

論文の内容の要旨

氏 名 ペルマナ イエッシ

論文題目 金属触媒を用いる環状エーテルのカルボニル化重合
(Metal-Catalyzed Carbonylative Polymerizations of Cyclic Ethers)

脂肪族ポリエステルは生分解性などの特性を活かし、広く用いられている。ポリエステルの合成法としては、環状エステルであるラクトンの開環重合が有効であり、4,6,7 員環のラクトンの開環重合については多くの研究が報告されてきた。これに対し、5 員環のラクトンは、熱力学的に極めて安定であるため、開環して重合するよりはポリマーがバックバイティングしてラクトンに分解する反応の方が優先してしまう。これを防ぐためには 2.0 GPa とした超高压が必要である。本研究では、コバルト触媒を用いてオキセタンと一酸化炭素を共重合させることで、5 員環のラクトンに相当する 4-ヒドロキシブタン酸ユニットをもつポリマーの合成に成功した。

第 1 章では、ポリエステルの物性とその合成法について概観についてまとめ、環状エーテルのカルボニル化によるポリエステル合成の意義を、カルボン酸とアルコールの重縮合や、ラクトンの開環に比較しながら記述した。

第 2 章では、環状エーテルと一酸化炭素の共重合に開始剤としてアシルコバルト種を選び、種々のリン配位子をもつ錯体を合成した。合成した錯体については、それぞれのコバルト中心上の電子密度について赤外吸収スペクトルと単結晶 X 線構造解析に基づいて比較検討をおこなった。その結果、単座のホスファイト錯体 < 単座のホスフィン錯体 < 単座のリントリアミド錯体 < 二座のホスフィン錯体の順、金属上の電子密度が上がっていることがわかった。次にこれらの錯体を用いて 2-メチル-2-メトキシオキセタンと一酸化炭素の共重合反応を検討した。比較的にコバルト上の電子密度の低い、単座のホスファイト錯体と単座のホスフィン錯体では重合反応が進行したが、他の錯体では反応がおこらなかった。得られたポリマーを核磁気共鳴ならびに質量分析により解析すると、オキセタンと一酸化炭素の交互共重合により生じる 4-ヒドロキシブタン酸エステルユニットとともに、オキセタンが単独重合したポリエーテルユニットも存在していることがわかった。得られたポリマーのエステル部分を加水分解し、サイズ排除クロマトグラフィーで分子量別に単離すると、加水分解前のポリマーには、ポリエーテル部分、ポリエステル部分、両者の共存している部分がそ

れぞれ存在していたことがわかった。重合活性は電子不足であるホスファイト錯体の方が高く、エステル/エーテル比はホスフィン錯体の方が高かった。この違いを考察すべく、それぞれの錯体の一酸化炭素加圧条件での挙動を調べた。その結果、ホスフィン配位子は一酸化炭素加圧下でも配位しているのに対し、ホスファイト配位子は一酸化炭素と置換してコバルトカルボニル錯体を生じていることがわかった。

第3章では、上記第2章で得られた知見に基づき、リン配位子が配位した錯体の濃度を上げることで、エステルユニットを増やすことを検討した。すなわち、第2章で用いたコバルト錯体に対し、さらに過剰量のリン配位子を加えて重合反応をおこなった。その結果、最大63%の4-ヒドロキシブタン酸エステルユニットを含むポリマーが得られた。これまでに5員環ラク톤を他のモノマーと共重合させる試みはあったが、例えば他のラク톤との共重合で代価上(98当量)の5員環ラク톤を用いても最大43%しか取り込まれなかったことと対照的である。さらに本章では、オキセタンと一酸化炭素が直接共重合しているのか、あるいはいったん5員環ラク톤を生成し、生じたラク톤が開環して重合しているのかについて調べた。その結果、2位に置換基をもつ2-メチル-2-メトキシオキセタンは直接共重合が主たるルートであるのに対し、無置換のオキセタンではラク톤の生成とその開環が確認された。

第4章では、コバルトカルボニルアニオンの対イオンが重合に与える影響を調べ、ラク톤生成とポリマー生成の二つのルートが、用いる対カチオンによって大きく左右されることを明らかにした。

第5章では、各章で得られた知見を総合し、今後の当該分野の方向性について論じた。2-ヒドロキシ-2-メチルオキセタンはプロパナールとホルムアルデヒドから容易に合成できるため、本研究は今後のポリエステル合成に大きなインパクトを与える結果として重要である。

1. Carbonylative Polymerization of Oxetanes Initiated by Acetylcobalt Complexes. Y. Permana, K. Nakano, M. Yamashita, D. Watanabe, K. Nozaki, *Chem. Asian J.* **2008**, *in press*.
2. Carbonylative Ring-Opening of Propylene Oxide Catalyzed by Group 8 Metal Carbonyls. Y. Permana, K. Nakano, K. Nozaki, to be submitted.