

平成28年 2月 29日

埼玉工業大学大学院工学研究科
研究科長 殿

学位論文審査委員会

主査 萩原 時男



副査 内山 俊一



副査 岩崎 政和



副査 石川 正英



副査 松浦 宏昭



学 位 (博士) 論文及び最終試験の審査結果について (報告)

専攻名： 博士後期課程 応用化学 工学専攻

学籍番号： 1323001

学生氏名： 伊藤 航

論文題目： N(置換フェニル)マレイミド類の合成と反応性の検討

上記の論文について当審査委員会は、平成 28年 2月 29日に審査及び最終試験を行い、その結果を下記のとおり報告します。

記

1. 学位論文の内容の要旨

この博士論文は1分子内に2つの異なる重合反応性官能基を有する *N*(4-エチニルフェニル)マレイミド(EPMI)合成及び反応性、およびヘテロ *p*-置換基または *m*-置換基を有する *N*(置換フェニル)マレイミド(SPMI)の合成とアニオン重合反応性について述べたものである。本論文は5章構成であり、1章では緒言として研究背景を、5章では総括を述べている。

2章では、EPMIを合成し、重合反応性について検討した。EPMIはカチオン開始剤である三フッ化ホウ素では重合反応性を示さず、アニオン開始剤としてアルカリ金属 *tert*-ブトキシドを用いると、マレイミド基内のビニレン基が選択

的に重合したポリ(N-(4-エチニルフェニル)マレイミド)(PEPMI)を与えた。また、ラジカル重合においても、ビニレン基が選択的に重合し、アニオン重合のときと同様に重合生成物を与えた。さらに、EPMI の配位重合では末端アルキンであるエチニル基が選択的に重合したポリ((4-マレイミド)フェニルアセチレン)(PMAPA)が得られた。このことから EPMI の官能基選択重合が開始剤を選ぶ事により可能であることを明らかにした。

3 章では、2 章で得られた末端アルキンを有する EPMI および、その重合体である PEPMI の 1,3-双極子環化付加反応および、環化付加物の重合反応性について述べた。EPMI、PEPMI とともに銅(I)触媒存在下でアルキルアジドと反応させることで環化付加物を得られた。また、EPMI の環化付加物についてはアニオン重合、ラジカル重合を行い、その重合反応性について検討した。その結果、どちらもビニレン基が重合した生成物を得られた。このことから、末端 EPMI、PEPMI どちらもそれらの分子内に有するアルキンの環化付加体を得ることができることが判明した。

4 章では *m*-位、*p*-位にヘテロ置換基が置換した SPMI の合成及びアニオン重合反応性を検討した。水酸基が置換した SPMI は高熱で脱水閉環反応を行うか、ルイス酸である臭化亜鉛と脱水剤である HMDS を用いることで合成できることが判明した。また、ハロゲンが置換した SPMI は酢酸ナトリウムと無水酢酸を用いる脱水閉環反応で合成することができた。ハロゲン置換 SPMI については、アニオン重合反応性を詳しく検討することにより、置換基のビニレン基に及ぼす影響を明らかにした。ここでは置換基定数が増大すると重合収率が減少するという興味深い結果が得られた。これは一般的なビニルモノマーとは逆の結果であり、重合反応が生長種の求核反応性に大きく支配されていることが示唆された。

2. 学位論文及び最終試験の審査結果の要旨

平成 28 年 2 月 29 日、本学 26 号館大会議室にて 13 時より行った。発表の内

容は以下の通りである。

第 1 章では実験背景としてマレイミド基の反応性及び、エチニル基の反応性について述べた。第 2 章では EPMI の合成及び重合反応性について述べた。これにより EPMI の官能基選択重合が可能であることを明らかにした。

第 3 章では前章で合成した EPMI および、その重合体である PEPMI の環化付加反応および、EPMI の環化付加物の重合反応性について述べた。これにより、末端アルキンを有する EPMI はアルキルアジドと環化付加することが明らかにされ、置換基であるアルキル基を変えることで、新たに置換基を導入することが可能であることが明らかとなった。また、PEPMI の環化付加反応でもエチニル基と同様に環化付加物が得られた。これにより、PEPMI に別の官能基を導入することが可能であることが明らかとなった。

第 4 章では、*m*-位、*p*-位にヘテロ置換基を導入した SPMI の合成および、ハロゲン置換体のアニオン重合反応性について述べた。*p*-位にアルコール性水酸基を導入した SPMI はルイス酸と HMDS を用いることで、目的物を合成できた。また、ハロゲンを導入した SPMI のアニオン重合反応性では一般的なビニルモノマーと異なり、生長種の求核反応性に大きく支配されることが示唆された。

以上はいずれもこれまでにない新規高分子であり、物性及び応用において非常に興味深いものである。

本論文において明らかにされた研究内容は、学位(博士)を授与するに十分であり、論文内容、最終試験である公聴会での発表は優れたものであり、さらに質疑に対する応答も的確で、博士の学位を授与するに値するものと判定された。また、本論文に関しては査読付き論文誌に英文 1 編、和文 1 篇の掲載が決定しており、ここに教授会へ報告するものである。

3. 学位に付記する専攻分野の名称 (いずれかを○でかこむ)

工 学 学 術

4. 学位を授与できるか否かの意見

1) 審査結果 (いずれかを○でかこむ)

① 学位論文及び最終試験の判定 合格 不合格

2) 意見

特になし

以 上