

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	チオフェン環を有するビニル化合物のリビングアニオン重合
Title(English)	
著者(和文)	栗芝裕享
Author(English)	Yuki Kurishiba
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京科学大学, 報告番号:甲第313号, 授与年月日:2025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: Institute of Science Tokyo, Report number:甲第313号, Conferred date:2025/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

博士論文は「チオフェン環を有するビニル化合物のリビングアニオン重合」と題しており、全5章より構成している。

第1章「緒言」では、本研究の背景を概観した。リビング重合は、一次構造の明確なポリマーを得ることができる最も優れた手法である。特に本研究で用いたリビングアニオン重合はモノマーの適用範囲が非常に広く、工業的にも利用されている。これまで様々な母核を有するモノマーのアニオン重合に関する報告が挙げられてきたが、その中でもビニルモノマーであるスチレン誘導体は多くの研究が行われてきた。一方、スチレンの構造類縁体としては、チオフェン環などの芳香族ヘテロ環化合物を有する構造が考えられるが、もっとも単純な2-ビニルチオフェン (2VT) ですらもその重合例が極めて限定的であり、構造の明確なポリマーの合成例がなかった。また、近年問題になっているマイクロプラスチック問題を念頭に置いた、新規分解性ポリマーへの展開も期待される、 $\alpha$ -メチルスチレン ( $\alpha$ MS) に代表される解重合性を示すイソプロペニルモノマーの報告例は限られている。こうした背景に基づき、本研究では新たな母核群としてチオフェン環を有する一連のビニル (イソプロペニル) チオフェン類のアニオン重合を試み、一次構造の明確な新規ポリマーの合成と新たな解重合性ポリマーの探索を目指した。またその過程において、延長された共役系がアニオン重合挙動に大きく影響を与えることが示唆されたため、長い共役系による影響を明らかにすることを目的とした。

第2章「2-ビニルチオフェン類のリビングアニオン重合」では、種々の置換基を導入した2VT類を合成し、様々な条件下でアニオン重合を行った。その結果、チオフェン環上の置換基の種類によりアニオン重合挙動は大きく変化していた。ブロモ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基を

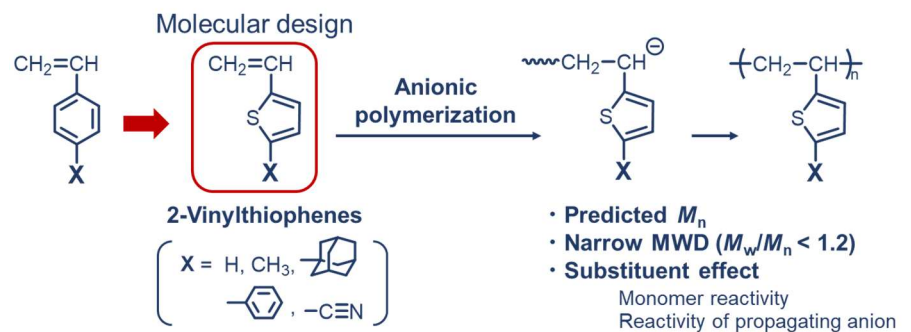


図1 第2章の概要図

有する2VT類からはほとんど重合物が生成しなかった一方、2VTと、そのチオフェン環の5位にメチル基、1-アダマンチル基、フェニル基、シアノ基を導入した2VT類からは、THF溶媒中、 $-78^\circ\text{C}$ で重合を行うことで、設計通りの分子量と狭い分子量分布を持つポリマーが定量的に得られることを見出した。その中でも、2VTとメチル体は重合終期から重合完結後に部分的な活性末端アニオンの失活反応が進行しており、おそらくチオフェン環上の酸性度の比較的高い水素が副反応に寄与したと考えている。その一方で、かさ高い置換基を持つ1-アダマンチル体、延長した共役系を持つフェニル体、強い電子求引性基を持つシアノ体は、モノマーが完全に消費された後も活性末端アニオンが安定であり、リビング重合が進行したことが示唆された。すなわち、適切な置換基の導入が2VT誘導体の重合制御に効果的であることがわかり、嵩高い置換基による副反応の抑制効果、あるいは共役系の拡張か電子求引性置換基の導入により生じるアニオン種の安定性を高めることが効果的であることを明らかにした。また、フェニル体やシアノ体は置換基効果により重合性ビニル基の求電子性が向上し、より反応性の低い開始剤からも定量的に重合が進行した。このように、相対的なアニオン重合性も置換基によって大きく変化しており、その置換基効果は対応するパラ置換スチレン類で確認されていた傾向に類似してい

ることを見出した。また、明らかにしたリビング性を活用することで、2VT 誘導体と反応モノマーとのブロック共重合体の合成を試みた。その結果、適切なモノマーの種類や添加順で重合を行うことにより、期待通りの構造を有するブロック共重合体の合成にも成功した。最後に、得られたポリマーの溶解性や熱特性の調査を行い、対応するポリスチレンと類似した結果が得られた。以上より、リビングアニオン重合の可能な新規ビニルモノマーを見出すことに成功し、新たな機能性ポリマー材料の分子設計を可能にした。また、硫黄含有ポリマーとして、高屈折率材料などの新たな機能を有するポリマーへの展開を期待している。

第3章「2-イソプロペニルチオフェン類のリビングアニオン重合」では、2VTのビニル基 $\alpha$ 炭素上にメチル基を有する新規イソプロペニルチオフェン類 (IPT) のアニオン重合挙動を調査した。

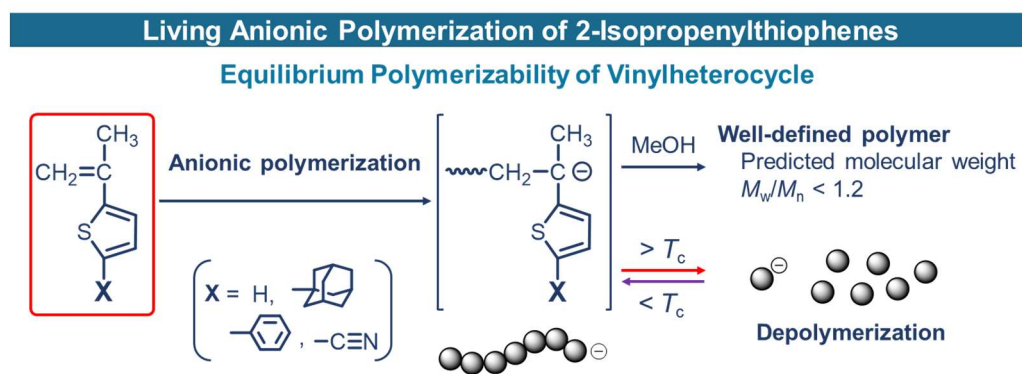


図2 第3章の概要図

その結果、2VT 類と同様

に置換基によって重合挙動は大きく変化していた。特に、1-アダマンチル体、フェニル体、シアノ体のアニオン重合によって、一次構造の明確なポリマーを定量的に合成することに成功したとともに、いずれもリビング重合が進行することを確認した。さらに、重合を停止せずに重合溶液を昇温することで、これらのIPT類が $\alpha$ MS類と同様に解重合挙動を示し、高い転化率でモノマーを再生できた。その中でもフェニル体は、解重合後に再び重合溶液を降温することで再び重合が進行する、理想的な平衡重合性を示すことを見出した。そこで、熱力学的解析を行うことで、フェニル体の天井温度を $24^{\circ}\text{C}$ と算出することに成功した。得られた各熱力学的定数は、他の電子不足のヘテロ環を有するイソプロペニルモノマーとは大きく異なる一方で、 $\alpha$ MS類とは比較的近い値を示していることから、解重合特性に対する影響は、電子過剰系のチオフェン環とベンゼン環で類似することを明らかにした。最後に、得られたポリマーの熱特性を調査した。その結果、ポリマーのガラス転移点是对応するビニルポリマーであるポリ(2VT)に比べていずれも高く、ビニル基上 $\alpha$ 位メチル基の導入により熱特性が向上したことが分かった。それに対し、比較的低温から熱分解が進行しており、より分解しやすいポリマーであることが分かった。以上のことから、2VT骨格とIPT骨格はメチル基の有無のみの違いであるにもかかわらず、重合挙動や得られるポリマーの特性が大きく変化することが分かったとともに、解重合挙動を示す新規ポリマーを見出すことに成功した。

第4章「ビニルチオフェン類およびスチレン類のアニオン重合における共役長の効果」では、2-ビニル（イソプロペニル）チオフェンのフェニル置換体が、特異的な高いアニオン重合性を示した結果を基に、アニオン重合における共役系の拡張効果が与える影響を、比較、調査した。具体的には、母核の種類と、新たに導入する芳香環の種類が異なる、右に示した3種類の構造類縁体の分子設計指針に取り組んだ。

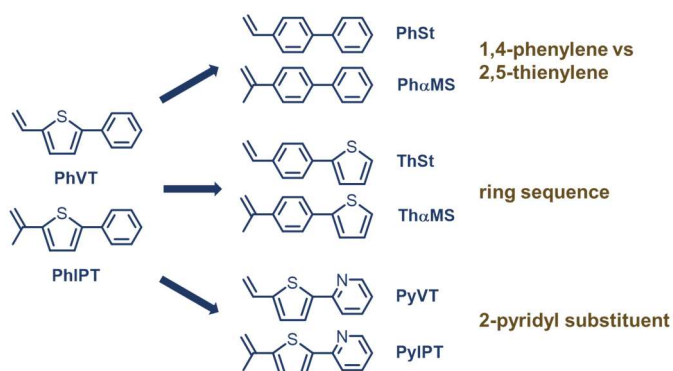


図3 第4章の分子設計指針

その結果、これまで置換基効果の指標に用いてきた

Hammett の置換基定数より予想される効果以上に、複数の芳香環の導入による共役系の拡張が、ビニルモノマーのアニオン重合性の向上において大きな影響を与えることを明らかにした。特に、いずれのモノマーも比較的弱い求核性を有する開始剤からより高い開始効率で重合を行うことができ、その結果生じる活性末端アニオン種が高い安定性を有していた。すなわち、長い共役系を導入することで、重合性を向上することに成功したとともに、通常では導入できない官能基に対する耐性を付与することも可能になると期待できる。

加えて DFT 計算をはじめとする計算化学を用いることで、共役系の拡張効果と分子構造との関係性を見出した。特に、共役系の拡張が大きく影響を与えると考えられる、2つの芳香環同士の二面角や、その結合長に着目した結果、得られたアニオン重合挙動と非常に良い相関を有することを見出した。加えて、計算から導いたエネルギー状態の解析結果はアニオン重合性と良い一致を示した

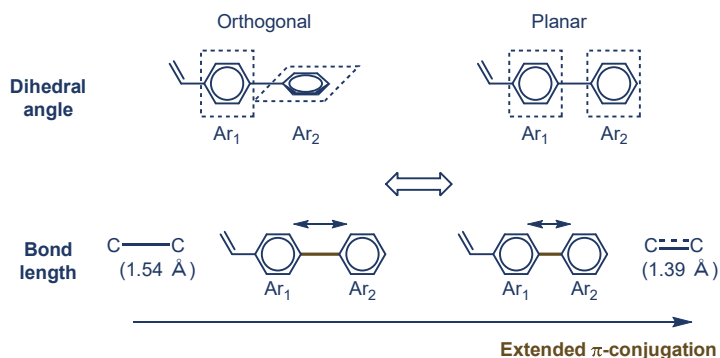


図4 計算化学における構造評価指針

ことから、以上の結果を裏付けることに成功した。すなわち、モノマーの反応性の向上と生じるアニオン種の安定化が重合性に大きく寄与することを提案することができた。

第5章「総括」では、以上の各章で得られた成果をまとめ、総括した。

これを要するに、本論文は、新規ビニル（イソプロペニル）チオフェン誘導体のリビングアニオン重合に成功し、一次構造の明確なヘテロ環含有高分子の合成を達成し、チオフェン環上の置換基効果が重合挙動に大きく影響を与えることを明らかにした。