-ファースト合成法)

高分子材料の物性は分子構造、分子量および分子量分散度に大きく依存するため、構造が明確に制御された高分子材料の合成法の開発が必要とされている。これら構造制御に関する要求を満たすことのできる重合法として、リビングラジカル重合法およびリビングイオン重合法が開発されている。しかし、ラジカル重合では連鎖移動反応などの副反応の発生が避けにくく、イオン重合では高真空や極低温などの条件が必要とされ、いずれも合成上の欠点を有している。他方、環境問題等の観点から、環境負荷の大きい金属触媒を用いない高分子材料の合成法が望ましく、近年、有機分子触媒を用いた重合法が提唱されている。しかし、有機分子触媒を用いたリビング重合法は環状モノマーの開環重合に限られており、適用可能なモノマーの拡張が期待されている。以上の背景に基づき、著者は有機分子触媒に注目し、これをグループトランスファー重合(GTP)へと応用した。すなわち、有機分子触媒を用いたメタクリル系モノマーの新規なリビング重合法を新たに確立し、さらに、重合の開始点を複数有する開始剤を用いたコアファースト法により、構造が明確であると同時に、分子量および分子量分散度が精密に制御された星型ポリ(メタクリレート)を合成することが本論文の主旨である。

本論文の概要および成果について、以下に要約される。

著者は有機超強塩基を触媒に用いたメタクリル酸メチル(MMA)の新規なGTP法を確立した。5種類の有機塩基触媒を検討した結果、プロアザフォスファートラン塩基であるTiBPおよびフォスファゼン塩基である $t\text{-Bu-P}_4$ のみがMMAのGTPに適用可能であり、有機塩基触媒の塩基性および構造が触媒活性に大きな影響を与えることを明らかとした。また、ポリ(メタクリル酸メチル)(PMMA)の分子量制御やポスト重合、および種々の構造解析の結果から、この重合がリビング的に進行することを見出した。さらに、これまで合成が困難とされてきた高分子量体PMMAの精密合成を達成した。この様に、有機超強塩基である

TiBP および  $t\text{-Bu-P}_4$  が GTP の触媒として MMA のリビング重合に有効であること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  $t\text{-Bu-P}_4$  を触媒に用いた MMA の GTP により、精密に構造制御された星型 PMMA のコア-ファースト合成法を確立した。重合の開始点をそれぞれ 3、4、6 および 12 個有するシリルケテンアセタールを開始剤に用いて重合を行った結果、いずれの重合もリビング的に進行し、分子量および分子量分散度が精密に制御された高分子量の星型 PMMA を得ることに成功した。また、星型 PMMA の分解実験を行った結果、重合過程で各枝の生長反応が均一に進行したことも明らかにした。さらに、種々のメタクリル酸エステルに対して同様の GTP を行い、本系の拡張性を明らかとした。本研究の成果はこれまで精密制御が困難とされてきたコア-ファースト合成法を用いて星型ポリマーの精密合成を達成したことである。

また、著者は新たに有機ルイス酸触媒  $\text{Me}_3\text{SiNTf}_2$  を MMA の GTP に利用することで、立体規則性の高い星型 PMMA の精密な合成を達成した。著者は PMMA の分子量制御、重合の動力学的解析および重合機構の解析を行い、 $\text{Me}_3\text{SiNTf}_2$  を触媒に用いた MMA の GTP がリビング的に進行することを明らかとした。次に、重合温度の制御によりポリマー鎖中の三連子が 88 % 程度シジジオタクチックに偏った星型 PMMA の合成を達成した。さらに、重合温度を変化させて GTP を行うことでステレオブロック星型 PMMA の精密合成が可能であることも見出した。この様に、有機酸触媒を GTP に用いることで、高い立体規則性を有する星型 PMMA の簡便な精密合成法を確立したことは本研究の重要な成果である。

さらに、著者は自身が確立した有機超強塩基 ( $t\text{-Bu-P}_4$ ) を触媒とした GTP を利用して、機能性高分子材料の創製およびメモリデバイスへの応用を達成した。GTP により正孔輸送能を有した三本鎖星型ポリ [4-(ジフェニルアミノ)ベンジルメタクリレート] の精密合成を行い、得られた高分子材料をメモリデバイスへ応用することで、優れたメモリ性能を示す電子デバイスが得られる事を明らかとした。本研究の成果は、新しい機能性高分子材料の創製のみならず、関連分野の研究領域の拡大に繋がるものである。

これを要するに、著者は新規な有機触媒を用いたメタクリル系モノマーのリビング重合法の確立、精密に制御された星型 PMMA のコア-ファースト合成法の開発、およびそれらを用いた機能性高分子材料の創製とメモリデバイスへの応用に成功した。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おける次世代型の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 (総合化学) の学位を授与される資格あるものと認める。