

# 炭素循環を可能にする二酸化炭素固定化ポリマーの開発

岡山大学 学術研究院環境生命自然科学学域

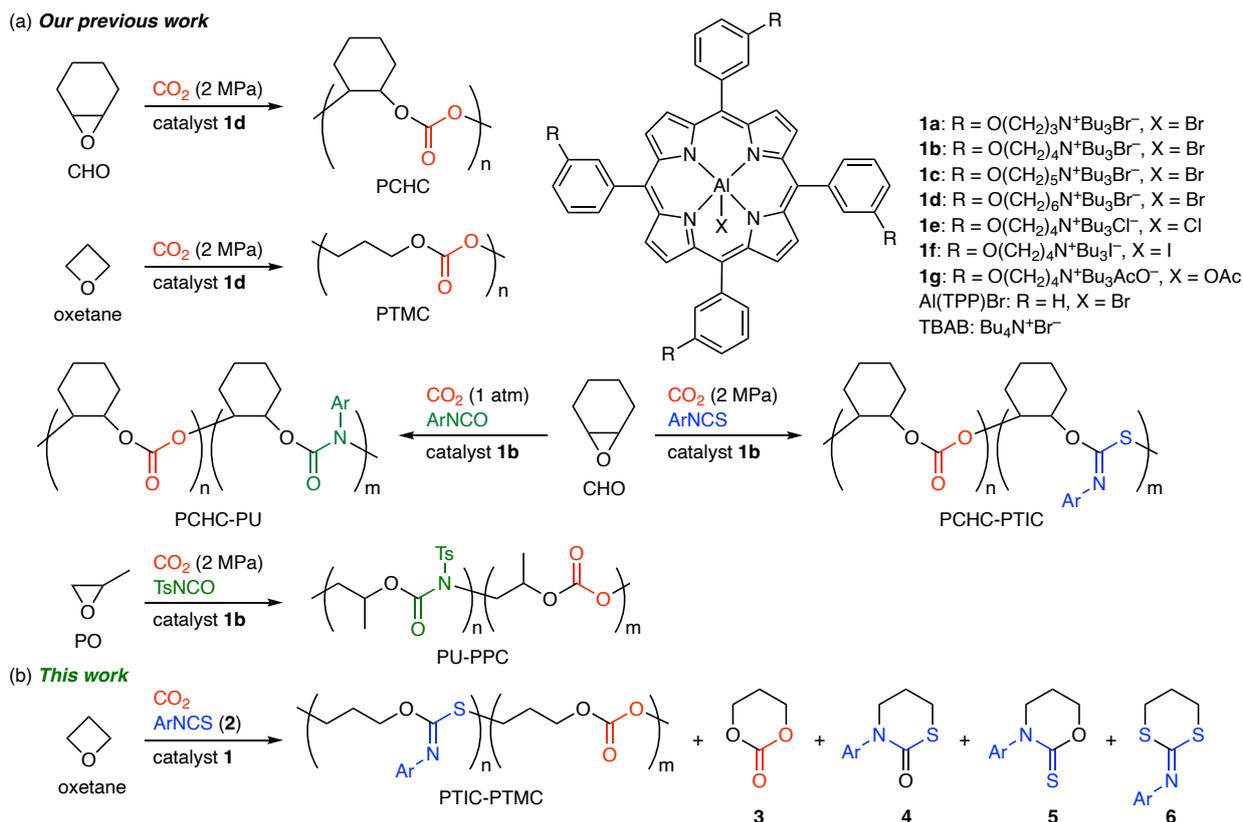
依馬 正

## 1. はじめに

エポキシドと二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) の開環共重合による脂肪族ポリカーボネートの合成は原子効率が非常に高く、持続可能な炭素源である CO<sub>2</sub> を固定化する重要な技術である。近年では、CO<sub>2</sub> 含有率を犠牲として第三のモノマーを加えた三元共重合により、化学的特性や物理的特性が付与または改変された新しい CO<sub>2</sub> ベースポリマーの合成も報告されている。第三のモノマーとしてラクトン、ラクチド、環状酸無水物、ヘテロアレン、環状カーボネートが用いられているが、ヘテロアレンを用いた例は未だ数例に限られている。一方、四員環のエーテル構造を持つオキセタンはエポキシドと比べると環ひずみのエネルギーが小さく反応性が低いことから、CO<sub>2</sub> との開環共重合によるポリ(トリメチレンカーボネート) (PTMC) の合成は未だに挑戦的な反応であり、報告例は限られている。さらに、オキセタン、CO<sub>2</sub>、第三のモノマーによる三元共重合は、我々が報告したビス(トリメチレンカーボネート) を用いた架橋型 PTMC の一例のみである。この事実から、三元共重合は新しい CO<sub>2</sub> ベースポリマーの開発に有効な手法であると同時に、解決すべき課題も多いと言える。

ポリマー鎖に硫黄原子を組み込むと屈折率や機械的特性の向上、結晶性の付与などが期待できるため、様々な含硫黄ポリマーが報告されている。含硫黄ポリマーを得る方法として、SO<sub>2</sub>、COS、CS<sub>2</sub>、環状酸チオ無水物、イソチオシアネートをモノマーとして用いたエポキシドまたはオキセタンとの開環共重合がこれまでに報告されている。中でも、エポキシドとイソチオシアネートの開環共重合によるポリ(チオイミドカーボネート) (PTIC) の合成は 2021 年以降に報告された新しい重合法である。イソチオシアネートを用いる場合については、置換基による反応の制御や物性の変化などが期待される。

以前我々は、二官能性 Mg<sup>II</sup> または Zn<sup>II</sup> ポルフィリン触媒によるエポキシドと CO<sub>2</sub> を用いた環状カーボネートの合成<sup>1,2)</sup>、二官能性 Al<sup>III</sup> ポルフィリン触媒を用いたシクロヘキセンオキシド (CHO) と CO<sub>2</sub> の開環共重合によるポリ(シクロヘキセンカーボネート) (PCHC) の合成や、オキセタン と CO<sub>2</sub> の開環共重合による PTMC の合成を報告した (スキーム 1a)<sup>3-6)</sup>。最近では、CHO、CO<sub>2</sub> の系に第三のモノマーとしてイソシアネートまたはイソチオシアネートを加えた、ポリ(シクロヘキセンカーボネート-ウレタン) (PCHC-PU) またはポリ(シクロヘキセンカーボネート-チオイミドカーボネート) (PCHC-PTIC) の合成、プロピレンオキシド (PO)、CO<sub>2</sub>、トシルイソシアネートの三元共重合によるポリ(ウレタン-プロピレンカーボネート) (PU-PPC) の合成を達成した<sup>7,8)</sup>。これらの経緯を踏まえて今回、二官能性 Al<sup>III</sup> ポルフィリン触媒を用いることで、より挑戦的なモノマーであるオキセタン、CO<sub>2</sub>、イソチオシアネートの三元共重合が可能かもしれないと考えた (スキーム 1b)。検討の結果、ポリ(チオイミドカーボネート-トリメチレンカーボネート) (PTIC-PTMC) を初めて合成できた。加えて、予想外の環状副生成物が得られ、これらの副生成物は反応機構を読み解く重要な手がかりとなった。ここでは、オキセタン、CO<sub>2</sub>、イソチオシアネートの三元共重合による PTIC-PTMC の合成、ポリマーの分解を含めた化学的・物理的特性を報告する<sup>9)</sup>。

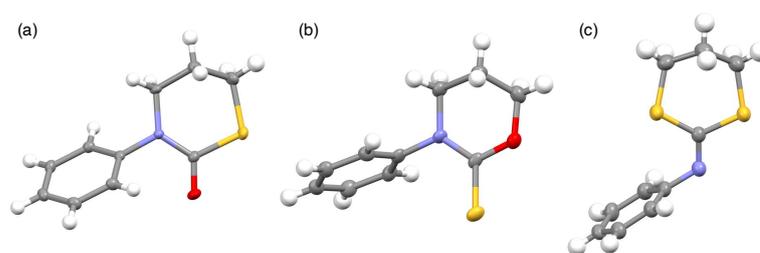


**Scheme 1.** (a) Our previous work. (b) This work.

## 2. オキセタン、CO<sub>2</sub>、フェニルイソチオシアネート (2a) の三元共重合

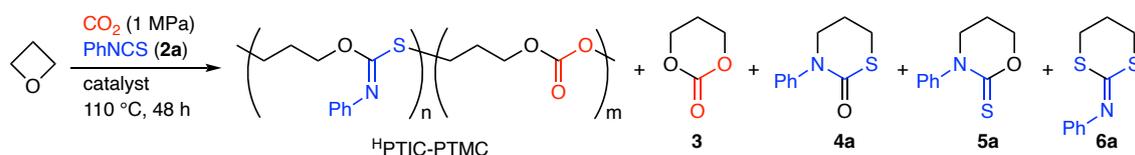
触媒 **1b** (0.01 mol%, S/C = 10000) を用いてオキセタン、CO<sub>2</sub> (1.0 MPa)、フェニルイソチオシアネート (**2a**) の三元共重合を 110 °C、48 時間行った (表 1, エントリー1)。再沈殿 (クロロホルム/メタノール) により精製することで、ターポリマー <sup>1</sup>PTIC-PTMC が得られた。<sup>1</sup>H NMR スペクトルでは、PTMC ユニット由来のメチレン基のシグナルが 4.2 ppm に見られ、PTIC ユニット由来の芳香環のシグナルが 6.8–7.4 ppm に確認できた。また、ポリエーテルに由来する 3.5 ppm のシグナルはわずかに確認できたのみであったことから、CO<sub>2</sub> が選択的に導入されて PTMC が生成したことが分かった。<sup>13</sup>C NMR スペクトルでは、PTMC ユニット由来の C=O 基のシグナルが 155 ppm に、PTIC ユニット由来の C=N 基のシグナルが 157 ppm に確認できた。次に、2D NMR (<sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HMQC) を測定すると、<sup>13</sup>C NMR の 155 ppm のシグナルと <sup>1</sup>H NMR の 4.2 ppm のシグナル、<sup>13</sup>C NMR の 157 ppm のシグナルと <sup>1</sup>H NMR の 2.9 ppm のシグナルの間に相関ピークが確認された。IR スペクトルでは、1748 cm<sup>-1</sup> に PTMC ユニット由来の C=O 伸縮振動、1634 cm<sup>-1</sup> に PTIC ユニット由来の C=N 伸縮振動が見られた。サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) ではブロードなピークが観測され、分子量は 13.7 kg mol<sup>-1</sup> であった。DOSY を測定し、PTMC と PTIC の各ユニットに対応するシグナルが同一の拡散係数を示したことから、合成したポリマーがターポリマーであることが裏付けられた。大気圧化学イオン化法 (APCI) マススペクトルでは、PTMC ユニット (*m/z* = 102) と PTIC ユニット (*m/z* = 193) の各ユニットに相当する間隔でピークを確認でき、両末端がヒドロキシ化されたポリマーの存在も確認できた。副生成物を同定すると、オキセタンと CO<sub>2</sub> から生成するトリメチレンカーボネート (**3**) に加え、三種類の環状化合物 **4a**、**5a**、**6a** が単離され、<sup>1</sup>H NMR、

$^{13}\text{C}$  NMR、IR、MS スペクトルと X 線結晶構造解析により構造を決定した (図 1)。また、これらの化合物 *S*-チオカルバメート **4a**、*O*-チオカルバメート **5a**、ジチオイミドカーボネート **6a** の合成法はかなり限られていることが分かった。これらの複素環式化合物は、反応機構を推定する重要な手がかりとなった。



**Figure 1.** X-ray crystal structures of (a) **4a**, (b) **5a**, and (c) **6a**.

**Table 1.** Terpolymerization of oxetane,  $\text{CO}_2$ , and **2a**.



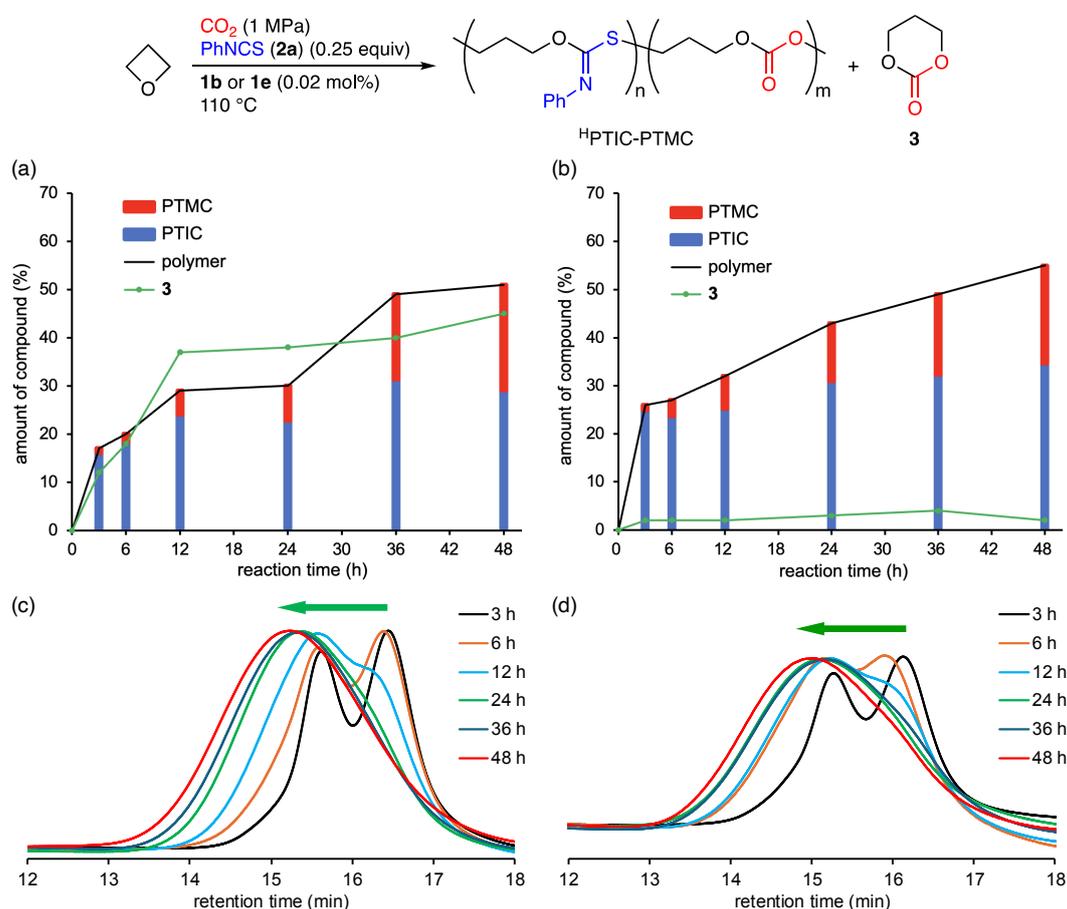
ent <sup>a</sup>	catalyst	S/C <sup>b</sup>	conv.		<sup>H</sup> PTIC-PTMC			yield (%) <sup>c</sup>			
			<b>2a</b>	TON <sup>c</sup>	n:m <sup>d</sup>	$M_n$	PDI <sup>e</sup>	<b>3</b>	<b>4a</b>	<b>5a</b>	<b>6a</b>
1	<b>1b</b>	10000	>99	4800	7:3	13.7	1.6	14	3	2	1
2	<b>1e</b>	10000	96	4200	7:3	11.1	1.6	3	1	2	1
3	<b>1f</b>	10000	66	2700	5:5	5.0	1.6	20	2	2	1
4	<b>1g</b>	10000	96	3800	8:2	10.3	1.6	2	2	1	<1
5	<b>1e</b>	5000	98	2800	6:4	13.5	1.6	2	1	2	1
6	<b>1e</b>	20000	95	5600	9:1	13.1	1.4	1	1	1	1
7 <sup>f</sup>	<b>1e</b>	5000	94	2100	9:1	21.2/7.8	1.2/1.1	2	1	2	1
8 <sup>g</sup>	<b>1e</b>	5000	>99	2400	5:5	9.2	1.8	5	5	3	1
9 <sup>h</sup>	Al(TPP)Br	10000	38	900	1:0	3.4	1.4	1	<1	<1	<1

<sup>a</sup> Reaction conditions: oxetane (4.0 mmol), **2a** (1.0 mmol), catalyst (amount indicated above),  $\text{CO}_2$  (1.0 MPa), 110 °C, 48 h, in an autoclave. <sup>b</sup> Ratio of oxetane to catalyst. <sup>c</sup> Determined by  $^1\text{H}$  NMR analysis of the crude reaction mixture. TON for the formation of <sup>H</sup>PTIC-PTMC. The yield of byproducts based on oxetane. <sup>d</sup> Determined by  $^1\text{H}$  NMR analysis of the purified polymer. <sup>e</sup> Determined by SEC analysis of the purified polymer using THF as an eluent and polystyrene as a molecular-weight standard. <sup>f</sup> 90 °C. <sup>g</sup> 130 °C. <sup>h</sup> Tetrabutylammonium bromide (4 equiv) was also added.

次に、反応条件を検討した。はじめに、四級アンモニウム塩を繋ぐリンカーのメチレン鎖長が異なる二官能性  $\text{Al}^{\text{III}}$  ポルフィリン触媒 **1a-d** を用いて反応を行ったが、触媒総回転数 (TON) やポリマーの分子量に大きな違いは見られなかったため (結果は割愛)、触媒の対アニオンを検討すると、**1e** または **1g** は、**1b** または **1f** よりも選択的に <sup>H</sup>PTIC-PTMC を合成できることが分かった (表 1, エントリー 1-4)。この理由として、より塩基性の強い対アニオンである  $\text{Cl}^-$  または  $\text{AcO}^-$  を用いることで、脱離能の高い  $\text{Br}^-$  または  $\text{I}^-$  と比較して副生成物 **3** の生成が抑制されたと考えられる。比較として Al(TPP)Br とテトラブチルアンモニウムブロミド (TBAB) の二成分系触媒で重合を行うと、TON は低く、PTMC ユニットがほとんど生成しなかったことから (エントリー 9)、本系における二官能性触

媒の有効性が示された。以降は、ポリマーの選択的な合成が可能な **1e** を用いて検討を行った。触媒量を 0.02 mol% (S/C = 5000) に増加すると、ポリマー収率 (TON ÷ S/C) とポリマーの CO<sub>2</sub> 含有率 (n:m = 6:4) が向上した (エントリー5)。一方、触媒量を 0.005 mol% (S/C = 20000) まで減らすと、ポリマーの CO<sub>2</sub> 含有率 (n:m = 9:1) が低下した (エントリー6)。これらの結果から、**2a** は CO<sub>2</sub> よりも速くポリマー鎖に導入されることが示された。反応温度を下げると PTMC ユニットの割合 (n:m = 9:1) が低下した (エントリー7)。一方、反応温度を上げるとポリマーの分子量と選択性が低下した (エントリー8)。また、エントリー8 で生成したポリマーの <sup>1</sup>H NMR では 1.9 ppm と 2.6 ppm に新たなシグナルが確認でき、ポリチオエーテルが生成していると推測された。これらの結果から、110 °C を最適温度とした。反応温度の上昇によるポリチオエーテル骨格の生成と副生成物 **6a** の生成は、酸素-硫黄原子交換反応が進行したことを示唆している。CO<sub>2</sub> 圧力の検討も行ったが、大きな違いは見られなかった。この結果は、CO<sub>2</sub> が反応の律速段階に関与していないことを示唆している。

### 3. 異なる対アニオンを有する触媒を用いた三元共重合の経時変化とその比較



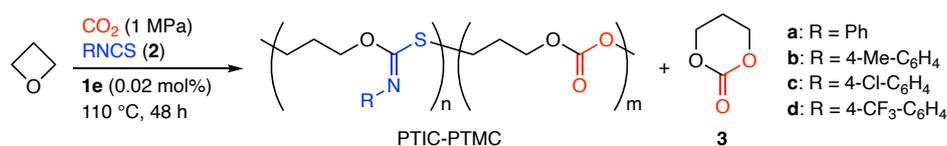
**Figure 2.** Time courses of the terpolymerization of oxetane, CO<sub>2</sub>, and **2a** with (a) **1b** and (b) **1e**, during which **4a**, **5a**, and **6a** were detected in 1–3% (not shown). SEC charts during the terpolymerization with (c) **1b** and (d) **1e**.

触媒の対アニオンの違いが反応にどのような影響を与えるのかを知るために、**1b** (X = Br) と **1e** (X = Cl) を用いてそれぞれの反応の経時変化を追跡した (図 2)。**1b** を用いた際は

<sup>1</sup>HPTIC-PTMC と **3** の収量は時間経過と共に増加していった (図 2a)。一方、**1e** を用いた際は、いずれの時間でも **3** の生成は少量であり、<sup>1</sup>HPTIC-PTMC が選択的に合成されていることが示された (図 2b)。さらに、どちらの触媒でも反応初期に PTIC ユニットの割合が高いポリマーが得られたことから、**2a** は CO<sub>2</sub> よりも速くオキセタンと反応していることが示された。この結果は、触媒量を減少させたときに PTIC ユニットの割合が高いポリマーが生成した結果と矛盾していない (表 1, エントリー 2, 6)。オキセタンの小さい環ひずみのために、オキセタンの開環が律速段階であると考えられる。また、図 2a と 図 2b のそれぞれのポリマーの比率から、<sup>1</sup>HPTIC-PTMC はグラジエントポリマーであることが示唆された。どちらの触媒でも 3 時間経過した時点で **2a** は完全に消費されておらず、PTMC ユニットの生成が確認できることも、グラジエントポリマーであることを支持している。興味深いことに、SEC チャートでは反応初期に二峰性であったピークが、時間経過と共に単峰性へと変化する様子が観察された (図 2c, 2d)。二峰性の SEC チャートは 90 °C で重合を行った際にも確認されている (表 1, エントリー 7)。この結果から、反応系中の微量の水によりオキセタンが開環され propane-1,3-diol が生成し、両末端からポリマーが伸長する連鎖移動反応を経由した重合が進行することが考えられる。加えて、末端のハロゲンが徐々に水と反応してヒドロキシ基に変化することで両側に伸長したポリマーの存在量が増加し、片側から伸長したポリマーが徐々に減少することで、48 時間経過した時点では多分散度 (PDI) の値が大きい単峰性のポリマーが主に得られると推測する。また、二峰性から単峰性に変化していく SEC チャート (図 2c, 2d) はどちらも類似の挙動を示したことから、対アニオンの違い (Br or Cl) による水との反応の影響はほとんどないことが示唆された。これらの水による連鎖移動反応と、オキセタンの反応性の低さにより、得られるポリマーの分子量がそれほど大きくないこともうなずける。

#### 4. 芳香族イソチオシアネートの基質展開

**Table 2.** Substrate scope of **2**.



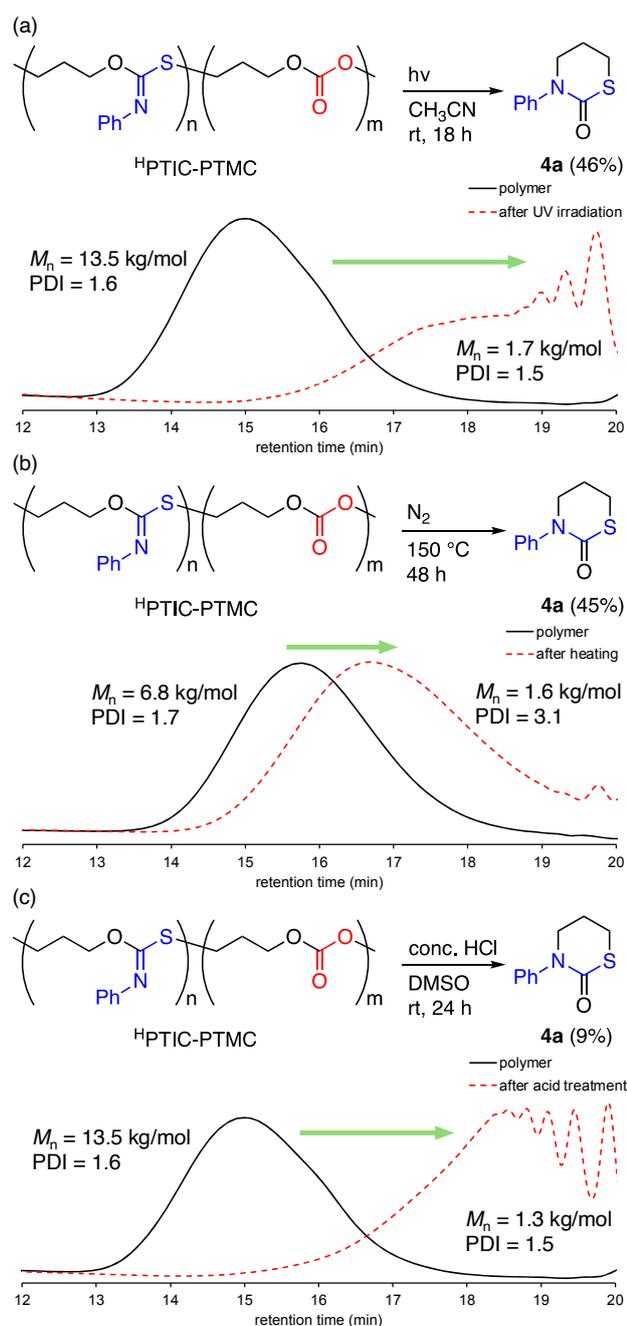
ent <sup>a</sup>	<b>2</b>	polymer	conv. (%) <sup>b</sup>				yield (%) <sup>b</sup>	
			<b>2</b>	TON <sup>b</sup>	n:m <sup>c</sup>	<i>M<sub>n</sub></i> (kg mol <sup>-1</sup> ) <sup>d</sup>	PDI <sup>d</sup>	<b>3</b>
1	<b>2a</b>	<sup>1</sup> HPTIC-PTMC	98	2800	6:4	13.5	1.6	2
2	<b>2b</b>	<sup>13</sup> CPTIC-PTMC	>99	3600	4:6	11.6	1.9	7
3	<b>2c</b>	<sup>35</sup> ClPTIC-PTMC	>99	2100	8:2	11.3	1.5	2
4	<b>2d</b>	<sup>13</sup> CF <sub>3</sub> PTIC-PTMC	>99	1200	1:0	7.5	1.5	1

<sup>a</sup> Reaction conditions: oxetane (4.0 mmol), **2** (1.0 mmol), **1e** (S/C = 5000 for oxetane, 0.02 mol%), CO<sub>2</sub> (1.0 MPa), 110 °C, 48 h, in an autoclave. <sup>b</sup> Determined by <sup>1</sup>H NMR analysis of the crude reaction mixture. TON for the formation of polymer. The yield of **3** based on oxetane. <sup>c</sup> Determined by <sup>1</sup>H NMR analysis of the purified polymer. <sup>d</sup> Determined by SEC analysis of the purified polymer using THF as an eluent and polystyrene as a molecular-weight standard.

芳香族イソチオシアネートの基質適用範囲を検討した (表 2)。電子供与性基を持つ **2b** を用いると、**2a** を用いた時と比べて、TON と PTMC の割合が向上した (エントリー 1, 2)。一方、電子求引性基を持つ **2c, 2d** を用いると、TON と PTMC の割合が低下し、**2d** では PTMC の生成が見られなかった (エントリー 3, 4)。この原因として、電子求引性基を持つ **2c** と **2d** では、誘起効果によりチオイミドカーボネートとカーボネートアニオンの求核力が減少し、オキセタンを開環できないために、PTMC ユニットが伸長しにくい、または、伸長しないことが考えられる。

## 5. <sup>1</sup>HPTIC-PTMC の分解挙動

<sup>1</sup>HPTIC-PTMC の分解特性を評価した (図 3)。アセトニトリル中、室温で 18 時間、UV 光照射を行ったところ、分子量 13.5 kg/mol の <sup>1</sup>HPTIC-PTMC は 1.7 kg/mol のオリゴマーまで分解した。興味深いことに、反応混合物の <sup>1</sup>H NMR スペクトルから **4a** が収率 46% で得られることが分かった (図 3a)。比較として、コポリマー PTIC と PTMC に UV 光を照射したところ、PTIC は分解して **4a** が収率 73% で得られたのに対し、PTMC はほとんど分解しなかった。加えて、150 °C で 48 時間、熱分解を行ったところ、分子量 6.8 kg/mol の <sup>1</sup>HPTIC-PTMC は 1.6 kg/mol のオリゴマーまで分解した。また、反応混合物の <sup>1</sup>H NMR スペクトルから **4a** が収率 45% で得られた (図 3b)。比較として、コポリマー PTIC と PTMC の熱分解では、PTIC は分解し **4a** が収率 41% で得られたのに対し、PTMC は分解しなかった。これらの結果から、UV 光または熱により PTIC ユニットのみが選択的に分解することが示された。UV 光または熱による PTIC の分解は **4a** の簡便合成法になるかもしれない。UV 光または熱により炭素-硫黄結合が開裂し、生成したジラジカルの環化により生成した中間体が異性化することで **4a** が得られると考えている。また、UV 光の照射時間を伸ばすと複雑な <sup>1</sup>H NMR スペクトルが得られたことから、生成した **4a** はさらに分解されることが示唆された。酸性条件下 (2.0 M HCl in DMSO)、室温での分解は、24 時間で  $M_n = 13.5$  kg/mol の <sup>1</sup>HPTIC-PTMC は  $M_n = 1.3$  kg/mol のオリゴマーまで分解し、反応混合



**Figure 3.** Degradation of <sup>1</sup>HPTIC-PTMC by (a) UV light irradiation, (b) heat treatment, and (c) acid treatment.

物の  $^1\text{H}$ NMR スペクトルは複雑なシグナルを示した (図 3c)。比較として、PTIC 及び PTMC を酸性条件に晒すと、PTIC のみが分解した。この結果から、酸分解では  $^{\text{H}}$ PTIC-PTMC の PTIC ユニットのみが選択的に分解することが示された。

## 6. 熱的特性の調査

合成したポリマーの熱的特性を調査した (表 3)。示差走査熱量測定 (DSC) では、単離した PTIC と PTMC のガラス転移温度 ( $T_g$ ) はそれぞれ  $15\text{ }^\circ\text{C}$  と  $-19\text{ }^\circ\text{C}$  であった (エントリー 8, 9)。比率の異なる  $^{\text{H}}$ PTIC-PTMC は  $27\text{ }^\circ\text{C}$  から  $-11\text{ }^\circ\text{C}$  の範囲で  $T_g$  が確認され (エントリー 1-4)、ほとんどのポリマーはグラジエント構造を持つと考えられる。しかし、PTIC と PTMC のユニット比が 5:5 の  $^{\text{H}}$ PTIC-PTMC は  $-11\text{ }^\circ\text{C}$  と  $18\text{ }^\circ\text{C}$  の 2 点の  $T_g$  が確認できたことから、ブロック性の高いポリマーと考えられる (エントリー 4)。 $^{\text{Cl}}$ PTIC-PTMC と  $^{\text{CF}_3}$ PTIC-PTMC の  $T_g$  は  $^{\text{H}}$ PTIC-PTMC や PTIC と比べて高かったため、パラ位の置換基による影響が示唆された (エントリー 6, 7)。また、 $^{\text{Me}}$ PTIC-PTMC では  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  と  $8\text{ }^\circ\text{C}$  の 2 点の  $T_g$  が確認できたため、ブロック性のポリマーと考えられる (エントリー 5)。熱重量分析 (TGA) では、単離した PTIC と PTMC の 10% の重量減少温度 ( $T_d^{10}$ ) はそれぞれ  $226\text{ }^\circ\text{C}$  と  $290\text{ }^\circ\text{C}$  であった (エントリー 8, 9)。比率の異なる  $^{\text{H}}$ PTIC-PTMC は  $230\text{--}254\text{ }^\circ\text{C}$  で  $T_d^{10}$  が確認され、PTMC の割合が多いほど高い  $T_d^{10}$  を示した (エントリー 1-4)。置換基の異なるポリマーは、 $221\text{--}264\text{ }^\circ\text{C}$  の範囲で  $T_d^{10}$  を示し、PTMC の割合が最も高い  $^{\text{Me}}$ PTIC-PTMC が最も高い  $T_d^{10}$  ( $264\text{ }^\circ\text{C}$ ) を示した (エントリー 5-7)。

**Table 3.** Thermal properties of copolymers and terpolymers.

entry	polymer	$M_n$ ( $\text{kg mol}^{-1}$ ) <sup>a</sup>	PDI <sup>a</sup>	n:m <sup>b</sup>	$T_g$ ( $^\circ\text{C}$ ) <sup>c</sup>	$T_d^{10}$ ( $^\circ\text{C}$ ) <sup>d</sup>
1	$^{\text{H}}$ PTIC-PTMC	13.1	1.4	9:1	19	230
2	$^{\text{H}}$ PTIC-PTMC	10.3	1.6	8:2	27	244
3	$^{\text{H}}$ PTIC-PTMC	13.5	1.6	6:4	17	243
4	$^{\text{H}}$ PTIC-PTMC	10.7	1.6	5:5	-11/18	254
5	$^{\text{Me}}$ PTIC-PTMC	11.6	1.9	4:6	-10/8	264
6	$^{\text{Cl}}$ PTIC-PTMC	11.3	1.5	8:2	30	244
7	$^{\text{CF}_3}$ PTIC-PTMC	7.5	1.5	1:0	20	221
8	PTIC	3.6	1.6	-	15	226
9	PTMC	10.6	1.7	-	-19	290

<sup>a</sup> Determined by SEC analysis of the purified polymer using THF as an eluent and polystyrene as a molecular-weight standard. <sup>b</sup> Determined by  $^1\text{H}$  NMR analysis of the purified polymer. <sup>c</sup> Determined by DSC (second heating cycle) at a heating rate of  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . <sup>d</sup> Determined by TGA at a heating rate of  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  under  $\text{N}_2$ .

## 7. まとめ

本研究では、二官能性  $\text{Al}^{\text{III}}$  ポルフィリン触媒を用いたオキセタン、 $\text{CO}_2$ 、イソチオシアネート (**2**)の三元共重合によるポリ(チオイミドカーボネート-トリメチレンカーボネート)、PTIC-PTMC の合成を初めて達成した。触媒の対アニオンはターポリマーの選択的合成に重要な役割を果たした。触媒量の増減、三元共重合の経時変化と PTIC の割合より、PTIC ユニットが PTMC ユニットよりも速く生成するグラジエントポリマーであることが示された。基質の置換基効果を調査したところ、フェニル基または *p*-トリル基を持つイソチオシアネートは効率的にポリマー鎖に導入されたのに対して、*p*-クロロフェニル基または *p*-(トリフルオロメチル)フェニル基を持つイソチオシアネートは反応性が乏しいモノマーであった。また、本来  $\text{CO}_2$  は **2a** よりも求電子性が高いはずだが、三元共重合の経時変化から  $\text{CO}_2$  は **2a** よりも遅く反応していることが示された。この結果より、ヘテロアレン ( $\text{CO}_2$  または **2a**) の挿入が律速段階ではないと考えられる。残る可能性として、オキセタンの開環が律速段階であることが挙げられ、オキセタンの小さい環ひずみによる反応性の低さを考慮すると妥当である。単離された環状副生成物は X 線結晶構造解析を含めた各種のスペクトル解析により構造決定した。これらの副生成物は酸素-硫黄原子交換反応など反応中の挙動を推測する上で有用である。UV 光または熱による分解では、 $^1\text{HPTIC-PTMC}$  の PTIC ユニットのみが選択的に分解し、*S*-チオカルバメート **4a** が得られた。この結果は、ポリマーのケミカルリサイクルの観点から重要であると考えられる。今後、UV 光または熱によるケミカルリサイクル性を有する硫黄原子が組み込まれた  $\text{CO}_2$  ベースポリマーのプラスチックやエラストマーへの応用が期待される。

## 謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人天野工業技術研究所から多大なご支援を頂きました。また、マススペクトルの測定では網本智子先生（広島大学）に、X-線結晶構造解析では砂月幸成先生（岡山大学）にお世話になりました。ここに記して謝意を示します。

## 参考文献

- 1) Ema, T.; Miyazaki, Y.; Shimonishi, J.; Maeda, C.; Hasegawa, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15270–15279.
- 2) Ema, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2023**, *96*, 693–701.
- 3) Deng, J.; Ratanasak, M.; Sako, Y.; Tokuda, H.; Maeda, C.; Hasegawa, J.; Nozaki, K.; Ema, T. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 5669–5675.
- 4) Maeda, C.; Kawabata, K.; Niki, K.; Sako, Y.; Okihara, T.; Ema, T. *Polym. Chem.* **2023**, *14*, 4338–4343.
- 5) Maeda, C.; Inoue, H.; Ema, T. *Macromolecules* **2025**, *58*, 1571–1577.
- 6) Maeda, C.; Inoue, H.; Ichiki, A.; Okihara, T.; Ema, T. *ACS Catal.* **2022**, *12*, 13042–13049.
- 7) Nakaoka, K.; Muranaka, S.; Yamamoto, I.; Ema, T. *Polym. Chem.* **2024**, *15*, 707–713.
- 8) Muranaka, S.; Yamamoto, I.; Ema, T. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2024**, *6*, 15366–15374.

## 発表論文

- 9) Yamamoto, I.; Muranaka, S.; Hirose, K.; Ema, T. Terpolymerization of Oxetane,  $\text{CO}_2$ , and Isothiocyanates with Bifunctional Catalysts: Synthesis and Degradability of Poly(thioimidocarbonate-trimethylene carbonate)s. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2025**, *7*, 5116–5126.