

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	Anionic Self-Alternating Polymerization of Asymmetric Difunctional Monomer Containing Styrene and 1,1-Diphenylethylene Frameworks
著者(和文)	KIMHAMIN
Author(English)	Hamin Kim
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12729号, 授与年月日:2024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,佐藤 浩太郎,斎藤 礼子,小西 玄一
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12729号, Conferred date:2024/3/26, 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	Hamin Kim		
論文審査 審査員		氏名	職名		氏名	職名
	主査	石曾根 隆	教授	審査員	小西 玄一	准教授
	審査員	大塚 英幸	教授			
		佐藤 浩太郎	教授			
		斎藤 礼子	准教授			

## 論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「Anionic Self-Alternating Polymerization of Asymmetric Difunctional Monomer Containing Styrene and 1,1-Diphenylethylene Frameworks (スチレンと 1,1-ジフェニルエチレン骨格を持つ非対称二官能性モノマーのアニオン自己交互重合)」と題し、全 5 章より構成されている。

第 1 章「General Introduction (序論)」では、生体高分子におけるモノマー配列の重要性と、定序性高分子の合成例と合成方法の変遷について概観している。特に、スチレン (St) と単独重合性を示さない 1,1-ジフェニルエチレン (DPE) が交差的に重合に関与することで、モノマー配列が制御された交互共重合体を形成するアニオン共重合挙動に注目している。その例から発想した St (A) と DPE (B) の骨格を一つの分子内に持つ非対称 AB 型二官能性ビニルモノマー、4-ビニル-1,1-ジフェニルエチレン (VDPE) を新たに設計し、A と B の骨格における分子間の交差生長という新たな重合機構による、交互の $(AB)_n$ 型配列を持つ単独重合体の合成戦略を提案している。

第 2 章「Anionic Self-alternating Polymerization of VDPE (VDPE のアニオン自己交互重合)」では、様々な重合条件で VDPE のアニオン重合を行い、設計通りの分子量と狭い分子量分布を持つ可溶性の直鎖状ポリマーが定量的に得られることを見出している。NMR スペクトルを駆使した解析によって、得られたポリマーが側鎖に二種の残存二重結合を持ち、St と DPE 骨格がほぼ同じ比率で重合に関与していることを明らかにしている。残存二重結合の含量と DPE 骨格が示す非単独重合性を考慮すると、得られたポリマーは St と DPE 骨格が交互に配列している $(AB)_n$ 型の構造を持つ単独重合体であることを推定している。さらに、ポリ(VDPE)の特殊な分子構造をより詳しく解析するため、部分的に重水素化した VDPE 誘導体の重合に加え、様々なモデルポリマーの合成や残存二重結合への水素添加反応などの高分子反応も行っている。この新規重合反応において、St 骨格の二重結合よりも高い求電子性を示す DPE 骨格の二重結合へのアニオン種の優先的な求核攻撃がモノマー配列の制御を達成するための駆動力であり、共鳴安定化された DPE アニオンから St 骨格の二重結合への選択的な分子間交差生長反応が律速段階であることを推定し、この新規の特殊重合機構を「Anionic Self-alternating Polymerization (アニオン自己交互重合)」と命名している。

第 3 章「Substituent Effect on Anionic Polymerization of VDPE derivatives (VDPE 誘導体のアニオン重合における置換基効果)」では、DPE 骨格のパラ位に電子求引性のクロロ基と電子供与性のメチル基、メトキシ基、ジメチルアミノ基を導入した VDPE 誘導体を合成し、その重合挙動の変化を確かめている。VDPE 誘導体の重合速度は Hammett 置換基定数と強い相関を示し、生成した DPE アニオンの求核性の違いで説明できることを明らかにしている。生成ポリマーの構造解析の結果、クロロ置換体とメチル置換体、メトキシ置換体では VDPE と同様なアニオン自己交互重合が進行し、特にクロロ置換体では、奇数の重合度に相当するポリマーのみが得られたことを見出している。これはクロロ基の置換効果により DPE 骨格への選択的な開始反応と完全な交差生長反応の進行により、開始末端から停止末端までの分子構造が完全に制御された $(AB)_n$ 型の単独交互重合体が生成したことを意味しており、アニオン自己交互重合の機構の立証に成功している。一方、強い電子供与性のジメチルアミノ基を導入した VDPE 誘導体のアニオン重合では、St 骨格での化学選択的な重合が進行し、 $(A)_n$ 型のポリマーが得られることを見出している。

第 4 章「Anionic Polymerization of *meta*- and *ortho*- Isomers of VDPE (VDPE のメタおよびオルト異性体のアニオン重合)」では、VDPE の構造異性体であるメタ置換体(*m*-H)が、VDPE と同じアニオン重合挙動を示し、 $(AB)_n$ 型の交互性のモノマー配列を持つポリマーを与えることを明らかにしている。一方、オルト置換体(*o*-H)のアニオン重合は、他の構造異性体とは異なり、分子内の環化生長反応によるインダン環構造を 70~80%含んでいるポリマーが生成することを見出している。

第 5 章「Conclusion (結論)」では、各章で得られた成果をまとめ、総括している。これを要するに、本論文では、St と DPE 骨格を持つ非対称二官能性モノマーである VDPE 誘導体のアニオン単独重合による、モノマー配列が制御された交互単独重合体を合成する新規経路を開発し、その特殊な重合機構を明らかにしている。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。