

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	小坂 由貴
論文審査 審査員		氏 名	職 名	氏 名
	主査	石曾根 隆	教授	早川 晃鏡
	審査員	高田 十志和	教授	
		大塚 英幸	教授	
		川内 進	准教授	

論文審査の要旨 (2000 字程度)

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ている。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ている。

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から計算され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)の合成に成功している。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 では非常に安定であり、リビング性を有することを明らかにしている。特に 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ている。さらに、BF は、 α,α' -アゾビスイソブチロニトリルを用いたラジカル重合や、ルイス酸、ブレンステッド酸を用いたカチオン重合でも重合物を与えることを明らかにしている。

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、イソプレン、スチレン、2-ビニルピリジン、4-シアノスチレン、メタクリル酸メチル(MMA)とのアニオンブロック共重合を行っている。まず、上記全てのモノマーから生成したリビングポリマーから BF の重合が開始されることを見出し、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ている。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が開始され、ポリ(BF)-*b*-PMMA の構造を持つジブロック共重合体が得られることを明らかにしている。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ている。

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ている。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 ^1H NMR と ^{13}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ることを述べている。また、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結論づけている。アニオン重合では 1,4-構造を 51%含むポリマーが得られ、ラジカル重合では 1,4-構造を 91%含むポリマーが得られていたことを明らかにしている。さらに、アニオン重合では、重合温度が上昇するほど 1,4-構造の含量が増加するという相関を見出している。

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 と関連するフルベン誘導体やエキソメチレン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ている。得られ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ている。特に、BF の最低空軌道のエネルギー準位の値が極めて小さく、BF が高い求電子性を持つ、アニオン重合性が高いモノマーであることを説明している。

第 6 章「総括」では、各章で得られた結果についてまとめ、本論文を総括している。

これを要するに、本論文は、新規の炭化水素モノマーである BF のリビングアニオン重合により、一次構造の明確な高分子の合成に初めて成功し、特異的な BF の高いアニオン重合性について明らかにしている。よって本論文は、工学上ならびに工業上貢献するところが大きく、博士(工学)の学位論文として十分な価値があるものと認められる。