

氏名	谷 本 文 男 たに もと ふみ お
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 234 号
学位授与の日付	昭 和 43 年 11 月 25 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	イソシアヌル酸エステルに関する研究

論文調査委員 (主査) 教授 福井謙一 教授 新宮春男 教授 多羅間公雄

論 文 内 容 の 要 旨

この論文はイソシアヌル酸エステルに関する研究と題し、9章よりなっている。

第1章はイソシアヌル酸エステルについて従来えられている知見を展望し、本研究との関連を述べて以下の各章の意義を明らかにしたものである。

第2章においてはイソシアヌル酸トリアルキルエステルの合成と性質について研究した結果が述べられている。著者はハロゲン化アルキルとシアン酸アルカリとから極性非プロトン溶媒を用いて一挙に目的化合物を合成する方法について詳しい研究を行ない、この方法が収率のよい簡便な方法であることを認めている。この場合非プロトン溶媒としてジメチルホルムアミドまたはジメチルスルホキシドが好適であること、イソシアヌル酸トリアルキルエステルは一般に熱安定性のよい化合物であること、ハロゲン化アルキルのうち臭化物が塩化物またはヨウ化物に比しよい結果を与えることなどの事実をみだしている。著者はこの方法により多種のイソシアヌル酸トリアルキルエステルを合成している。臭化2-アルコキシエチルおよび塩化2-ビニロキシエチルを原料として用いたときはそれぞれイソシアヌル酸トリス(2-アルコキシエチル)およびトリス(2-ビニロキシエチル)がえられている。なお本反応の途中でベンジルアミン処理を行なってアルキルベンジル尿素をうること、および反応系中に水分が共存するときはジアルキル尿素がえられることなどから、この反応はハロゲン化アルキルのハロゲンの求核的置換とそれにつづくイソシアヌル酸エステルの三量化とよりなる逐次過程であるとしている。

第3章は、前章の方法における副生体であった1,3-ジ置換尿素を主たる目的物として得る反応方法と、えられた化合物の性質とについて研究したものである。ハロゲン化n-アルキルとシアン酸カリウムと水とから1,3-ジアルキル尿素を合成する場合アルキル基の炭素原子数の増大につれて収率が増大し、ドデシル体ではほとんど定量的な収率に達すること、不飽和のハロゲン化炭化水素ではイソシアヌル酸エステルの副生が著しく、尿素収率は小さいことなどを認めている。

第4章においては、イソシアヌル酸の不飽和エステルの合成とその性質についての研究結果が記載され

ている。著者はまず第2章の方法を不飽和のハロゲン化炭化水素に適用することにより、イソシアヌル酸トリアリル、トリメタリル、およびトリプロパルギルを合成し、またイソシアヌ酸-1,3-ペンタジエニルの三量化によりイソシアヌル酸トリス(1,3-ペンタジエニル)を得たほか、1,4-ジイソシアナト-1,3-ブタジエンを同様に重合させると黒色のポリイソシアヌル酸エステルが得られることをみだし、その物理性質を記述している。なおこの反応に関連してイソシアヌ酸アリルの各種溶媒、各種触媒を用いる三量化反応について検討し、ほとんど定量的な収率を得る条件をみつけている。

第5章はイソシアヌル環および不飽和イソシアヌル酸エステルの電子状態に関する知見を得るため分子軌道法的な検討を加えた結果を述べたものである。まずイソシアヌル環の共鳴エネルギーはベンゼン環のその44%に達すること、およびイソシアヌ酸エステルの三量化における共役安定化エネルギーはアセチレンのベンゼンへの三量化におけるその値の75%であることを指摘してイソシアヌル環の安定性と結びつけている。さらにシアヌル酸トリアリルが熱により容易にイソシアヌル酸トリアリルに転位する性質をそのパイ電子エネルギーの値を比較して説明している。またシアヌル酸およびイソシアヌル酸トリアリルにおけるアリル基の反応性、および共役不飽和炭化水素基をもつイソシアヌル酸エステルにおけるイソシアヌル環から炭化水素鎖部への電子移動の問題をも論じている。

第6章においてはジハロゲン化脂肪族化合物からポリイソシアヌル酸エステルを生成する反応と生成物の性質とについて記述している。 α 、 ω -ジハロゲノアルカン、 ω 、 ω' -ジクロルジアルキルエーテル、 ω 、 ω' -ジクロルジアルキルアセタール、炭酸 ω 、 ω' -ジクロルジアルキル、硫化-2-クロルエチルなどの多種のジハロゲン化物とシアヌ酸カリウムとをジメチルホルムアミドあるいはジメチルスルホキシド中で100~150°Cで反応させると、一挙にゲル状の高分子イソシアヌル酸エステルを得ること、およびこの物質の多くは適当の条件で半透明の板状に成型可能であることを明らかにし、そのゲルの熱安定性と末端基の量との関係などを多官能基性単位間結合によるゲル化に関する理論を用いて論じている。

第7章は前章の代表的ジハロゲン化物として1,4-ジハロゲノブタンを選びゲル化反応の模様をさらに詳細にしらべたものである。すなわち反応溶媒の使用量とゲル化時間および反応率との関係、ゲル化現象にたいする水の影響、シアヌ酸カリウム使用量とゲル化の成否の関係などについて研究し、結果をゲル化理論の立場より解釈している。溶媒使用量の大きいときはゲル化時間が増大しゲル収率が減少するが、これは主として分子内環化にもとづくものであること、溶媒使用量が極端に多いときおよび水が一定量以上存在するときはゲル化が起こらないことを認め、またゲル化が起こるためにはシアヌ酸塩が過剰に存在することが必要であるなどの興味ある事実をみだし、その理由について考察を加えている。

さらに第8章においては、ビス(クロルメチル)ベンゼンとシアヌ酸塩との反応について多種の溶媒、多種のシアヌ酸塩を用いて研究している。N、N-ジアルキルカルボン酸アミド、テトラメチル尿素のように塩基性の大きい窒素原子をもつ溶媒を用いたときはゲル化が起こるのにたいして、N-メチルアセトアニリド、コハク酸イミド、ジアセトアミドのように塩基性の小さい窒素原子をもつ酸アミドを用いるときはゲル化は起こらないこと、シアヌ酸金属塩のうちアルカリ塩およびアルカリ土類塩以外の多くの塩はゲル化を起こし得ないことなどの事実をみだしている。

第9章はイソシアヌル酸アリルエステルとの合成反応、とくにトリアリルエステルの重合反応について

研究した結果を述べたものである。著者はイソシアヌル酸モノアリル、ジアリル、トリアリル、トリメタリルの各エステル、およびイソシアヌル酸ジアリル- n -プロピルなどの合成法および性質を述べ、それらの重合反応性について検討を加えた。トリアリルエステルについては重合反応条件を詳細にしらべ、不飽和ポリエステルとの共重合反応についても研究している。その際イソシアヌル酸トリアリルはラジカル開始剤により容易に重合すること、不純物として炭酸ジアリルあるいは1,3-ジアリル尿素が存在するときは重合が阻害されること、条件によって可溶性のいわゆるプレポリマーがえられること、ラジカル塊状重合によって堅牢美麗なプラスチック製品がえられること、モノマーあるいはプレポリマーを用いて耐熱耐焔性のガラス布積層板がえられることなどを明らかにしている。

論文審査の結果の要旨

イソシアヌル酸誘導体を取得する実際的な方法としては、従前既知の諸製法は必ずしも満足すべきものではない。またイソシアヌル酸誘導体は、有機化学において系統的研究の比較的すくない分野に属する。

著者はハロゲン化炭化水素とシアン酸塩とを特別の溶媒中で反応させて一段でイソシアヌル酸エステルを得る新しい方法について研究してその実際的処方確立した。その研究対象となったエステル炭化水素残基はアルキル、アルケニル、アルキニル、アラルキル、アルコキシエチル、ビニロキシエチル、共役オレフィン残基などのきわめて広汎多種にわたっており、多くの新しい化合物を得てその性質をしらべている。その方法において大きな活性を示す溶媒は、N, N-ジアルキルカルボン酸アミドあるいはジメチルスルホキシドなどの一連の極性非プロトン溶媒であることを認めている。さらにジハロゲン化炭化水素にその反応を適用するときは一挙にポリイソシアヌル酸エステルの巨大分子を生じてゲル化することを明らかにして、そのゲル化の条件について詳細に検討して多くの興味ある結果を得ている。

著者はさらにこの高分子イソシアヌル酸誘導体の合成樹脂としての性質についても実際的知識を得ているほか、不飽和イソシアヌル酸エステルの重合用単量体としての利用方法およびえられた高重合体の性質についても研究し、これらが実用的にも興味あるものであることを明らかにしている。

著者は以上の研究にあたって、理論的研究手段を活用し、たとえばゲル化反応の研究に関しては、多官能基性単位間結合によるゲル化の理論を用いて興味ある実験結果の説明を試み、またイソシアヌル環およびイソシアヌル酸エステルの安定性および反応性について得られた知見の一部を、分子軌道法を用いて理論的に解釈している。

これを要するにこの論文は、従来研究のすくなかったイソシアヌル酸エステルの製造法に関して系統的かつ詳細な研究を行なって実際的に有利な方法を確立するとともに、高分子イソシアヌル酸エステルの製法および性質をも明らかにしたもので、学術上工業上寄与するところが大きい。

よって本論文は工学博士の学位論文としての価値を有するものと認める。