

氏名	松田武久
	まつ だ たけ ひさ
学位の種類	工学博士
学位記番号	工博第304号
学位授与の日付	昭和47年7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	工学研究科燃料化学専攻
学位論文題目	<b>POLYMERIZATION REACTIONS OF NITROGEN-CONTAINING HETEROCYCLIC COMPOUNDS</b> (含窒素異節環状化合物の重合反応に関する研究)
論文調査委員	(主査) 教授 鍵谷 勤 教授 岡本邦男 教授 市川克彦

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、窒素原子を有する異節環状化合物の重合反応に関するもので、第1編は含窒素異節環状化合物を用いる新規ポリアミド類の合成反応、第2編は2-オキサゾリン類のカチオン開環異性化重合反応、第3編は2-イソプロペニル-2-オキサゾリンの選択重合反応について研究した結果をとりまとめたものである。

総論においては、ヘテロ環状化合物を用いる重合反応に関する従前の研究を総括し、本論文の位置づけを行なっている。

第1章においては、著者の見出したビスコハク酸イミド類とジアミン類の開環重付加反応による新規ポリアミドの合成反応について述べている。この合成反応によって、コハク酸単位を有する高分子量ポリアミドおよびコポリアミドが得られた。生成物のX線回折ならびに熱的性質を調べた結果より、コポリアミドの単量体配列の規則性が極めて高いことを明らかにしている。

第2章は、ビスイミダズリン類とジカルボン酸類の重付加反応に関するものである。2-エチル-2-イミダズリンとプロピオン酸の開環付加反応によってジアミドが生成することを見出し、この反応を二官能性化合物へ拡張することによって、エチレンジアミン単位を有するポリアミドおよびコポリアミドを合成している。

第3章においては、ビスイミダズリンの加水分解反応によって2個のアミド結合を有するジアミンが生成することを見出し、これとジカルボン酸クロリドの界面重縮合反応によってエチレンジアミン単位を有するポリアミドおよびコポリアミドを合成した。エチレンジアミン単位のメチレンの nmr のケミカルシフトを調べて、生成したコポリアミドが交互コポリアミドであることを確認している。

第4章は、二酸化炭素と N-フェニルエチレンイミンのカチオン共重合反応に関するものである。触媒として酢酸やフェノールなどの弱いブレンステッド酸を用いると、ウレタン結合を有するコポリマーが生成し、コポリマーの二酸化炭素の含有量は仕込みの二酸化炭素量と共に増加することを明らかにした。モ

ノマーの混合物の紫外線スペクトルの結果および共重合組成曲線の解析結果から、本共重合反応における二酸化炭素の取込み反応が二酸化炭素と N-フェニルエチレンイミンの 1:1 組成の錯体を経て進行することを推定している。

第5章は、2-フェニル-2-オキサゾリンのカチオン開環異性化重合反応の機構に関するものである。触媒としてモノマーと種々のブレンステッド酸から合成した各種のオキサゾリニウム塩を用い、塊状重合反応の速度論的解析を行ない、触媒の活性は用いたブレンステッド酸  $pK_a$  の小さい程大きくなることを明らかにした。各種オキサゾリニウム塩触媒の分光学的測定ならびに熱異性化反応の研究を行ない、本重合反応の活性種は対イオンの種類に依存し、オキサゾリニウム型あるいはカルボニウム型の構造となる機構を提出している。

第6章では、触媒としてモノマーの過塩素酸塩を用い、N, N-ジメチルアセトアミド溶液における 2-フェニル-2-オキサゾリンの重合挙動を明らかにしている。重合反応の速度論的解析を行ない、重合初期は重合活性種が蓄積する緩慢開始型非正常重合系、重合後期は重合活性種濃度が一定に保たれる系であり、停止および連鎖移動反応は無視しようと述べている。得られた開始および生長反応速度定数を用いた数値積分法による計算結果は重合率および重合度の経時変化の実測値とよく一致すると結論している。

第7章は、本重合反応の生長反応に及ぼす溶媒の役割りを、用いた溶媒の物理的性質および熱力学的諸量との関連において考察したものである。生長反応速度定数は、用いた溶媒の誘電率が大きい程、また求核性が小さい程、大きいことなどの結果に基づいて、溶媒は重合活性種への求核配位の度合、ならびに生長イオン対の解離度に影響していることを推論している。活性化エントロピーおよびエンタルピーの値より、高誘電率溶媒中では主として遷移状態への移行に伴う脱溶媒和過程が、低誘電率溶媒中では遷移状態における溶媒和過程が支配的であると推定した。

第8章では、2-オキサゾリン類およびオキサゾリニウムイオンの構造と反応性の関係を明らかにし、開環異性化重合の機構を提出している。2-プロモエチル-N-メチルベンズアミドと過塩素酸塩との反応によって、相当する N-メチルオキサゾリニウム塩が定量的に得られることを見出した。この事実から、対イオンとしてパークロレートイオンを用いた場合には、重合活性種はカルボニウムイオンではなく、オキサゾリニウムイオンであると結論している。さらに、N-メチルオキサゾリニウムパークロレートとピリジンの開環付加反応によってオキサゾリニウム塩の開環反応性を調べた。また各種オキサゾリン類間の共重合組成曲線の解析結果より、本重合反応が主としてモノマーの求核性によって支配されることを推定している。

第9章では、二官能性モノマーである 2-イソプロペニル-2-オキサゾリンの選択重合および生成ポリマーの橋かけ反応について述べている。ラジカル重合触媒ではビニル重合体が、ラジカル禁止剤存在下のカチオン重合ではオキサゾリンの開環重合体が得られ、いずれも線状重合体であった。また、生成重合体の側鎖の反応性を利用して、不溶不融の三次元重合体が得られることを明らかにした。

第10章では、2-イソプロペニル-2-オキサゾリンのラジカル重合に及ぼすルイス酸添加効果に関するもので、塩化亜塩の添加によって、単独重合の初期速度および生成重合体の分子量が増大することを認めた。また、スチレンとの共重合反応では、みかけの  $Q$  および  $e$  値が著しく増大した。単離したモノマーのルイ

ス酸錯体の分光学的研究, および共重合反応の解析結果より, 錯化モノマーの反応性が著しく大きいことを推論した。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は, 窒素原子を含有する異節環状化合物を用いる高分子合成反応に関する研究をまとめたものであって, 新しい数種類の合成法を見出し, これらの合成法に関連する機構論においても新しい考え方を提出している。以下, 本研究において明らかにされた主な事項を列挙すると以下の通りである。

(1) ビスコハク酸イミド類とジアミン類の開環重付加反応によって, コハク酸単位を有するコポリアミドを合成する新しい方法を見出した。

(2) ビスイミダゾリン類とジカルボン酸類の開環重付加反応によって, エチレンジアミン単位を有する新しいコポリアミドを合成する方法を見出した。

(3) ビスイミダゾリンの加水分解によって得られるジアミンとジカルボン酸クロリドの界面重縮合反応によって, 新規な交互コポリアミドを合成する方法を見出した。

(4) 二酸化炭素と N-フェニルエチレンイミンが弱酸触媒によって共重合してポリウレタンを生成することを発見し, 両モノマーの錯体を經由する新しい重合機構を提出した。

(5) 2-フェニル-2-オキサゾリンのカチオン重合反応に関し, 触媒の構造や物性と生長末端の構造の関係を定量的に解明し, 速度論的研究の結果を用いた数値積分法によって重合挙動を定量的に表現しうることを確認した。さらに, 溶媒の誘電率と求核性との関連において, 生長反応における溶媒の役割を定量的に解明した。

(6) 数種類のオキサゾリン類について, その開環性と生長末端の反応性を明らかにし, 重合反応と低分子反応との関連を明確にした。

(7) 二官能性モノマーとしての 2-イソプロペニル-2-オキサゾリンの選択重合を研究し, 新しい架橋重合体の合成法を提出した。また, ルイス酸を添加することによって, 2-イソプロペニル-2-オキサゾリンのラジカル重合における生長反応性を制御しうることが明らかになった。

これを要するに本論文は, 含窒素異節環状化合物を用い, 重付加反応, 重縮合反応, ラジカル重合反応およびカチオン重合反応によって新しい含窒素高分子化合物を合成する方法について, 有機化学的および物理化学的な研究を行なったものであって, 学術上はもとより, 工業上も貢献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価値あるものと認める。