

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	1,1-ジフェニルエチレン類のリビングアニオン付加反応による定序性高分子の合成
Title(English)	
著者(和文)	高畑 和津樹
Author(English)	Kazuki Takahata
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11792号, 授与年月日:2022年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:石曾根 隆,大塚 英幸,芹澤 武,佐藤 浩太郎,小西 玄一
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11792号, Conferred date:2022/3/26, 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

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	高畑 和津樹		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	石曾根 隆	
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)		

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx. 2000 Japanese Characters)

本論文は「1,1-ジフェニルエチレン類のリビングアニオン付加反応による定序性高分子の合成」と題し、全6章より構成されている。

第1章「諸言」では、モノマー配列の制御された「定序性高分子」の合成研究について概観している。特にビニルモノマーの共重合においては、モノマーの単重合と交差反応が併発し、その配列制御が極めて困難であることを指摘し、リビングアニオン重合系において、非重合性のビニル化合物である1,1-ジフェニルエチレン (DPE) 類とアニオン種との1:1付加反応を応用することで、単重合・交差反応を同時に制御できる可能性について述べている。これを基に、DPE類を基盤とした、鎖末端定序性高分子、定序性オリゴマーおよび高分子の合成戦略について提案している。

第2章「アシル基を有するDPE誘導体を用いた末端官能基化ポリマーの合成」では、アシル基をp位に有する新規DPE誘導体 (Acyl) の反応性を調査するべく、種々のポリマーアニオンとの反応による末端アシル化ポリマーの合成を行っている。特に、ポリマーアニオンの求核性が、カルボニル基と副反応を引き起こすほど高い場合にも、DPEとの反応により活性種をジフェニルメタン型のアニオンに事前に変換し、続けてAcylを反応させることで、副反応なく末端アシル化が可能となることを見出し、この結果は、求電子性が異なるDPE類を用いた場合、通常は重合性を示さないDPE類がhead-to-tail型で連結した連鎖が定量的に形成されることを初めて見出したものである。本論文内では、この新規1:1付加反応を「リビングアニオン付加反応」と称している。

第3章「DPE誘導体を用いた鎖末端定序性高分子のワンポット合成」では、「リビングアニオン付加反応」の適応可能範囲を調査するべく、種々の官能基を導入したDPE類の反応性を検証し、これを鎖末端定序性高分子の合成へと応用している。具体的には、電子求引性基に加え、電子供与性基を、導入した計7種類のDPE類が、各置換基効果に従って異なる反応性を示すことを明らかにしている。さらに、両末端成長型のポリスチレンジアニオンに対し、適切に選択した2~4種のDPE類を求電子性の順に反応させることで、「リビングアニオン付加反応」を連続的に行い、構造欠陥のないAB型、ABC型、ABCD型の定序性ユニットを、高分子の両鎖末端に構築することに成功している。

第4章「極性変換を利用した鎖末端定序性高分子の合成」では、官能基の極性変換を用いて、「リビングアニオン付加反応」におけるモノマー連鎖順の拡張に取り組んでいる。Acylのカルボニル基をアセタール保護することで、官能基の電子効果を電子求引性から弱い電子供与性へと変化させたAcetalを合成している。続いてAcetalを用いることで、AB型、ABC型の定序性ユニットを有する高分子を合成し、重合後に脱保護反応によってAcylユニットへと変換することにより、AA型やABA型など、通常では合成が困難な連鎖順を有する鎖末端定序性高分子の合成に成功している。

第5章「リビングアニオン付加反応による定序性オリゴマーおよび高分子のワンポット合成」では、「リビングアニオン付加反応」を定序性高分子合成へと応用する手法を開発している。アルカリ金属ナフタレンとの反応を介した二量体DPEジアニオンの生成と、生じたジアニオンとDPE類との「リビングアニオン付加反応」によって、4量体および6量体の定序性オリゴマー (BAAB型、CBAABC型) の定量的な合成に成功している。続いて、定序性オリゴマーのリビングジアニオンに対し、二官能性の求電子試薬 (p-キシレンジブロミドなど) を反応させることで、*in situ*でのアニオン重縮合を行い、定序性高分子が得られることを見出している。一連の反応は全てワンポットで進行し、BAABC型、CBAABCD型の連鎖順を有する定序性高分子を収率よく、簡便に合成することに成功している。

第6章「総括」では、以上の各章で得られた成果をまとめ、総括している。

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 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).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	高畑 和津樹		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	石曾根隆	
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)		

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

This thesis is entitled as "Synthesis of sequence-controlled polymers by living anionic addition reaction of 1,1-diphenylethylene derivatives" and composed of 6 chapters.

The synthesis of a sequence-controlled polymer, having a strictly controlled primary structure, has a significant attention in polymer science. However, there is a problem that undesired sequences are contained due to the polymerizability of monomers, when synthesizing those copolymers. Therefore, it is important to establish a new synthetic pathway to construct the desired sequences in the propagating reaction.

In this thesis, a stoichiometric and successive 1:1 addition reaction using 1,1-diphenylethylene (DPE) derivatives was established. Although DPEs were known as typical non-homopolymerizable vinyl compounds, it was found that a quantitative addition reaction between a simple DPE anion and more reactive DPE derivatives possessing electron-withdrawing groups proceeded to afford novel DPE-DPE diad sequences. This reaction is named as "living anionic addition reaction". This first finding prompted us to investigate such addition reactions using a series of DPE derivatives with different reactivity.

Based on this finding, the reactivity of 7 DPE derivatives possessing various electron-donating or -withdrawing groups was investigated. The electrophilicity of those DPEs were successfully tuned by electronic effect of the functional substituents. The living anionic addition reaction using these DPEs and polystyryl dipotassium was performed, and each addition reaction progressed quantitatively in one direction without a formation of homo- and crossover sequences. As a result, various series of AB-, ABC-, and ABCD type chain-end sequence-controlled polymers were successfully produced by simple one-pot reaction according to the relative reactivity of DPE derivatives.

Finally, sequence-controlled polymers composed of DPE derivatives were successfully synthesized by 1:1 addition reaction and the following anionic polycondensation. The addition reaction indeed proceeded stoichiometrically and successively by reacting potassium naphthalenide with a series of DPE derivatives in the increasing order of the electrophilicity and afforded BAAB- and CBAABC-type sequence-controlled oligomers. Such sequence-controlled oligomer dianions maintained the living character during the reaction and underwent polycondensation with difunctional electrophiles, such as *p*- or *m*-dibromo xylenes or terephthaloyl dichloride, in-situ. Thus, the sequence-controlled polymers having well-defined repeating structure were obtained via the one-pot reaction by the combination of novel living anionic addition reaction and in-situ anionic polycondensation reaction.

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).