

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)	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	栗芝 裕享	
論文審査 審査員		氏名		職名	氏名	職名
	主査	石曾根 隆		教授	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「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章より構成されている。

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ている。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、その重合例が少なく、一次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ている。また、 $\alpha$ -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とを紹介している。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ている。

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ている。その結果、プロモ基、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ている。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ている。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ている。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 $\alpha$ MS類と同様に解重合挙動を示すことを明らかにしている。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、 $\alpha$ 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ている。

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、調査している。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ている。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ている。

第5章「総括」では、以上の各章で得られた成果をまとめ、総括している。

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。