

学位論文の要旨

氏名

山下 和弥

学位論文題目

低環境負荷な観点に立脚した手法による新しい制御重合反応の開拓

本論文は、環境負荷の低減を目的とした新規な制御重合をまとめたものである。

第1章は、本研究の目的および背景についてまとめた。分子量や構造の制御された高分子の合成が可能な制御重合は非常に有用な高分子合成方法であり、多くの注目を集めている。しかし、制御重合の課題の一つが重合の際に環境に対して負荷がかかることである。一方、微生物が産出するポリエステルは生分解性を有する環境低負荷な高分子材料であるが、微生物を用いる手法は煩雑で分子量や共重合比の制御が困難である。そこでこれらの背景から本研究では、低環境負荷の観点に立脚した手法による制御重合について検討した。

第2章は、低環境負荷な手法による制御重合の開拓を目的として、酵素類似物質であるヘマチンを用いて制御ラジカル重合の一つである原子移動ラジカル重合(ATRP)の可能性を検討した。代表的なビニルモノマーである*N*-イソプロピルアクリルアミド(NIPAAm)を用いてATRPの開始剤であるハロゲン化アルキル開始剤、ヘマチン、還元剤を用いて重合を行ったところ重合の進行が確認された。さらに適切な条件下では重合がリビング的に進行することを見出した。

第3章は、通常ATRPでは重合の進行が困難とされているアクリル酸および酢酸ビニルの制御ラジカル重合を目的として、ヘマチンを用いたアクリル酸および酢酸ビニルの制御ラジカル重合について検討した。NIPAAmの重合と同様な条件でアクリル酸の重合を

行ったところ、ハロゲン化アルキル開始剤、ヘマチン、還元剤の全てが存在する場合のみ重合の進行が確認された。また、単離後の生成物のGPC測定を行った結果、モノマー転化率の増加に伴い分子量が増加することが確認された。一方、ヘマチン、アゾ系開始剤、還元剤存在下で酢酸ビニルの重合を検討した結果、重合の制御性が示唆された。

第4章は、通常の開環重合では重合の進行が困難とされている γ -ブチロラクトンの圧力条件下での酸触媒開環重合について検討した。ポリ(γ -ブチロラクトン)は微生物が生産する生分解性ポリエステルの一成分のポリ(4-ヒドロキシブチレート)に対応しており、環境低負荷な機能性高分子材料への展開が期待されるが、環のひずみの解除が駆動力である開環重合では環構造が安定な γ -ブチロラクトンの重合の進行は困難である。一方、高圧力条件下では通常では進行しない反応が進行することや反応率が大幅に向上することが知られている。本章では高圧力条件下で γ -ブチロラクトンの酸触媒開環重合を検討したところ重合の進行が確認された。また、印加圧力の増加に伴いモノマーの転化率の増加が確認された。さらに転化率の増加に伴い、分子量の増加が確認されたことから、重合がリビング的に進行していたことが示唆された。

第5章は、第4章の結果を受けて、微生物産生の生分解性ポリエステルのポリ((R)-3-ヒドロキシブチレート-co-4-ヒドロキシブチレート)に対応している(R)- β -ブチロラクトンおよび γ -ブチロラクトンの圧力条件下での酸触媒開環共重合を検討した。その結果、圧力の印加によって γ -ブチロラクトンの重合が促進され導入率の増加が確認された。

第6章は、今研究で得られた結果を総括した。

Summary of Doctoral Dissertation

Title of Doctoral Dissertation:

Development of New Controlled Polymerization Systems by Approaches Based on Environmentally Benign Aspects

Name: Kazuya YAMASHITA

The objective of this thesis is development of new controlled polymerization systems by approaches based on environmentally benign aspects.

Chapter 1 describes about background and objective of this thesis. Controlled polymerization has attracted increasing attention as a useful tool for providing well-defined and narrow-polydispersity polymers. However, one of the problems in controlled polymerization technique is pollution of environment. On the other hand, biodegradable polyesters produced by a microorganism are eco-friendly materials. However, syntheses of these polymers by used a microorganism are complicated and showed difficulty in polymerization to control molecular weight and polymer structure. In this research, therefore, I proposed new controlled polymerization systems by approaches based on environmentally benign aspects.

Chapter 2, I performed hematin-catalyzed atom transfer radical polymerization (ATRP) of *N*-isopropylacrylamide (NIPAAm) by used hematin which has the structure similar to an active center of horseradish peroxidase, in the presence of an alkyl halide initiator and a reducing agent. The present system suppressed the use of toxic transition metal catalysts, leading to the environmentally benign ATRP. The polymerization was progressed in the presence of an alkyl halide initiator, hematin, and a reducing agent. Furthermore, I demonstrated the controlled fashion of the hematin-catalyzed ATRP of NIPAAm under selected conditions.

Chapter 3, I demonstrated that ATRP of acrylic acid and vinyl acetate, which has shown the difficulty in polymerization by the general ATRP. The polymerization of acrylic acid was progressed by using hematin as the enzyme mimetic catalyst in the presence of the alkyl halide initiator and reducing agent. The GPC measurement of product indicated that the monomer conversions and molecular weight values increased with prolonged reaction times. Furthermore, the polymerization of vinyl acetate was progressed by using hematin as the enzyme mimetic catalyst in the presence of the azo initiator and reducing agent. The polymerization result showed a possibility for the controlled fashion under the selected conditions.

Chapter 4, I found that acid-catalyzed ring-opening polymerization of γ -butyrolactone (γ -BL) took place under high pressure conditions, which has shown the difficulty in progress by the general ring-opening polymerization. A component of biodegradable polyester, poly(4-hydroxybutyrate), produced by a microorganism, has a structure same as poly(γ -BL) and have received considerable attention due to its biocompatibility and biodegradability. In this chapter, I found that the polymerization was progressed under high pressure conditions. Furthermore, the monomer conversions increased with increasing pressures. Moreover, the molecular weight values increased with increasing monomer conversions. These results suggested the controlled fashion of the present polymerization.

Chapter 5 describes on acid-catalyzed ring-opening copolymerization of γ -BL and (R)- β -butyrolactone took place under high pressure conditions to give eco-friendly materials. The copolymer has a structure same as biodegradable polyester, poly((R)-3-hydroxybutyrate-*co*-4-hydroxybutyrate), produced by a microorganism. The ratio of γ -BL segments were increased with increasing pressure.

In Chapter 6, the results of this study are summarized.