〔総 合 論 文〕

二酸化炭素・二硫化炭素を原料とする高分子合成

落合 文吾

(受付 2006 年 3 月 28 日・審査終了 2006 年 5 月 13 日)

要 旨 二酸化炭素と二硫化炭素は豊富に存在する非石油炭素資源であり、特に日本にとっては自立供給できる数少ない炭素源である。すなわち、これらから有用な材料を創製することは、石油資源に乏しいわが国にとって有効な材料設計の手段である。このような観点から、筆者らはこれらとエポキシドとの反応による、五員環カーボナートおよび五員環ジチオカーボナートの合成を高分子合成へと展開してきた。本稿では、エポキシドをもつポリマーフィルムへの二酸化炭素ガスの直接導入、二官能性五員環カーボナートとジアミンの重付加によるポリヒドロキシウレタンの合成と反応、五員環ジチオカーボナートとアミンとの反応によるメルカプトチオウレタンの合成とこれを利用した高分子合成の最近の進展について述べる。

1 緒 言

二酸化炭素と二硫化炭素は非石油資源としては数少ない有機化合物への変換が比較的容易な化合物である。いずれも豊富に存在し、特に石油資源に乏しい日本が自立供給できる炭素源として貴重である。すなわち、これらから有用な材料を創製することは、石油資源の浪費を低減する有効な材料設計の手段である。まず二酸化炭素に言及すると、二酸化炭素は生命活動や工業的なエネルギーの創出に際して副生するものであり、近年の過剰なエネルギーの利用に伴って二酸化炭素の排出量は増大し、大気中の二酸化炭素濃度は上昇傾向にある。この他のさまざまな温室効果ガスの排出とあいまって温室効果への懸念が拡大したことから、気候変動枠組条約締約国会議が開催され、1997 年の第 3 回会議ではいわゆる京都議定書(正式名称は、気候変動に関する国際連合枠組み条約の京都議定書。二酸化炭素の他に五種の温室効果ガスの削減率が定められている。2005 年 2 月 16 日発効。)が議決された。このように、二酸化炭素の排出量を低減する方策が採られつつある。しかしながら、効率的な二酸化炭素排出の削減を達成するには、現状ではエネルギー利用の削減が必須となってしまうことからいまだに反対の声も強く、十分な規制を行うことは大きな困難を伴う。

これを逆に考えれば、二酸化炭素は非石油資源でありながら、無尽蔵に生産される炭素源であるとしてもできる。二酸化炭素はその化学的な安定性からいまだこれを原料とする有用な工業プロセスは十分には確立でき

ていないが、低エネルギーで二酸化炭素を有用な物質へと転換することができれば、安価で、豊富かつ、石油資源に依存しない原料を確保できることとなる。このような観点から数々の二酸化炭素を用いた反応が検討されており、特に高分子合成について言及すると、二酸化炭素とエポキシドとの交互共重合によるポリカーボナートの合成や、二酸化炭素とジインなどのニッケル触媒による重付加反応、二酸化炭素とハロゲン化アルキルと活性水素化合物との重縮合反応、細菌による二酸化炭素を独立栄養源としたポリエステル合成などが挙げられる。これらの二酸化炭素から直接的にポリマーを得る研究については、いくつかの総説がすでに発表されているので本稿では割愛させていただく^{1)~12)}。

一方、二硫化炭素は二酸化炭素の硫黄同族体であり、同様に炭素-ヘテロ元素二重結合をもつ。二硫化炭素は対称分子であるために極性が低い分子であるが、強い炭素-ヘテロ元素二重結合の分極のために二酸化炭素と同様に求核剤とは速やかに反応する。一方、二酸化炭素と同様に求電子剤とは反応しない。このような性質から、二硫化炭素はセロハンの製膜やセルロース繊維の製造過程に用いられる他、農業をはじめとするさまざまな含硫黄化合物の原料として広く用いられている。また、求電

落合文吾 (OCHIAI, Bungo) 山形大学工学部機能高分子工学科 (〒992-8510 米沢市城南 4-3-16)

平成 10~12 年日本学術振興会特別研究員、平成 12 年東京工業大学大学院総合理工学研究科博士後期課程修了、平成 12~14 年住商バイオサイエンス株式会社研究員、平成 14 年から山形大学工学部機能高分子工学科助手、現在に至る。

子剤に対して不活性であることから、さまざまな樹脂・油脂・ゴムなどの溶剤としても用いられている。PRTR法に基づく化学物質ファクトシートによれば2003年度におけるわが国の二硫化炭素の製造量および輸入量の合計は約29000トンに達するが、そのほとんどは国内から供給されている。すなわち、資源に乏しいと言われるわが国の産業にとって有望な原料であるが、高分子合成への利用例は二酸化炭素よりもさらに少ない⁹⁾。

このように、豊富に存在しつつも十分な利用がなされていない炭素源である二酸化炭素および二硫化炭素を高分子材料合成へ利用するために、筆者らはこれらとエポキシドとの反応による、五員環カーボナート^{4),9),13)~15)}および五員環ジチオカーボナート^{9),16)}の合成(Scheme 1)を中心として、さまざまな高分子合成を研究してきた。以下にその例を紹介する。

2 二酸化炭素とエポキシドの反応による五員環カーボナート合成の高分子合成への利用

2.1 気-固相反応による五員環カーボナート構造を有するポリマーの合成

エポキシドと二酸化炭素の反応により生成する環状カーボナート構造は高い誘電率と屈折率をもつことから、本構造をもつポリマーは高分子支持電解質^{17),18)}やレジスト材料¹⁹⁾への利用が可能と期待されている^{9),20)}。また、アミンとの反応による官能基変換や架橋反応についても報告がなされている^{21)~25)}。一般的な合成法としては、対応するオキシラン環をもつモノマーと二酸化炭素の反応によって生成する五員環カーボナート構造をもつモノマーの合成、ならびにその重合反応がある^{21)~25)}。

Scheme 1. Reactions of carbon dioxide and carbon disulfide with epoxides.

同様のポリマーはオキシラン構造をもつポリマーと二酸化炭素の高分子反応によっても可能であるが^{26)~30)}、興味深い反応として、オキシラン構造をもつポリマーとアンモニウム塩からフィルムを調製し、これを二酸化炭素雰囲気下にさらすことによる気-固相高分子反応がある^{28),31)~34)}。この反応は、有機溶媒を使用せず、精製も不要という非常に環境適合性の高い反応であるが、オキシランのアニオン重合が併発し、不溶性のポリマーしか得られなかった。この選択性を向上させるために、グリシジルメタクリレート(GMA)と種々のメタクリレートの共重合体を用いた気-固相反応を検討したところ、コモノマーユニットがスペーサーとして働き、架橋反応に対する二酸化炭素の導入反応の選択性が向上することが明らかとなった(Scheme 2)^{31),33)}。

コモノマーであるメタクリレートの側鎖長を長くすることにより、架橋反応と二酸化炭素の導入反応のいずれもが遅くなるが、これに伴って選択性は向上する³³⁾。特に *n*-ブチルメタクリレート(BMA)を共重合体成分とした場合には、十分な反応速度と選択性が見られる。さまざまな市販のアンモニウム塩存在下で、二酸化炭素の導入によるカーボナート構造の生成率は80%以上を示し、架橋反応が抑制された結果として可溶性のポリマーを得ることができる。さらなる選択性の向上を目指して種々のアンモニウム塩を用いた poly(GMA₃₃-co-BMA₆₇)への気-固相反応を検討したところ、よりカチオン部位のルイス酸性の低い1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン(DBU)のベンジルクロリド塩を用いることで、大幅な選択性の向上が達成され、94%以上の二酸化炭素導入率を達成しつつ、可溶性のポリマーと不溶性のポリマーをそれぞれ合成することもできた(Figure 1)³⁴⁾。この反応の選択性の高さは、二酸化炭素の導入率が80%程度に至るまで、反応速度がポリマーフィルム中のオキシラン構造の濃度に対して一次の速度式に従うことから支持される。また、このことは、少なくともこの一次の速度式に反応速度が従う範囲では、二酸化炭素のフィルムへの透過率が大きく異ならず、触媒のフィルム中での移動も十分に起きていることを示唆している。100°Cでの

Scheme 2. Gas-solid phase fixation of carbon dioxide into films of copolymers from glycidyl methacrylate.

Figure 1. Gas-solid phase incorporation of carbon dioxide into film of poly(GMA₃₃-co-BMA₆₇) with a benzyl chloride salt of 1,8-diazabicyclo[5.4.0]-7-undecene. GMA: glycidyl methacrylate. BMA: *n*-butyl methacrylate. [Ox]₀: the initial concentration of oxirane groups. [Ox]: concentrations of oxirane groups at time.

Scheme 3. Synthesis of poly(hydroxyurethane) by polyaddition of bifunctional cyclic carbonates with diamines.

反応速度が液相系の場合 (*N*-メチルピロリジノン中でのベンジルトリメチルアンモニウムクロリドを用いた 1 気圧でのグリシジルフェニルエーテルのカーボナート化反応)¹³⁾と同じ $1.76 \times 10^{-2} \text{ min}^{-2}$ であることも、本反応の選択性の高さを支持する一つの情報と言えよう。

また、アンモニウム塩構造をもつモノマーを共重合成分^{27),32)}として用いると、側鎖に二酸化炭素導入部位であるオキシラン構造、触媒構造、およびスパーサーとなるユニットを併せもった自己触媒型ポリマーを得ることができる。この自己触媒型ポリマーフィルムには、類似の構造をもつ触媒を別に加えてフィルム化した場合より

も二酸化炭素が効率よく導入される。この活性の高さから、常温でも二酸化炭素の導入が起き、空気中の二酸化炭素の場合には 20 日で 10% 程度、二酸化炭素雰囲気下では 20 日で約 30% の二酸化炭素の導入によるカーボナート化が進行する³²⁾。

2.2 二官能性五員環カーボナートとジアミンの重付加によるポリヒドロキシウレタンの合成

二官能性五員環カーボナートとジアミンの重付加では側鎖にヒドロキシル基をもつポリウレタン(ポリ(ヒドロキシウレタン))が得られる (Scheme 3)^{35)~53)}。この重合は有毒なイソシアナート、ならびにその原料であるホス

Scheme 4. One-pot non-isocyanate synthesis of polyurethanes with various side chains.

ゲンを用いないポリウレタン合成として期待されている。また、素反応である環状カーボナートとアミンの反応の官能基選択性が高いことから、カルボキシレート⁴²⁾や二級アミン⁴⁹⁾をもったポリウレタンを合成することも興味深い。このように本重合は既存のポリウレタンの合成法と比較して優位な点があるにもかかわらず、実用化は達成されていない。その理由としては、モノマー合成と精製を要することと、得られるポリマーにヒドロキシル基が大量に含まれるために耐水性に劣ることが挙げられ、これらの改善が重要であった。

まず、合成プロセスの改善には、重合の加速が有用と考えられる。そこで、種々の塩類存在下での二官能性五員環カーボナートとジアミンの重付加を行った。その結果、塩化リチウムなどの塩類の存在下で、重合の加速が起きることが明らかとなった^{50),52)}。これらのルイス酸は、オキシランと二酸化炭素によるカーボナートの合成反応の触媒でもあることから、中間体であるカーボナート類の単離を経ない簡便なポリ(ヒドロキシウレタン)合成も可能であることが明らかとなった⁵¹⁾。すなわち、塩化リチウム存在下で二官能性エポキシドと二酸化炭素の反応を行い、定量的な二官能性環状カーボナートの合成を確認した後に、系を開放し、ジアミンを加えると、ポリヒドロキシウレタンが生成する。このポリヒドロキシウレタンのヒドロキシル基は、ポリヒドロキシウレタンの単離を経ずにエステルないしはシリルエーテルに変換可能であり、イソシアナートを用いずに、市販原料のみから側鎖に官能基をもつ種々のポリウレタン類の合成が可能であることも明らかとした(Scheme 4)。ここで、ポリヒドロキシウレタンのヒドロキシル基のアセチル化、ベンゾイル化、*t*-ブチルジメチルシリル化のいずれを行った場合もポリマーのガラス転移温度は元のポリヒドロキシウレタンのものより低下することから、ポリヒドロキシウレタンは側鎖のヒドロキシル基に基づく分子間水素結合性をもっていることが支持された。

また、イソシアナート類でヒドロキシル基を修飾する

と、主鎖と側鎖にウレタン構造をもつポリマーも合成できる。その一例として、メタクリラート構造をもつイソシアナートを用いれば、側鎖のヒドロキシル基を定量的にメタクリラート構造に変換でき、ポリウレタン構造をベースとするラジカル重合の架橋剤、もしくは加熱により自己架橋するポリウレタンを合成することもできる⁵³⁾。

先に述べたように環状カーボナートとアミンの反応は官能基選択性が非常に高いが、これを利用して有機溶媒や界面活性剤を含まない水中での重合反応も検討している⁴⁸⁾。この素反応は本来水の影響を受けやすい求核付加反応であるが、疎水性の高いカーボナートモノマーであるビスフェノール A ジグリシジルエーテルから誘導した二官能性環状カーボナートを用いて水中でヘキサメチレンジアミンとの重付加を行うと、水中でも良好に重合反応が進行し、数平均分子量が 5000 程度のポリマーが定量的に生成する(Scheme 5)。これに対して、疎水性の低いカーボナートモノマーを用いた場合には、カーボナート構造の加水分解が優先的に進行し、ポリマーは得られない。この重合はいずれも非水溶性である二官能性カーボナートモノマーとヘキサメチレンジアミン水溶液の懸濁重合であるが、疎水性の差によってアミンの求核付加と塩基性下での加水分解の選択性が異なるためにこのような現象が生じたと考えられ、モデル反応からこの結果は支持された。

3 二硫化炭素とエポキシドの反応による五員環ジチオカーボナートの合成の高分子合成への利用

二硫化炭素とエポキシドとの反応では、適切な反応条件を選択すれば、選択的に五員環ジチオカーボナートが得られる(Scheme 6)¹⁶⁾。五員環ジチオカーボナートは五員環カーボナートよりも高反応性であり、比較的穏和な条件下でも求電子剤、求核剤のいずれとも反応する。求電子剤との反応ではカチオン重合とカチオン異性化が起き、その選択性は求電子剤をはじめとする反応条件とモノマー構造に大きく依存する^{54)~58)}。一方、五員環ジ

Scheme 5. Polyaddition of bifunctional cyclic carbonates with diamine in water without organic solvent or surfactant.

Scheme 6. Synthesis and aminolysis of five-membered cyclic dithiocarbonates.

チオカーボナートと求核剤の反応の最も代表的なものがアミンとの反応であり、C-S結合の解裂によってチオール基をもつチオウレタンが生成する。この選択的なメルカプトチオウレタンの生成は、五員環ジチオカーボナートが自己酸化によるカップリングが進行しやすいチオールの安定な前駆体として利用できることを意味している（多官能性のチオールは酸化反応により容易に架橋体となりやすいために、ほとんど市販されていない）。すなわち、この手法を用いることで安価かつ容易にさまざまな市販品が入手可能である多官能エポキシドを多官能五員環ジチオカーボナートへと変換し、これに適切なアミンを加えれば容易に多様な多官能チオールが合成できる。

その例として、トリグリシジルイソシアヌレートから誘導した三官能性五員環ジチオカーボナートとアミンの反応によりアミン由来の官能基をもつトリチオールが得られることから、これを三官能性開始剤としたスターポリマー合成への応用を検討している。このトリチオールを DBU 存在下でチオラートイオンに変換し、プロピレンスルフィドを加えると、重合は円滑に進行し対応する 3 本のポリプロピレンスルフィド鎖をもつポリマーが生

成する (Scheme 7)⁵⁹⁾。このポリマーはポリプロピレンスルフィド鎖とアミン由来の構造を交互にもつという興味深い形体をもっている。得られたスターポリマーの分子量分布は 1.2 以下と狭く、モノマーと開始剤の比により分子量を制御することが可能である。この反応では、用いるアミン・エビスルフィドモノマー・重合停止剤の 3 つを変えることで容易に多様な構造を有するスターポリマーを合成できることから、分子設計の自由度が非常に高い。

同様のアプローチとして、このトリチオールは塩基存在下で二硫化炭素およびベンジルハライドと反応させることにより対応するトリス(トリチオカーボナート)へと変換できる⁶⁰⁾。このトリス(トリチオカーボナート)存在下でスチレンのラジカル重合を行えば、RAFT (Reversible addition-fragmentation chain transfer) 機構で重合が進行することにより三本鎖のポリスチレンが得られ、その分子量は容易に制御可能である (Scheme 8)。

また、二官能性五員環ジチオカーボナートとジアミンの求核的な重付加によって、側鎖に 1 ユニットあたり二つのチオール基をもつポリマーを得ることができ^{61), 62)}。一般にチオールを含むポリマーの合成にあたっては、チオールがラジカル反応性と求核反応性のいずれももつために保護-脱保護が必須であるのに対し、本重合は重合反応自体がチオール前駆体からのチオールの生成を伴うという点で非常に簡便である。この重合を空気中で行うと、一部のチオール基が酸化カップリングするために架橋体を得られるが、この架橋体には大量の未反応のチオール基が含まれている。本架橋体を高分子連鎖移動剤としてスチレンないしはメタクリル酸メチルのラジカル重合を行うと、コア架橋型のグラフト共重合体を得られ (Scheme 9)、この時グラフト鎖はコアに対して 20 倍程度の重量分率で含まれる⁶²⁾。この既存系に対するグラフト率の高さは、高分子連鎖移動剤中のチオール

Scheme 7. Synthesis of three-armed poly(propylene sulfide) initiated from trithiols derived from a tris(cyclic dithiocarbonate) and amines.

Scheme 8. Synthesis of three-armed poly(styrene) from tris(trithiocarbonate) derived from a tris(cyclic dithiocarbonate) and amine.

基の含有量が高いことに由来すると考えられ、結果として架橋体であるにもかかわらず、溶媒に膨潤させた後フィルム状に成形することも可能である。また、本架橋体のコア部の主鎖のモノチオウレタンは THF/メタノール混合溶媒中にて水酸化カリウムで処理しても全く分解されない。これはグラフト鎖による疎水的な環境のために水酸化カリウムが十分にコア部近傍へ近づくことができないためと考えられる。これに対して、ブチルアミン中で還留すればコア部主鎖のアミノリシスが進行することから、グラフト鎖を切り出すことも可能である。

4 二硫化炭素から得られる環状チオウレタンの重合

この他に環状チオウレタンも二硫化炭素を原料として合成可能であり、さまざまなモノマーのカチオン重合がリビング的に進行することを明らかにしている。特に、L-セリンから誘導した光学活性五員環チオウレタン (S_L) は、トリフルオロメタンスルホン酸アルキルを開始剤とするとリビング的に重合が進行し、対応する光学活性ポリチオウレタンを与える (Scheme 10)^{63)~68)}。本重合は、安定なイミノカルベニウムカチオンを経由することから、官能基選択性が高く、水や空気の下でも、

Scheme 9. Synthesis of core-cross-linked graft copolymers via radical polymerization in the presence of a cross-linked chain-transfer agent prepared by polyaddition of a bifunctional cyclic dithiocarbonate and piperidine.

Scheme 10. Controlled cationic polymerization of a chiral cyclic thiourethane (S_L) derived from L-serine.

そのリビング性は保たれる⁶⁴⁾。また、スチリル基をもつ開始剤を用いれば、末端にスチリル基をもつ光学活性マクロモノマーも調整でき、対応する側鎖に光学活性ポリチオウレタン鎖をもつグラフトポリマーを得ることができる⁶⁵⁾。

この光学活性チオウレタン(S_L)には窒素上にさまざまな置換基を導入可能であるが、得られるポリマーの円二色性(CD)スペクトルおよび比旋光度は窒素上の置換基の有無によって大きく異なる^{66),67)}。たとえば、塩化メチレン中でのポリ S_L のチオウレタンに由来するコットン効果および比旋光度($M_n = 3000$, $[\alpha]_D^{25} = 62.4^\circ$)はいず

れも正である。これに対して、 S_L の *N*-アセチル化、ベンゾイル化(BzS_L)、およびベンジル化した誘導体から得られるポリマーの場合は、いずれの場合もチオウレタンに由来するコットン効果と比旋光度(ポリ BzS_L ($M_n = 3500$) の場合 $[\alpha]_D^{25} = -127.4^\circ$)は負である。この挙動の差は、ポリ S_L の二次構造は NH 基に由来する水素結合に大きく影響されているのに対し、*N*-置換型のポリマーではこの様な影響がないために異なった二次構造をもっているためと考えられる。

この窒素上の置換基の有無によるポリマーの二次構造の差は、共重合体中では特異な現象として観察される

Figure 2. Chiroptical behaviors of polymers from chiral cyclic thiourethanes.

(Figure 2)⁶⁸. 正のコットン効果を示すポリ S_L セグメントと負のコットン効果を示すポリ BzS_L セグメントのユニットあたりのモル数がほぼ等しいブロック共重合体 ($poly(S_{L53}\text{-}b\text{-BzS}_{L47})$): $[\alpha]_D^{25} = -43.2^\circ$) の CD スペクトルは、両セグメントの CD スペクトルを線形的に加算したものとはほぼ等しい。これに対して、ワンショット共重合で得られた同等の組成をもつ共重合体 ($poly(S_{L51}\text{-co-BzS}_{L49})$): $[\alpha]_D^{25} = -70.0^\circ$) は開始末端側から生長末端側に進むに連れて S_L から BzS_L へと組成が傾斜していく配列をもっているが、その CD スペクトルにはポリ S_L セグメント由来の正のコットン効果はほとんど見られない。これは、ポリ S_L セグメントの二次構造の変化に起因すると考えられる。このポリ S_L セグメント由来のコットン効果の変化はポリ S_L セグメントがポリ BzS_L セグメントに完全に挟まれて存在する共重合体 ($poly(BzS_L\text{-}b\text{-(}S_L\text{-co-BzS}_L)$): $[\alpha]_D^{25} = -157.9^\circ$) では顕著となり、ポリ

S_L セグメント由来のコットン効果は完全に反転し、D-セリンから得られたモノマーである S_D から得られたブロック共重合体 ($poly(BzS_L\text{-}b\text{-(}S_D\text{-co-BzS}_L)$): $[\alpha]_D^{25} = -186.5^\circ$) とほぼ同じ CD スペクトルを示す。このことは、両端に存在するポリ BzS_L セグメントに挟まれたポリ S_L ユニットの二次構造を制限される結果として、コンホメーションの反転が起きていることを示唆している。すなわち、立体的に一つのコンホメーションしか取り得ないポリ BzS_L セグメントに挟まれることによって、ポリ S_L ユニットの熱力学的に不安定なポリ BzS_L ユニットの同じコンホメーションを強制されるという、まるでオセロの駒が挟まれることによって反転するような現象が起きていると考えられる。

エステル基をもたない *N*-ベンジル型の環状チオウレタンも同様にカチオン重合し、三フッ化ホウ素ジエチルエーテラートを開始剤として用いると、重合はリ

Scheme 11. Cationic polymerization of *N*-benzyl cyclic thiourethanes with $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$.

ピング的に進行し、対応するポリチオウレタンを与える (Scheme 11)^{69),70)}. これは不溶性のポリマーしか与えない対応する *N*-無置換のモノマーの重合とは対照的である⁷¹⁾. この際の真の開始種はプロトンであることが MALDI-TOF-MS (Matrix-assisted laser desorption-ionization time-of-flight mass spectroscopy) 分析によってわかり⁷⁰⁾, 単離したポリマーの開始側の末端には硫化カルボニルの脱離に基づいて二級アミン構造が存在する. 一方, 重合の活性末端はジチオカルバメート塩によって良好に停止できることから, 反応性のテレケリックポリチオウレタンを合成することもできる. 得られたポリマーは電子密度の高い芳香環とヘテロ原子の含量が高いためから高屈折率を示し, たとえば六員環モノマーであるテトラヒドロ-1,3-オキサゾリジン-2-チオンから得られるポリマーの屈折率(n_D)は 1.64 である⁶⁹⁾.

5 ま と め

本報では, 豊富な炭素資源である二酸化炭素および二硫化炭素をモノマーの原料とする高分子合成として, これらの C1 ヘテロクムレンとエポキシドの反応により得られる五員環カーボナートおよび五員環ジチオカーボナートを用いた高分子合成の最近の進展について述べた.

いずれも豊富な化石資源ではない炭素源でありながら, 材料合成への利用は現時点では十分にはなされていない. 将来的には石油資源の枯渇の可能性があり, および石油資源の燃焼による気相への二酸化炭素の蓄積による温暖化などの問題を考えれば, これらの非石油炭素源, 特に二酸化炭素の有効利用は材料設計において重要な役割を果たすと考えられる. 二酸化炭素を原料とするポリマー合成については徐々に大量生産への試みも進んできており, 今後はコストの低下も期待される. これらの非石油炭素源を利用して石油資源の浪費をさらに低減してゆくにあたっては, これらから得られる材料が現在の石油資源から得られる材料を代替するのみでなく, これらを原料とすることで独自の機能が発現するような材料を創製してゆくことは非常に重要であろう.

謝 辞 本研究は遠藤 剛教授(近畿大学分子工学研究所教授, 前山形大学副学長)のご指導の元で行われたものであり,

遠藤先生ならびに数多くの共同研究者の皆様に深く感謝致します. また, 本研究の一部は科学研究費補助金の助成を受けて実施されました.

文 献

- 1) S. Inoue, *Chem. Tech.*, 588 (1976).
- 2) A. Rokicki and W. Kuran, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.*, **C21**, 135 (1981).
- 3) T. Tsuda, *Gazz. Chim. Ital.*, **125**, 101 (1995).
- 4) M. S. Super and E. J. Beckman, *Trends Polym. Sci.*, **5**, 236 (1997).
- 5) W. Kuran, *Prog. Polym. Sci.*, **23**, 919 (1998).
- 6) G. Rokicki, *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 259 (2000).
- 7) G. W. Coates, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 467 (2002).
- 8) D. J. Darensbourg, R. M. Mackiewicz, A. L. Phelps, and D. R. Billodeaux, *Acc. Chem. Res.*, **37**, 836 (2004).
- 9) B. Ochiai and T. Endo, *Prog. Polym. Sci.*, **30**, 183 (2005).
- 10) 杉本 裕, 井上祥平, 高分子論文集, **62**, 131 (2005).
- 11) 永井大介, 落合文吾, 遠藤 剛, 高分子論文集, **62**, 158 (2005).
- 12) 中野幸司, 檜山爲次郎, 野崎京子, 高分子論文集, **62**, 167 (2005).
- 13) N. Kihara, N. Hara, and T. Endo, *J. Org. Chem.*, **58**, 6198 (1993).
- 14) D. J. Darensbourg and M. W. Holtcamp, *Coord. Chem. Rev.*, **153**, 155 (1996).
- 15) 坂倉俊康, 安田弘之, 崔 華哲, 有機合成化学協会誌, **62**, 716 (2004).
- 16) N. Kihara, Y. Nakawaki, and T. Endo, *J. Org. Chem.*, **60**, 473 (1995).
- 17) Z. Y. Zhu, A. G. Einset, C. Y. Yang, W. X. Chen, and G. E. Wnek, *Macromolecules*, **28**, 4076 (1994).
- 18) J. H. Golden, B. G. M. Chew, D. B. Zax, F. J. DiSalvo, J. M. J. Fréchet, and J.-M. Tarascon, *Macromolecules*, **28**, 3468 (1995).
- 19) S. Y. Park, H. Y. Park, H. S. Lee, S. W. Park, and D. W. Park, *Opt. Mater.*, **21**, 331 (2003).
- 20) D. C. Webster and A. L. Crain, *Prog. Org. Coat.*, **40**, 275 (2000).
- 21) N. Kihara and T. Endo, *Makromol. Chem.*, **193**, 1481 (1992).
- 22) B. Ochiai, M. Matsuki, D. Nagai, T. Miyagawa, and T. Endo, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **43**, 584 (2005).
- 23) 落合文吾, 佐野由美絵, 遠藤 剛, ネットワークポリマー, **26**, 132 (2005).
- 24) 落合文吾, 竹沢昭郎, 小座間梓, 伊東聡子, 永井大介, 宮川豊治, 遠藤 剛, ネットワークポリマー, **26**, 179 (2005).
- 25) 落合文吾, 八尾隆慶, 永井大介, 遠藤 剛, ネットワークポリマー, **27**, 70 (2006).
- 26) N. Kihara and T. Endo, *Macromolecules*, **25**, 4824 (1992).

- 27) N. Kihara and T. Endo, *Macromolecules*, **27**, 6239 (1994).
- 28) S. Yamamoto, T. Hayashi, K. Kawabata, O. Moriya, and T. Endo, *Chem. Lett.*, **31**, 816 (2002).
- 29) S. Yamamoto, O. Moriya, and T. Endo, *Macromolecules*, **36**, 1514 (2003).
- 30) S. Yamamoto, O. Moriya, and T. Endo, *Macromolecules*, **38**, 2154 (2005).
- 31) B. Ochiai, T. Iwamoto, T. Miyagawa, D. Nagai, and T. Endo, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **42**, 3812 (2004).
- 32) B. Ochiai, T. Iwamoto, T. Miyagawa, D. Nagai, and T. Endo, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **42**, 4941 (2004).
- 33) B. Ochiai, T. Iwamoto, K. Miyazaki, and T. Endo, *Macromolecules*, **38**, 9939, (2005).
- 34) B. Ochiai, T. Iwamoto, and T. Endo, *Green Chem.*, **8**, 138, (2006).
- 35) J. M. Whelan Jr., M. Hill, and R. J. Cotter, US Patent 3072613 (1963).
- 36) V. V. Mikheev, N. V. Svetlakov, V. A. Sysoev, and N. V. Brus'ko, *Deposited Doc, SPSTL 41 Khp-D82*, 8 (1982). *Chem. Abstr.*, **98**, 127745a (1983).
- 37) G. Rokicki and M. Lewandowski, *Angew. Makromol. Chem.*, **148**, 53 (1987).
- 38) G. Rokicki and R. Lazinski, *Angew. Makromol. Chem.*, **170**, 211 (1989).
- 39) G. Rokicki and J. Czajkowska, *Polimery*, **34**, 140 (1989). *Chem. Abstr.*, **114**, 186119 (1991).
- 40) G. Rokicki and C. Wojciechowski, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 647 (1990).
- 41) N. Kihara and T. Endo, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **31**, 2765 (1993).
- 42) N. Kihara, Y. Kushida, and T. Endo, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **34**, 2173 (1996).
- 43) A. Steblyanko, W. M. Choi, F. Sanda, and T. Endo, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **38**, 2375 (2000).
- 44) H. Tomita, F. Sanda, and T. Endo, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **39**, 860 (2001).
- 45) M. R. Kim, H. S. Kim, C. S. Ha, D. W. Park, and J. K. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 2735 (2001).
- 46) B. Tamami, S. Sohn, and G. L. Wilkes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 883 (2004).
- 47) A. Suzuki, D. Nagai, B. Ochiai, and T. Endo, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **42**, 5983 (2004).
- 48) B. Ochiai, Y. Satoh, and T. Endo, *Green Chem.*, **7**, 765–767 (2005).
- 49) B. Ochiai, J. Nakayama, M. Mashiko, Y. Kaneko, T. Nagasawa, and T. Endo, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **43**, 5899 (2005).
- 50) B. Ochiai, S. Inoue, and T. Endo, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **43**, 6282 (2005).
- 51) B. Ochiai, S. Inoue, and T. Endo, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **43**, 6613 (2005).
- 52) 青木 啓, 齊藤康久, 尾本博明, 山本登司男, 原川浩美, 高野橋義則, 遠藤 剛, 落合文吾, 特開 2006–9001.
- 53) 佐藤慎一, 落合文吾, 遠藤 剛, 高分子学会予稿集, **54**, (2005 年 9 月, 山形) 2Pa039.
- 54) W. M. Choi, F. Sanda, N. Kihara, and T. Endo, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **35**, 3853 (1997).
- 55) W. M. Choi, F. Sanda, and T. Endo, *Macromolecules*, **31**, 2454 (1998).
- 56) W. M. Choi, F. Sanda, and T. Endo, *Heterocycles*, **52**, 125 (2000).
- 57) F. Sanda, T. Shinjo, W. M. Choi, and T. Endo, *Macromol. Rapid Commun.*, **22**, 363 (2001).
- 58) T. Nakamura, B. Ochiai, and T. Endo, *Macromolecules*, **38**, 4065 (2005).
- 59) A. Suzuki, D. Nagai, B. Ochiai, and T. Endo, *Macromolecules*, **37**, 8823 (2004).
- 60) A. Suzuki, D. Nagai, B. Ochiai, and T. Endo, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **43**, 5498 (2005).
- 61) T. Moriguchi and T. Endo, *Macromolecules*, **28**, 5386 (1995).
- 62) B. Ochiai and T. Endo, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **43**, 5097 (2005).
- 63) A. Nagai, T. Miyagawa, H. Kudo, and T. Endo, *Macromolecules*, **36**, 9335 (2003).
- 64) A. Nagai, B. Ochiai, and T. Endo, *Chem. Commun.*, 3018 (2003).
- 65) A. Nagai, B. Ochiai, and T. Endo, *Macromolecules*, **37**, 4417 (2004).
- 66) A. Nagai, B. Ochiai, and T. Endo, *Macromolecules*, **37**, 7538 (2004).
- 67) A. Nagai, B. Ochiai, and T. Endo, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **43**, 1554 (2005).
- 68) A. Nagai, B. Ochiai, and T. Endo, *Chem. Commun.*, 1515 (2006).
- 69) D. Nagai, M. Sato, B. Ochiai, and T. Endo, *Macromolecules*, **37**, 3523 (2004).
- 70) D. Nagai, M. Sato, B. Ochiai, and T. Endo, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **44**, 4281 (2006).
- 71) T. Mukaiyama, I. Kuwajima, and K. Mizui, *J. Org. Chem.*, **31**, 32 (1996).

[Comprehensive Papers]

Synthesis of Polymers from Carbon Dioxide and Carbon Disulfide

Bungo OCHIAI^{*1}

^{*1}Faculty of Engineering, Yamagata University (4–3–16 Jonan, Yonezawa 992–8510, Japan)

Carbon dioxide and carbon disulfide are abundant non-fossil carbon resources. Use these carbon resources in fabricating polymeric material would prevent the waste of scarce petroleum resources. Facile methods to transform carbon dioxide and carbon disulfide include their reactions with epoxides, affording five-membered cyclic carbonates and dithiocarbonates, respectively; such products have been employed for various polymer syntheses. Among those polymer syntheses utilizing carbon dioxide and carbon disulfide, this article describes gas-solid phase fixation of carbon dioxide into oxirane-containing polymers, synthesis and reactions of poly(hydroxyurethane)s from bi-functional cyclic carbonates and diamines, and polymer synthesis utilizing mercapto-thiourethanes prepared from cyclic dithiocarbonates and amines.

KEY WORDS Carbon Dioxide / Carbon Disulfide / Carbonate / Dithiocarbonate / Epoxide / Green Chemistry / Polyaddition / Controlled Polymerization / Polymer Reaction /

(Received March 28, 2006; Accepted May 13, 2006)

[Kobunshi Ronbunshu, **63**(8), 519–528 (2006)]