T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	Reversible Crosslinking ? Decrosslinking Systems Based on Reversible Addition ? Elimination between Vicinal Tricarbonyl Compounds and Alcohols
著者(和文)	米川盛生
Author(English)	Morio Yonekawa
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9277号, 授与年月日:2013年9月25日, 学位の種別:課程博士, 審査員:高田 十志和,手塚 育志,石曽根 隆,早川 晃鏡,小西 玄一,遠藤 剛
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9277号, Conferred date:2013/9/25, 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

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

（博士課程）

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		米川　盛生	
論文審査 審査員		氏　名	職　名		氏　名	職　名
	主査	高田　十志和	教授	審査員	小西　玄一	准教授
	審査員	手塚　育志	教授		遠藤　剛	教授（外部）
		石曽根　隆	准教授			
		早川　晃鏡	准教授			

論文審査の要旨（2000 字程度）

本論文は「Reversible Crosslinking - Decrosslinking Systems Based on Reversible Addition - Elimination between Vicinal Tricarbonyl Compounds and Alcohols (隣接トリカルボニル化合物とアルコールの可逆的な付加−脱離反応を基盤とする可逆的架橋−解架橋系)」と題し、英語で書かれ、5 章より成っている。

第 1 章「Introduction」では、隣接トリカルボニル化合物および高分子の可逆的な架橋−解架橋系について概観し、本研究の目的と意義について述べている。

第 2 章「Reversible Crosslinking and Decrosslinking System of Polystyrenes Bearing the Monohydrate Structure of Vicinal Tricarbonyl Group through Water–Alcohol Exchange」では、隣接トリカルボニル上での水とアルコールの交換反応を利用した、側鎖に隣接トリカルボニル構造を有するポリスチレンの架橋−解架橋系の構築について述べている。1,3-ジフェニルプロパントリオンを低分子モデル化合物として、その隣接トリカルボニル上での水−アルコール交換反応について濃度、温度、溶媒の影響を詳細に検討している。隣接トリカルボニルの水和した構造を側鎖に有するポリスチレンを合成し、その隣接トリカルボニル上での水と二官能性アルコールとの交換反応によりヘミケタール結合形成に基づく架橋体を定量的に得ている。また、生成した架橋体を水−アセトン混合溶媒で処理すると解架橋による可溶化が進行し、原料ポリマーを高収率で得られることを明らかにしている。以上の結果から、隣接トリカルボニル上での水とアルコールの交換反応によるヘミケタール結合の形成と解離は平衡であり、簡便かつ温和な可逆的架橋−解架橋系の構築に非常に有効であると結論している。

第 3 章「Synthesis and X-ray Structural Analysis of an Acyclic Bifunctional Vicinal Triketone, Its Hydrate, and Its Ethanol-adduct」では、新規な二官能性隣接トリカルボニル化合物、その水和体ならびにエタノール付加体の合成と構造について述べている。二官能性隣接トリカルボニル化合物である 1,4-フェニレンビス(フェニルプロパントリオン)を、対応する二官能性 1,3-ジカルボニル化合物の *N*-ブロモスクシンイミドによる酸化により合成している。さらに、得られた二官能性隣接トリカルボニル化合物を水−アセトン混合物もしくは熱エタノールで処理することにより対応する水和体ならびにエタノール付加体へ誘導している。さらに、付加した水およびエタノールが減圧下での加熱により定量的に脱離することを見いだし，可逆性を確認している。得られた化合物の分光学的および電気化学的性質を NMR、IR、UV–vis、並びにサイクリックボルタンメトリーで評価している。また、これらの化合物の単結晶 X 線構造解析の結果からそれぞれの構造を決定し、構造的な特徴を比較検討している。

第 4 章「Reversible Crosslinking and Decrosslinking of Polymers Containing Alcohol Moiety Utilizing an Acyclic Bifunctional Vicinal Triketone」では、第 3 章で合成した二官能性隣接トリカルボニル化合物を架橋剤とするポリマーの可逆架橋−解架橋系について述べている。ポリ（2-ヒドロキシエチルメタクリレート）やポリビニルアルコールといった側鎖にヒドロキシル基を有するポリマー溶液に二官能性隣接トリカルボニル化合物を少量加えると架橋反応が進行し、架橋体が得られたことから、二官能性隣接トリカルボニル化合物は有効な架橋剤となることを明らかにしている。さらに、生成した架橋体を水もしくはアルコールで処理することで解架橋反応が進行し、沈殿操作により原料ポリマーが回収できる一方、ろ液からは二官能性隣接トリカルボニルも高収率で回収できると述べている。以上の結果から、二官能性隣接トリカルボニル化合物が、側鎖にヒドロキシ基を有するポリマーの解架橋可能な架橋剤として有用であると結論している。

第 5 章「Conclusions」では、本研究の結果を総括するとともに、今後の展望について述べている。

これを要するに本論文は、ポリマーリサイクルや自己修復性ポリマーなどへの展開が期待される可逆的な架橋−解架橋系の構築を目的として、隣接トリカルボニル化合物とアルコールの可逆的な付加−脱離反応を利用した温和かつ簡便な架橋−解架橋系を創製し，関逗する重要な基礎的知見を得たものであり、工学上、工業上貢献するところが大きい。よって本論文は博士（工学）の学位論文として十分価値があるものと認められる。