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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

（博士課程）

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	伊藤　祥太郎		
論文審査審査員		氏　名	職　名		氏　名	職　名
	主査	石曽根　隆	教授	審査員	早川　晃鏡	准教授
	審査員	柿本　雅明	教授			
		高田　十志和	教授			
		手塚　育志	教授			

論文審査の要旨（2000 字程度）

本論文は、「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分岐高分子の精密合成」と題し、8 章より構成されている。

第 1 章「緒言」では、ポリマーの一次構造が厳密に制御され、複数のポリマー種より構成されたスターポリマーとグラフト共重合体の合成に関するこれまでの研究を概観し、本研究の意義および目的について述べている。

第 2 章「新規反応点の開発」では、アニオンリビングポリマーと一連の求電子剤（反応点）の結合反応について検討している。その結果、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）、ポリ（2-ビニルピリジン）（P2VP）、ポリメタクリル酸エステル（PRMA）の活性末端アニオンと定量的に結合可能であることを確認し、PA 基の反応点としての有用性を見出している。

第 3 章「二官能性 1,1-ジフェニルエチレン誘導体を核化合物に用いた繰り返し法による多成分系非対称スターポリマーの精密合成」では、トリメチルシリル（TMS）エーテル部位と *tert*-ブチルジメチルシリル（TBS）エーテル部位を有する 1,1-ジフェニルエチレン（DPE）誘導体を用いた繰り返し法によるスターポリマーの合成経路を提案している。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と、2 種類のシリルエーテル残基の再導入に用いている。この繰り返し反応を 4 回行うことで、5 本鎖 ABCDE 型のスターポリマーの連続的な合成を達成している。腕ポリマーとして PS、P2VP、PRMA を任意に選択でき、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有用な合成法であることを示している。

第 4 章「三官能性 1,1-ジフェニルアルキルアニオンを核化合物として用いた繰り返し法による多成分系非対称スターポリマーの精密合成」と第 5 章「二官能性 1,1-ジフェニルエチレン誘導体とブロック共重合体鎖中アニオンを用いた多成分系非対称スターポリマーの精密合成」では、第 3 章で開発した繰り返し法を、合成経路の簡略化の観点より発展させている。第 4 章では、3 種類の官能基（TMS エーテル部位、TBS エーテル部位、テトラヒドロピラニルエーテル部位）を有する DPE アニオンを多官能試薬として用いることで、繰り返し反応 1 回で 2 本の腕ポリマーの導入を可能とし、7 本鎖 7 成分のスターポリマーの合成に成功している。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る繰り返し法を提案している。ブロック結合部位にアニオン活性種を有するジブロック共重合体であるブロック共重合体鎖中アニオンを結合反応に用いて、1 つの PA 基に対して異なる 2 本の腕ポリマーを一度に導入できることを示している。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、PA 基とブロック共重合体鎖中アニオンの反応においては立体障害が反応を妨げないことを明らかにしている。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結合部位として設計し、従来は使用できなかった P2VP や PRMA をブロック共重合体鎖中アニオンの構成セグメントとして使用できることを見出している。

第 6 章「二官能性 1,1-ジフェニルエチレン誘導体を核化合物として用いた繰り返し法による、ポリ（メタクリル酸エステル）で構成されるグラフト共重合体の合成」では、TMS エーテル基と TBS エーテル基を有する 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ている。この繰り返し法では、第 3 章の繰り返し法での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基を有するリビングポリマーを用いて分岐点の位置を移動させ、グラフト共重合体の合成が達成できることを提案している。この合成法により、グラフト共重合体の幹分子量、枝分子量、枝間の距離などの一次構造を自由に制御できるとともに、P2VP や PRMA セグメントを自在に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ている。

第 7 章「繰り返し法を用いた分岐点あたり 2 本の側鎖を有するグラフト共重合体、および Grafting onto 法を用いた多成分からなるグラフト共重合体の合成」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 本から 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成功し、第 6 章の合成法が高い拡張性を有することを示している。さらに、3 成分からなるグラフト共重合体のミクロ相分離構造を初めて観察している。

第 8 章「総括および展望」では、本論文で得られた成果を総括するとともに、将来の展望について述べている。

これを要するに本論文では、リビングアニオン重合と多官能試薬を用いた新規繰り返し法による、多成分からなるスターポリマー、グラフト共重合体の精密合成に成功したものであり、工学上ならびに工業上貢献するところが大きい。よって本論文は博士（工学）の学位論文として十分価値が有るものと認められる。