

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	隣接トリカルボニル化合物と各種求核剤との反応性の検討及びこれに基づく高分子の可逆的架橋-解架橋システムの構築
Title(English)	
著者(和文)	柚木辰也
Author(English)	Tatsuya Yuki
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10332号, 授与年月日:2016年9月20日, 学位の種別:課程博士, 審査員:富田 育義,稲木 信介,彌田 智一,福島 孝典,布施 新一郎
Citation(English)	Degree:., Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10332号, Conferred date:2016/9/20, 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	柚木 辰也	
論文審査 審査員		氏名		職名	氏名	職名
	主査	富田 育義		教授	稲木 信介	准教授
	審査員	彌田 智一		教授		
		福島 孝典		教授		
布施 新一郎			准教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「隣接トリカルボニル化合物と各種求核剤との反応性の検討及びこれに基づく高分子の可逆的架橋 - 解架橋システムの構築」と題し、隣接トリカルボニル構造と各種求核剤との反応の可逆性を活用することによる機能性高分子材料の創製を指向した研究について述べたものであり、五章から構成されている。

第一章「緒論」では、可逆的な共有結合形成に基づく高分子および超分子系材料の開発に関する研究背景を述べ、可逆的な共有結合形成を利用した架橋-解架橋システムの検討を行う意義を明確化している。すなわち、架橋構造の形成に可逆性を持たせることにより、従来より架橋高分子材料において克服すべき課題とされてきたケミカルリサイクル性や自己修復性を付与できる可能性を述べている。さらに、隣接トリカルボニル化合物と各種求核剤との付加-脱離反応が温和な条件下において可逆的に進行することから、可逆的な共有結合形成に基づく架橋-解架橋を自在に展開できるネットワークポリマーシステムの構築に繋がる可能性を述べている。

第二章「隣接トリカルボニル構造を有するポリマーの合成及びヒドロキシル基含有ポリマーとの可逆的架橋 - 解架橋システムの構築」では、側鎖に隣接トリカルボニル構造を有するポリスチレン誘導体（トリカルボニルポリマー）を合成し、これと水酸基含有ポリマーとのネットワークポリマー形成を検討した結果を述べている。溶媒中でトリカルボニルポリマーとポリエチレングリコール（PEG）、ポリ（メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル）、もしくはポリ（3,4-ペンタジエン-1-オール）を混合すると、数十分から数日でゲル化が進行し、ヘミケタール構造をもつネットワークポリマーが得られることを明らかにしている。また、得られたネットワークポリマーを、水を含む溶媒で処理することによりアルコール-水交換反応による解架橋が進行し、均一な溶液が得られることを明らかにしている。例えば、PEG により架橋されたネットワークポリマーの解架橋により得られた溶液を水に再沈殿すると、トリカルボニルポリマーが水和体として得られ、これを減圧下で加熱すると、もとのトリカルボニルポリマーが再生することを明らかにしている。

第三章「隣接トリカルボニル化合物と芳香族アミン類との反応性」ではジフェニルプロパントリオン（DPPT）をトリカルボニル構造を有するポリマーのモデル化合物をして用い、芳香族アミン類との反応性を検討した結果を述べている。すなわち、*p*-トルイジンの DPPT への付加が室温で進行し、対応するヘミアミナル化合物を与えること、および重クロロボルム溶液中における ¹H NMR スペクトルにおいて DPPT-*p*-トルイジン付加体が原系との速い平衡状態にあることから、この反応が可逆的に進行していることを明らかにしている。また、種々の芳香族アミン類と DPPT との反応についても検討し、ヘミアミナル化合物と原系との平衡の位置にベンゼン環上の置換基の電子的性質や立体的要因が影響を及ぼすことを述べている。一般に、カルボニル化合物とアミン類の付加体であるヘミアミナル化合物は不安定であり単離が困難であるのに対し、DPPT-*p*-ニトロアニリン付加体は高い安定性を有することが示され、これが分子内水素結合によることが単結晶 X 線構造解析の結果から示唆されている。さらに、DPPT-アミン付加体の塩化メチレン溶液を希塩酸で洗浄することにより DPPT を回収できることから、条件を選べば逆反応を効率よく進行させることができることを示している。つぎに、トリカルボニルポリマーと *p*-トルイジンとの反応性を検討し、DPPT と同様に可逆的に *p*-トルイジンの付加と脱離を進行できることを示し、トリカルボニルポリマーに対し二官能性の芳香族アミンを用いると架橋反応が進行し、低収率ながらもネットワークポリマーが得られること、および得られたネットワークポリマーの解架橋によりトリカルボニルポリマーを再生できることを明らかにしている。

第四章「隣接トリカルボニル化合物とチオール類との反応性」では DPPT とチオール類との反応性を検討した結果を述べている。すなわち、チオールの DPPT への付加反応が室温で進行し、対応するヘミチオケタール化合物を与え、この反応がアルコールとの反応よりも速く、芳香族アミンとの反応よりも遅いことが ¹H NMR スペクトルの解析結果から示されている。また、この反応の可逆性に基づき、DPPT-チオール付加体を塩化メチレン溶液中において次亜塩素酸ナトリウム水溶液で処理することにより、チオール成分をジスルフィドへと変換し、平衡をずらすことによって DPPT を再生できることを明らかにしている。さらに、トリカルボニルポリマーとチオールの反応を検討し、この場合には生成が期待された可溶性のヘミチオケタールポリマーは得られずに、ネットワークポリマーが生成し、トリカルボニル部位とチオールの酸化還元により生じるラジカル種のカップリング等の別の反応機構の寄与が示唆されている。

第五章「総括」では、本論文を総括し、今後の展望について述べている。

これを要するに、本論文では隣接トリカルボニルと各種求核剤との反応の可逆性を詳細に検討し、これを利用した機能性高分子の構築に関して述べたものであり、機能性高分子の新しい合成手法として、また得られる高分子の材料科学的な応用の可能性などの観点からも工学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な価値があると認められる。

注意：「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチポジトリ(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。