

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	アレン類のリビング配位重合による精密分散重合の開拓とこれに基づく機能性高分子ミクロスフェアおよびナノ構造体の構築
Title(English)	Development of Precision Dispersion Polymerization Based on Allylnickel-Catalyzed Living Coordination Polymerization of Allene Derivatives and Its Application to Functional Cross-linked Microspheres and Nanostructured Materials
著者(和文)	山内晃
Author(English)	Akira Yamauchi
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10331号, 授与年月日:2016年9月20日, 学位の種別:課程博士, 審査員:富田 育義,稲木 信介,福島 孝典,田中 浩士,布施 新一郎
Citation(English)	Degree:., Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10331号, Conferred date:2016/9/20, 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	物質電子化学	専攻	申請学位 (専攻分野)： 博士 Academic Degree Requested	博士 (工学) Doctor of
学生氏名： Student's Name	山内 晃		指導教員 (主)： Academic Advisor(main)	富田 育義 教授
			指導教員 (副)： Academic Advisor(sub)	稲木 信介 准教授

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は「Development of Precision Dispersion Polymerization Based on Allylnickel-catalyzed Living Coordination Polymerization of Allene Derivatives and Its Application to Functional Cross-linked Microspheres and Nanostructured Materials」と題し、アレン類のリビング配位重合に基づく新規精密分散重合法の開拓とその機能性高分子ミクロスフェアおよびナノ構造体構築への展開について述べられたものであり、英文で書かれ、六章から構成されている。

第一章「General Introduction」では、分散重合および π -アリルニッケル触媒を用いたアレン類のリビング配位重合について概説し、本研究の目的、意義について述べている。

第二章「Synthesis of Cross-linked Polymer Microspheres」では、分散重合条件下、単官能のフェノキシアレンと二官能性のアレンモノマーの共重合による架橋高分子微粒子の精密合成を行った結果について述べている。すなわち、これら2つのモノマーを同時に加え共重合を行う方法、および段階的に加えブロック共重合を行う方法についてそれぞれ検討し、いずれの場合にも従来分散重合では合成が困難とされるサイズの揃った架橋高分子微粒子が得られることを明らかにしている。特に、段階的にモノマーを加える方法では共重合は効率よく進行し、定量的に架橋高分子微粒子が得られることを明らかにしている。

第三章「Surface-functionalization of Cross-linked Polymer Microspheres」では、第二章で得られた架橋高分子微粒子中に存在するリビング生長末端から機能性モノマーの共重合を行う方法に基づき、微粒子表面の官能基化を行った結果について述べている。本手法に基づき、各種官能基をもつアレンモノマーの後重合を行うと、対応する官能基を効率よく表面に付与した機能性架橋高分子微粒子が得られ、官能基の性質に応じて微粒子表面の性質が顕著に変化することを明らかにしている。さらに、オリゴエーテル鎖をもつモノマーの後重合により、対応するポリマーセグメントを高分子微粒子の表面に付与すると、温度に応じて親水性から疎水性へと可逆的に表面特性が変化する感温性微粒子が得られることを明らかにしている。

第四章「Application of Cross-linked Polymer Microspheres in Organic Synthesis」では、第三章で得られた水酸基をもつ架橋高分子微粒子の有機合成への応用について述べている。第一節「Solid-phase Synthesis on Functionalized Cross-linked Polymer Microspheres」では、水酸基をもつ高分子微粒子を固相担体として用いた固相合成の検討を行い、例えば、微粒子上で鈴木-宮浦クロスカップリング反応が効率よく進行することを明らかにしている。第二節「Preparation of Transition Metal-supported Polymer Microspheres and Evaluation of Catalytic Activities」では、微粒子上の水酸基を介してホスフィン部位を導入し、ここにパラジウムなどの遷移金属を配位させる方法で固相担持触媒の構築を行い、各種クロスカップリング反応に繰り返し用いることのできる固相担持触媒としての応用の可能性を検討している。さらに、架橋高分子微粒子の表面に両親媒性セグメントを付与した固相担持触媒を設計・合成し、水中でもクロスカップリング反応を推進できることを明らかにしている。

第五章「Synthesis and Applications of Cross-linked Nanostructures」では、アレン類のリビングブロック共重合による精密架橋ナノ構造体の構築および得られる架橋ナノ構造体の感温性機能材料への応用を行った結果について述べている。第一節「Synthesis of Cross-linked Nanostructures」では、親水性のモノマーおよび疎水性のモノマーをアルコール等の極性重合溶媒中で段階的に加え、ブロック共重合を行うと、共重合の進行に伴い高分子ナノ構造体の自発形成が起こることを明らかにしている。さらに、本共重合系に二官能性のモノマー加え後重合を行うことにより、耐溶媒性をもつ架橋高分子ナノ構造体が得られることを明らかにしている。第二節「Applications of Cross-linked Nanostructures to Heterogeneous Catalyst」では、第一節の手法で構築できる架橋ナノ構造体中のリビング生長末端から更に水酸基をもつモノマーを後重合させ、水酸基をもつ架橋ナノ構造体を合成し、さらにホスフィン部位をもつカルボン酸との縮合反応により同骨格を架橋ナノ構造体に付与し、ここに、パラジウムを配位させることによって、各種クロスカップリング反応に用いることのできる固相担持触媒が調整できることを明らかにしている。また、ナノ構造体中の親水性ユニットであるオリゴエチレンオキシド鎖の性質を反映して、温度に応じて触媒活性が変化する、感温性触媒としての応用の可能性を示している。

第六章「Summary」では、本論文を総括し、今後の展望について述べている。

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	物質電子化学	専攻	申請学位 (専攻分野) : Academic Degree Requested	博士 (工学) Doctor of (Engineering)
学生氏名 : Student's Name	山内 晃		指導教員 (主) : Academic Advisor(main)	富田 育義 教授
			指導教員 (副) : Academic Advisor(sub)	稲木 信介 准教授

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

On the basis of the π -allylnickel-catalyzed living coordination polymerization of allene derivatives, the author has described the development of precision dispersion polymerization and its application to functional cross-linked polymer microspheres and nanostructured materials. This thesis consists of 6 chapters, and the outline for each chapter is shown as follows.

In Chapter 1, the research background related to the dispersion polymerization method and the allylnickel-catalyzed living coordination polymerization is described.

In Chapter 2, the precision synthesis of well-defined cross-linked polymer microspheres by the π -allylnickel-catalyzed living coordination one-shot and sequential copolymerization of a bisallene under the dispersion copolymerization conditions is described. The reagent-resistant and thermal-resistant properties of obtained cross-linked polymer microspheres were also studied.

In Chapter 3, the precision surface functionalization of cross-linked polymer microspheres was performed by the post-polymerization of functional allene monomers on the surface of the "living" cross-linked polymer microspheres. The detailed studies of the polymerization parameters such as effect of cross-linking on the surface nature of the obtained functionalized cross-linked polymer microspheres and the designed synthesis of a variety of functional microspheres such as thermo-responsive polymer microspheres are described.

In Chapter 4, applications of the cross-linked polymer microspheres in organic synthesis such as the solid-phase synthesis and solid-supported catalyst are described. In Section 1, the solid-phase synthesis of biaryl derivatives was performed by using the Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction of phenylboronic acid and aryl iodide attached to the surface-functionalized cross-linked polymer microspheres. In Section 2, the development of precision heterogeneous transition metal catalysts such as Pd supported on the well-defined cross-linked polymer microspheres was performed. The catalytic activity of the polymer-supported Pd catalysts thus obtained was also evaluated in the cross-coupling reactions.

In Chapter 5, the synthesis and applications of cross-linked nanostructures are described. In Section 1, the synthesis of well-defined cross-linked polymer nanostructures was performed by π -allylnickel-catalyzed coordination sequential block copolymerization of diethylene glycol allenyl methyl ether, phenoxyallene and 1,4-bisallenoxybenzene. The reagent-resistant properties of the obtained cross-linked polymer nanostructures were also evaluated. In Section 2, the development of well-defined palladium immobilized polymer nanostructures was performed. The catalytic activity of the supported catalysts thus obtained was evaluated in the various cross-coupling reactions.

In Chapter 6, the author has summarized the works described in Chapters 2-5, and described the future perspectives.

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).