

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)	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)： 博士 Academic Degree Requested Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	栗芝 裕享		審査員主査： Chief Examiner	石曾根 隆

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は「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、全5章より構成した。

第1章「緒言」では、本研究の背景となるビニルモノマー類のリビングアニオン重合と、チオフェン環などの芳香族ヘテロ環化合物に関して概観した。2-ビニルチオフェン(2VT)をスチレンの構造類縁体として捉え、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ことを指摘した。また、 α -メチルスチレン(α 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とを紹介した。こうした背景に基づき、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行い、さらには延長された共役系がアニオン重合挙動に与える影響を明らかにする本研究の意義について説明した。

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、ブロモ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基を有する2VT類からはほとんど重合物が生成しない一方で、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、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、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、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を明らかにした。また、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。

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 α 炭素上にメチル基を有する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。その結果、2VT類と同様に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、これらのIPT類が α MS類と同様に解重合挙動を示すことを明らかにした。その中でも、フェニル体は理想的な平衡重合性を示すことを見出し、その天井温度を24°Cと算出している。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、 α 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。

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、その構造異性体や類縁体の重合を行うことで、共役系の拡張が重合挙動に与える影響を、比較、調査した。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。加えて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すとともに、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した。

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。

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、東京科学大学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 Science Tokyo 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)： 博士 Academic Degree Requested Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	栗芝 裕享		審査員主査： Chief Examiner	石曾根 隆

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

This thesis is entitled as “Living Anionic Polymerization of Vinyl Monomers Containing Thiophene Rings” and composed of 5 chapters.

The thiophene rings show similar chemical properties as benzene, however, it shows the different polymerization behavior between 2-vinylthiophenes (**2VT**) and styrenes. On the other hand, there are few examples on anionic polymerization of **2VT** derivatives, and the polymerization behavior has not been sufficiently clarified. Also, 2-isopropenylthiophene (**IPT**), which has a methyl group at the α -position of **2VT** and is an analog of α -methylstyrene (α MS), is of interest not only for its polymerizability but also for its equilibrium polymerizability. Based on these backgrounds, it is worth investigating the anionic polymerization behavior of the novel **2VT** and **IPT** derivatives possessing a substituent at the 5-position of the thiophene ring and the effect of the extension of the π -conjugation system.

As a result, I succeeded in the controlled anionic polymerization of **2VT** and **IPT** derivatives, the 1-adamantyl, phenyl, and cyano-substituted monomer undergoes a quantitative polymerization in a living fashion, respectively. It was also found that the anionic polymerizability is strongly dependent on the substituents. In addition, by using phenyl-substituted **IPT** monomer, the kinetics of the anionic polymerization was analyzed at various temperatures between -20 and -50 °C, and the activation energy in the anionic polymerization and the ceiling temperature were estimated from the Arrhenius plot, similar to the corresponding to α MS derivatives. Thus, we successfully expanded the range of vinyl monomers capable of living anionic polymerization, which enables the tailored molecular design of novel functional polymeric materials.

From the above findings, vinylthiophene having phenyl substituents at 5-position showed higher polymerizability compared with those of **2VT** and **IPT** without phenyl substituents. Therefore, I finally revealed the effect of π -conjugation systems on anionic polymerization not only vinylthiophenes but also styrene and α MS derivatives.

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、東京科学大学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 Science Tokyo Research Repository Website (T2R2).