

氏名	木村良晴 きむらよし はる
学位の種類	工学博士
学位記番号	工博第466号
学位授与の日付	昭和51年5月24日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科・専攻	工学研究科合成化学専攻
学位論文題目	<b>No Catalyst Copolymerization via Zwitterion Intermediate</b> (双性イオン中間体を經由する無触媒共重合)
論文調査委員	(主査) 教授 三枝武夫 教授 東村敏延 教授 古川淳二

## 論文内容の要旨

本論文は、触媒を必要としない共重合の新概念に基づいて行われた研究をまとめたものである。無触媒共重合は求核反応性モノマー（以下  $M_N$  であらわす）と求電子反応性モノマー（ $M_E$  であらわす）との組みあわせによるものである。両モノマーの相互作用によって双性イオンが発生し、それが重合をひきおこす。さらに双性イオンのみが重合生長に与るときには、いわゆる 1:1 交互共重合体が生成する。本研究は、数種の  $M_N$ ,  $M_E$  をとりあげ、多数の新しい共重合を開拓し、かつ、新規の有機素反応を見出したものであって、全部で10章からなっている。

第1章は2-オキサリゾン（以下 OZO と略記）を  $M_N$  とし、これに  $M_E$  として $\beta$ -プロピオラクトン（以下 BPL と略記）およびその $\alpha$ -アルキル置換体を組みあわせた共重合をのべている。OZO によってラクトン環がひらいて、オキサゾリニウム-カルボキシレート双性イオンが生じ、それによって共重合がすすむ。また、2段共重合を行い、この共重合がリビング生長種で進むことをあきらかにした。

第2章は OZO とアクリル酸との交互共重合をのべている。生ずる交互共重合体は、OZO-BPL の組みあわせで生成するものと同じ構造を有する。OZO がアクリル酸の2重結合を求核攻撃したのち、カルボキシル基からカルバニオンへ水素移動がおこれば、オキサゾリニウム-カルボキシレート双性イオンとなる。この中間体は、OZO-BPL からのものと同じものである。アクリル酸のこの反応形式は有機素反応の立場からも興味がある。

第3章は置換オキサゾリンや5,6-ジヒドロ-4H-1,3-オキサジンの無置換体や2-位の置換体など、いわゆる環状イミノエーテル類を  $M_N$  とし、これらをアクリル酸と組みあわせた共重合に関するものである。アクリル酸の反応型式は、前章の共重合と同様であるが、特記すべきことは、2-フェニル-5,6-ジヒドロ-4H-1,3-オキサジンを  $M_N$  とした時、低温（たとえば5℃）において、双性イオンが結晶として単離され、それを加熱すると、交互共重合体が生成することによって、この結果は本研究の新しい概念を直接支持するものとして重要である。

第4章は環状イミノエーテル類を  $M_N$  として、これらとアクリルアミドとを組み合わせた交互共重合についてのべている。 $M_N$  がアクリルアミドに求核的に付加したのち、アミノ基よりカルバニオンへ水素移動が起こり、酸アミドアニオンがアニオンサイトになった双性イオン中間体を経て共重合が進行する。

第5章は環状イミノエーテル類が  $M_N$ 、他方、2-ヒドロキシエチルアクリレートや3-ヒドロキシプロピルアクリレートが  $M_E$  となった共重合である。 $M_N$  がアクリレートの2重結合に付加したのち、水酸基よりカルバニオンへ水素移動がおこって、双性イオン中間体が形成される。

第6章は2-ベンジルイミノテトラヒドロフランを  $M_N$  とし、これを BPL やアクリル酸と組み合わせた共重合である。ベンジルイミノテトラヒドロフランのイミノエーテル基の窒素原子が BPL やアクリル酸に対する求核反応点になっている。

第7章は4員環アミン構造をもつ1,3,3-トリメチルアゼチデンをアクリル酸と組み合わせた系で、環状アミンの窒素が求核攻撃したのち水素移動がおこって双性イオン中間体が生ずる。

第8章はエチレンフェニルホスホナイト (EPO) をアクリル酸、BPL、アクリルアミドなどの  $M_E$  と組み合わせたもので EPO のリン原子が求核反応点となる。アクリル酸やアクリルアミドの場合は前述のように水素移動をおこす。環状ホスホニウムをカチオンサイトとする双性イオンが中間体となり、その環はいわゆる Arbusov 反応の形式で開環する。一方、この両モノマーを低温で反応させると、双性イオンのカチオンサイトとアニオンサイトが共有結合で結ばれたスピロ構造をもつ有機リン化合物が生ずる。

第9章は EPO を  $M_N$  とし、他方、電子吸引性置換基をもつビニルモノマー、たとえば、アクリル酸エステル、ビニルケトン、アクリルニトリルなどを  $M_E$  とした共重合である。

第10章は第9章のモノマーの組みあわせに、第2の  $M_E$  として二酸化炭素(炭酸ガス)を加えると、それが共重合に参加し、しかも、1:1:1の三元交互共重合体が生成することをのべている。二酸化炭素が無触媒共重合に参加すること、ならびに1:1:1の三元交互共重合体が生成することは極めて注目すべき知見である。

## 論文審査の結果の要旨

殆んどすべての重合反応は重合開始剤または重合触媒、あるいは、 $\gamma$ -線や紫外線などの高エネルギー線の照射によってひきおこされる。本論文は2種類のモノマーの相互作用によって双性イオンを発生させ、それによって重合を行わせる無触媒共重合の新しい概念に基づき、数多くの共重合を開拓し、また、いくつかの共重合反応系において興味ある有機素反応を見出したものである。おもな成果はつぎのようである。

1. 本研究の成果のうち、もっとも重要なものは、新概念にもとづいて重合するモノマーの分子設計を行い、実験によって新概念を確立させたことである。この共重合では、求核反応性モノマー(以下  $M_N$  で示す)と求電子反応性モノマー( $M_E$ )とが組みあわされ、両者の相互作用によって発生する双性イオンによって重合が進む。 $M_N$  としての反応性を見出されたものは、2-オキサゾリン(OZO)とその2-位の置換体、5,6-ジヒドロ-4H-1,3-オキサジンとその2-位の置換体、2-ベンジルイミノテトラヒドロフラン、1,3,3-トリメチルアゼチデンおよびエチレンフェニルホスホナイト(EPO)である。一方、 $M_E$  と

しでの反応性を示したものは、 $\beta$ -プロピオラクトン、アクリル酸、アクリルアミド、2-ヒドロキシエチルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、アクリル酸エステル、ビニルケトンおよびアクリルニトリルである。 $M_N$  と  $M_E$  との多くの組みあわせで無触媒共重合のおこることが実験的にあきらかにされ、また、その大部分のものが 1:1 の交互共重合体をあたえた。

2. アクリル酸と  $M_N$  との組みあわせ共重合で、 $M_N$  がアクリル酸の 2 重結合に付加したのち、カルボキシル基よりカルバニオンへの水素移動によって、カルボキシレート基をもつ双性イオン生成の素反応をあきらかにした。この知見は有機反応の立場からも興味深い。

3. 2-フェニル-5, 6-ジヒドロ4H-1, 3-オキサジンとアクリル酸とを高温（たとえば 120°C）で加熱すると交互共重合体を生成するが、低温（たとえば 5°C）で反応させると、双性イオンが直接結晶として単離され、さらにこの結晶を加熱すれば 1:1 の交互共重合体を与える。この結果は、無触媒共重合の概念を強く支持するものである。

4. EPO を BPL、アクリル酸、アクリルアミドなど  $M_E$  と低温で反応させ、スピロ双環状の 5 配位のリン化合物の合成を開拓した。この生成物は、双性イオン中間体で、ホスホニウムのリン原子とアニオンサイトの原子（酸素や窒素）とが共有結合でむすびついたもので、これを加熱すると交互共重合体が生成する。この結果は、無触媒共重合の機構を支持するのみならず、新しいタイプの有機リン化合物の新合成法を提示するものとして価値がある。

5. EPO をアクリルエステルやアクリロニトリルと組みあわせた共重合を二酸化炭素の存在下で行うと、二酸化炭素が共重合に参加して、1:1:1 の三元交互共重合体が生成する。この結果は、二酸化炭素が重合することおよび 1:1:1 の三元交互共重合体が生成することの 2 つの重要な意味をもつものである。

以上要するに、本論文は新しい無触媒共重合の概念にもとづき、数多くの新しい興味ある共重合を実験的に見出して新分野を開拓したものであって、重合化学の進歩に寄与するところが少なくなく、また、多くの実際的応用の可能性を示唆している。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。