T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	リビングアニオン重合と多官能試薬を用いた繰り返し法による分岐高分子の精密合成
Title(English)	
著者(和文)	伊藤祥太郎
Author(English)	Shotaro Ito
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10116号, 授与年月日:2016年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:石曽根 隆,柿本 雅明,高田 十志和,手塚 育志,早川 晃鏡
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10116号, Conferred date:2016/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

（博士課程）
Doctoral Program

論 文 要 旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	有機・高分子物質　　専攻	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士　（　工学　） Doctor of
学生氏名： Student's Name	伊藤　祥太郎	指導教員（主）： Academic Advisor(main)	石曽根　隆
		指導教員（副）： Academic Advisor(sub)	

要旨（和文 2000 字程度）
Thesis Summary（approx.2000 Japanese Characters ）

本研究では、リビングアニオン重合と多官能試薬を用いた繰り返し法による、スターポリマーとグラフト共重合体の新規合成法を提案した。繰り返し法は 2 段階の反応からなり、(1) あらかじめポリマーに導入した反応点とリビングポリマーの結合反応によるポリマーセグメントの導入、(2) 同じ反応点の再導入、を繰り返すことで、原理的には際限なくポリマーセグメントを結合させていくことができる。同じ方法論を用いて、一つの分岐点にポリマーを結合させるとスターポリマーとなり、分岐点を 1 本のポリマー鎖に沿って移動させるとグラフト共重合体となる。

第 1 章では、従来のスターポリマーとグラフト共重合体の合成について、複数の化学種で構成され、かつ、構造が制御されたものを紹介した。また、本研究室で開発された「繰り返し法」に基づく合成法の特徴と利点を述べるとともに、問題点について言及し、本研究の位置づけを行った。

第 2 章では、本研究において鍵反応であるリビングポリマーと反応点の結合反応について検討し、α-フェニルアクリレート(PA)基が、反応性の異なる、リビングポリスチレン(PS)、リビングポリ(2-ビニルピリジン)(P2VP)、リビングポリメタクリル酸エステル（PRMA）のいずれとも定量的に結合可能である優れた反応点であることを確認した。

第 3 章では、トリメチルシリル（TMS）エーテルと *tert*-ブチルジメチルシリル（TBS）エーテルを有する 1,1-ジフェニルエチレン（DPE）誘導体を多官能性試薬として用いた繰り返し法によるスターポリマーの合成経路を開発した。この合成法では、2 種類のシリルエーテルを異なる段階で選択的に PA 基へと変換し、それぞれ腕ポリマーの導入、2 種類のシリルエーテルの再導入に用いた。この繰り返し反応を少なくとも 4 回行うことが可能であることを示し、5 成分の PRMA からなる ABCDE 型のスターポリマーの合成に初めて成功した。また、PA 基の利用により、PS、P2VP、PRMA を腕ポリマーとして自在に導入でき、様々な化学構造と官能基をスターポリマーに導入できることを示した。

第 4 章と第 5 章では、第 3 章で開発した繰り返し法を発展させることにより、より少ない反応段数で多成分のスターポリマーの合成を可能とした。第 4 章では、3 種類の官能基（TMS エーテル、TBS エーテル、テトラヒドロピラニル（THP）エーテル）を有する DPE アニオンを多官能試薬として用い、前者 2 つから変換した PA 基に対してそれぞれ腕ポリマーを導入し、THP エーテルより変換した PA 基を利用して、3 種類の官能基を有する DPE 部位を再導入した。この設計により、繰り返し反応 1 回につき 2 本の腕ポリマーが導入でき、繰り返し反応を 3 回行うことで、7 本鎖 7 成分のスターポリマーの合成に成功した。第 5 章では、第 3 章の繰り返し法の結合反応において、リビングポリマーの代わりに、ブロック共重合体鎖中アニオンを用いた。ブロック共重合体鎖中アニオンは、ブロック間にリビングアニオンを有する AB ジブロック共重合体であり、これを結合反応に用いると、1 つの PA 基に対して異なる 2 本の腕ポリマーを導入できるため、反応段数の削減が実現できる。実際に 4 回の繰り返し反応を行うことで 9 本鎖 9 成分からなるスターポリマーの合成に初めて成功し、この合成においては立体障害の影響を受けないことがわかった。さらに、α-フェニル-2-ビニルピリジン部位をブロック共重合体鎖中アニオンのアニオン部位として利用することで、従来使用できた PS 類に加えて、P2VP や PRMA を使用可能とした。これにより、本章で開発した高効率な合成法に広範囲のポリマー種や官能基を用いることが可能とした。

第 6 章では、TMS エーテルと TBS エーテルを有する DPE 誘導体を用いた繰り返し法により、構造が厳密に制御されたグラフト共重合体を合成した。この繰り返し法では、第 3 章の繰り返し法において、官能基の再導入の際に、開始末端に 2 種類のシリルエーテルを有するリビングポリマーを用いることで、分岐点が移動し、グラフト共重合体を合成できる。開発した合成法により、グラフト共重合体の構造を自由に設計するとともに、自在に P2VP や PRMA を導入することが可能となり、化学構造や官能基の適用可能範囲を大幅に拡張した。

第 7 章では、第 6 章で開発した繰り返し法をさらに発展させ、分岐点当たり 2 本の側鎖を有する 2 成分もしくは 3 成分からなる、構造が制御されたグラフト共重合体の合成に初めて成功した。繰り返し法を利用して、各分岐点に PA 基を有するグラフト共重合体を合成し、2 本もしくは 3 本のポリマーの結合点にアニオンを有するリビングポリマーを PA 基と反応させることで、分岐点当たり 3 本あるいは 4 本の異なる側鎖ポリマーを有する新規グラフト共重合体の構築にも成功し、開発した合成法の有用性を示した。さらに、分子量約 180 kg/mol を有し、3 成分からなるグラフト共重合体を合成し、ミクロ相分離構造を初めて観察した。

第 8 章では、本論文を総括した。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。
Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。
Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

（博士課程）
Doctoral Program

論 文 要 旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	有機・高分子物質　　専攻	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of　（　工学　）
学生氏名： Student's Name	伊藤　祥太郎	指導教員（主）： Academic Advisor(main)	石曽根　隆
		指導教員（副）： Academic Advisor(sub)	

要旨（英文 300 語程度）
Thesis Summary（approx.300 English Words ）

In this study, stepwise iterative methodologies based on living anionic polymerization using multifunctional core agents have been developed for the synthesis of well-defined miktoarm (μ-) star polymers and exactly-defined graft polymers. The methodologies were designed in such a way that an α-phenylacrylate (PA) reaction site was always regenerated after the introduction of polymer segment(s) via a linking reaction of a living anionic polymer and a PA-functionalized polymer. Therefore, the reaction sequence involving "the introduction of polymer segment(s)" and "regeneration of the PA functionality" could be repeated, resulting in successive synthesis of multi-component μ-star polymers and exactly-defined graft polymers.

The iterative methodology using a difunctional 1,1-diphenylethylene (DPE) derivative possessing trimethylsilyl (TMS) and *tert*-butyldimethylsilyl (TBS) ethers was first developed for the synthesis of μ-star polymers. The methodology involves following two steps; (a) a linking reaction of a living anionic polymer with a PA group converted from the TMS ether to introduce a polymer segment, (b) reintroduction of the difunctional DPE derivative via a PA group derived from the TBS ether. By repeating these reactions, a new type of 5-arm ABCDE μ-star polymer exclusively composed of polymethacrylate segments has been synthesized. Further development of iterative methodologies by using a new trifunctional core agent, or AB diblock copolymers possessing a living anion between the blocks in the linking reaction made the entire synthetic route shorter, leading to successful synthesis of multiarmed and multicomponent μ-star polymers with up to nine different arms of poly(1,3-diene)s, polystyrenes, poly(2-vinylpyridine), and/or polymethacrylates.

The iterative methodology using the difunctional DPE derivative has also been proven to be effective for the synthesis of exactly-defined graft copolymers. A series of exactly-defined graft copolymers composed of polymethacrylates, or those possessing two different graft chains per branch point have been successfully synthesized for the first time. The iterative methodology in combination with living in-chain anions consisting of two or three polymer segments also provided a facile synthetic route to novel multi-component multi-graft copolymers with well-defined structures. Thus, I have clearly demonstrated the generality and versatility of the iterative methodologies for the synthesis of multi-component complex macromolecular architectures.

備考 ： 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。
Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ（T2R2）にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。
Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).