

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	ベンゾフルベンのリビングアニオン重合
Title(English)	
著者(和文)	小坂由貴
Author(English)	Yuuki Kosaka
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10119号, 授与年月日:2016年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:石曾根 隆,高田 十志和,大塚 英幸,川内 進,早川 晃鏡
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10119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

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	小坂 由貴		指導教員(主)： Academic Advisor(main)	石曾根 隆	
			指導教員(副)： Academic Advisor(sub)		

要旨(和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters )

本論文は、「ベンゾフルベンのリビングアニオン重合」と題し、6 章から構成されている。

第 1 章「緒言」では、本研究の背景となっているエキソメチレンモノマーとフルベン誘導体の重合挙動について、重合性を中心に概観した。特に、両構造に加えて 1,3-ジエン構造を内包している新規炭化水素系モノマーであるベンゾフルベン(BF)に着目し、その一次構造の明確なポリマーの合成を行い、重合性を明らかにすることの意義と目的について述べた。

第 2 章「ベンゾフルベンのリビングアニオン重合」では、ベンゼン中および THF 中において *sec*-ブチルリチウムやジフェニルメチルカリウムを用いて BF のアニオン重合を行い、モノマーの仕込み量と開始剤の比によって決定する設計分子量とよく一致した実測分子量と、狭い分子量分布( $M_w/M_n < 1.1$ )を有するポリ(BF)の合成に成功した。また、モノマーの再添加実験からポリ(BF)の活性末端アニオンは、ベンゼン中 0 °C および THF 中、-78 °C ではリビング性を有することを明らかにした。さらに、THF 中においては、アルコキシドイオンや有機マグネシウム試薬といった求核性の非常に低い開始剤からも BF の重合が開始され、定量的にポリマーに変換できることを見出した。最後に、BF はアニオン重合だけでなく、ラジカル重合、カチオン重合も進行することを示した。

第 3 章「ベンゾフルベンと種々のコモノマーとのアニオンブロック共重合」では、BF の相対的なアニオン重合性を決定することを目的として、BF と、反応性の異なる 6 種類のコモノマーとのブロック共重合を行った。まず、全てのモノマーから生成したリビングポリマーから BF の重合は開始され、一次構造の明確なブロック共重合体を合成することに成功した。一方、BF を 1st モノマーとした場合は、ポリ(BF)の活性末端アニオンの求核性が低いため、大部分のモノマーの重合を開始することが出来なかったが、MMA のみは定量的に重合を開始でき、ポリ(BF)-*b*-PMMA が得られることを見出した。以上より、BF と MMA は任意の添加順で一次構造の明確なブロック共重合体の合成が可能であったことから、BF は MMA とほぼ同程度の高いアニオン重合性を示すモノマーであると結論づけた。

第 4 章「ポリ(ベンゾフルベン)のマイクロ構造解析」では、種々の NMR 測定を用いて、ポリ(BF)のマイクロ構造解析を行った。まず、アニオン重合、カチオン重合、ラジカル重合により合成したポリ(BF)が全て異なる  $^1\text{H}$  NMR と  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルを示し、重合法によりマイクロ構造に明瞭な相違が見られたことについて述べた。次に、NMR 測定に加え、計算化学を用いた構造解析を行った結果、アニオン重合、ラジカル重合により得られたポリ(BF)は 1,2-構造と 1,4-構造の混合体であり、BF が 1,3-ジエン類と同様の重合挙動を示すことを明らかにした。さらに、BF のアニオン重合では、重合温度が上昇するほど、得られたポリ(BF)中の 1,4-構造の含有量が増加するという相関を見出した。

第 5 章「DFT 計算によるベンゾフルベンの重合性の考察」では、BF と関連する炭化水素モノマー類について密度汎関数理論(DFT)に基づいた計算から最安定構造を算出し、BF の重合性について他のモノマーと比較しながら考察を行った。種々のパラメータのうち、立体構造と、電子的環境を表すパラメータに注目した結果、BF は完全に平面な分子であり、かつ他の炭化水素モノマーとは大きく異なる電子的環境を持つことを見出した。特に、BF の最低空軌道のエネルギー準位の値は極めて小さく、BF が電子を受け取りやすい分子である、つまりアニオン重合性が高いモノマーであることを述べた。

第 6 章「総括」では、各章で得られた結果についてまとめ、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).

## 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	小坂 由貴		指導教員(主) : Academic Advisor(main)	石曾根 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 work, polymerization of a novel hydrocarbon monomer, benzofulvene (BF), possessing exomethylene group and a fixed transoid 1,3-diene framework, was carried out under various conditions. Anionic polymerization of BF quantitatively proceeded in THF at  $-78^{\circ}\text{C}$  with *sec*-BuLi and diphenylmethylpotassium, to afford polymers with narrow molecular weight distributions ( $M_w/M_n < 1.1$ ) and predicted molecular weights based on the molar ratio between BF and initiators. Surprisingly, BF could be polymerized with the low nucleophiles, such as benzylmagnesium chloride and potassium *tert*-butoxide, although the initiation efficiencies were not quantitative, indicating the high anionic polymerizability of BF. BF also underwent the free radical polymerization with  $\alpha,\alpha'$ -azobis(isobutyronitrile) and cationic polymerization with boron trifluoride etherate.

Next, in order to determine the relative anionic polymerizability of BF in detail, block copolymerization of BF with comonomers showing different reactivities was carried out in THF at  $-78^{\circ}\text{C}$  by sequential addition. As a result, it was revealed that the anionic polymerizability of BF was almost comparable with that of MMA, because both well-defined PMMA-*b*-poly(BF) and poly(BF)-*b*-PMMA were quantitatively obtained.

Then, the microstructures of poly(BF)s obtained with anionic and radical initiators were investigated by the various NMR analysis.  $^{13}\text{C}$  NMR spectra showed that both polymers consisted of 1,2-structure and 1,4-structure without 3,4-structure, meaning that BF acted as 1,3-diene and the exomethylene group always participated in polymerization. In particular, poly(BF) obtained with anionic initiator in THF at  $-78^{\circ}\text{C}$  possessed 41% of 1,2-structure and 59% of 1,4-structure, on the other hand, poly(BF) obtained with radical initiator possessed 9% of 1,2-structure and 91% of 1,4-structure. Furthermore, in the case of anionic polymerization, it was revealed that the content ratio of 1,4-structure in poly(BF) increased according to the polymerization temperature increase.

Finally, the distinctive character of BF was investigated by the density functional theory calculation, indicating that BF showed the high accepting ability of electrons. This meant that the computational chemistry strongly supported the experimental fact that BF possessed high anionic polymerizability.

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 1 copy 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).