

氏 名	渡 辺 一 雄 わた なべ かず お
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 113 号
学位授与の日付	昭 和 41 年 9 月 27 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	ネオペンチル型多価アルコールの塩素化および関連反応 に関する研究
論文調査委員	(主 査) 教 授 古 川 淳 二 教 授 小 田 良 平 教 授 三 枝 武 夫

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は有用なポリエーテル樹脂の原料モノマーである 3, 3-ビス (クロルメチル) オキシタン (以下単にオキシタンと略記) をペンタエリスリトール (以下ペントールと略記) から製造する一連の反応およびそれらに関連した反応に関する基礎的研究の結果をまとめたもので、7 章からなっている。

オキシタンの製造過程は 2 つに大別される。即ちペントールまたはその酢酸エステルを塩化水素で処理して、3-クロル-2, 2-ビス (クロルメチル) プロパノール (以下ペントールトリクロリドと略記) またはその酢酸エステルとする過程とペントールトリクロリドまたはその酢酸エステルをアルカリで処理して閉環させる過程である。

第 1 章ではペントールを塩化水素処理し、その水酸基を塩素にかえる反応を検討している。いわゆるネオペンチル型多価アルコールは塩化水素のみによっては殆んど塩素化されないが、少量の酢酸を共存させると円滑に塩素化される。著者は、これをペントールに適用し、その機構をしらべた。即ち 2, 2-ビス (クロルメチル) -1, 3-プロパンジオール (ペントールジクロリドと略記) をモデルとし、これを少量の酢酸共存下に塩化水素で処理するとペントールトリクロリドになる。この際 1, 3-ジクロル-2, 2-ビス (クロルメチル) プロパン (以下ペントールテトラクロリド) は全く生成しない。この反応においてはペントールジクロリドのモノアセテートが中間体に生成し、これが有効な反応体であるとして反応機構を説明している。

第 2 章においては、ペントールのテトラアセテートを塩化水素で処理して、4 個のアセトキシル基のうち 3 個を塩素でおきかえる反応がしらべられている。この反応には塩化亜鉛が有効な触媒であって、その存在下にペントールのテトラアセテートを塩化水素で処理すると、4 個のアセトキシル基のうち 3 個までが極めて円滑に塩素で置換される。このときにも 4 個のアセトキシル基が全部塩素でおきかわったものはほとんど生成しない。この反応機構をあきらかにし、ペントールトリクロリドモノアセテートの製造条件を確立するために速度論的研究が行われた。ペントールテトラアセテートの 4 個のアセトキシル基が順次

1個ずつ塩素におきかわって行くときの各段階の反応速度を個別にもとめた結果、反応速度は各段階とも、反応体および塩化亜鉛の各1次に比例すること、および、速度定数はアセトキシル基が3個おきかわる迄の3段階については大体似た値であるが、最後の4個目のアセトキシル基が反応する段階の速度定数は前3段階の約1/300程度で著しく小さいことがわかった。ペントールテトラクロリドの生成量が極めて少ないことは、以上の反応速度定数の差と対応している。

またアセトキシル基が2個以上存在するペントールのアセチル化誘導体を塩化亜鉛とまぜると、アセトキシル基のカルボニル基の赤外吸収バンドが 1740 cm^{-1} から 1705 cm^{-1} に移動することを見出し、塩化亜鉛の触媒作用機構を次の様に考察している。即ちアセトキシル基のカルボニル基が触媒である塩化亜鉛に配位し、配位錯体のなかで塩素とアセトキシル基とが交換するというものである。塩化亜鉛のほか、触媒作用をしめす塩化アンチモンもアセトキシル基のカルボニル基の吸収バンドの移動をひきおこす。なお、反応系中、不揮発成分中の亜鉛、塩素イオン、アセテートアニオンの分析から、配位錯合体中における塩素とアセトキシル基との交換の考え方を支持する実験結果を得ている。

第3章においては、多くのネオペンチル型アルコールのアセテートと塩化水素の反応がのべられている。ペントールのテトラアセテートの塩化水素処理では最終段階のアセトキシル基が極めて反応しにくいことが第2章で示されている。この現象が多くのネオペンチル型多価アルコールのアセテートにおいても一般的にみられるものであることを第3章であきらかにしている。用いられた多価アルコールは、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール, 2-ヒドロキシメチル-2-メチル-1, 3-プロパンジオール, 2-メチル-2-クロルメチル-1, 3-プロパンジオール, 1, 3-プロパンジオールであって、これらのトリアセテートまたはジアセテートを塩化亜鉛触媒存在下に塩化水素と反応させ、生成物の分析と速度論的研究を行なっている。

第4章はペントールトリクロリドおよびその酢酸エステルアルカリ処理閉環に関する研究である。これらの反応では目的とするオキセタンのほかに数種の副反応生成物が生ずる。その中には、オキセタンとの分離が容易でなく、オキセタンの重合に害となるものもある。オキセタンの収率の向上をはかるためにも副反応を検討することが重要である。副反応生成物をガスクロマトグラフィによって単離精製し、赤外吸収スペクトル、核磁気共鳴吸収スペクトル、元素分析等によって同定した。その結果、ペントールトリクロリドが閉環する反応のほかにホルムアルデヒドの脱離がおり、3-クロル-2-クロルメチルプロパンが生じ、それが、2-メチレン-1, 3-プロパンジオールと5-メチレン-1, 3-ジオキサンになる。一方一たん生成したオキセタンはアルカリで3-クロルメチル-3-ヒドロキシメチルオキセタンを経て2, 6-ジオキサスピロ〔3, 3〕ヘプタン, 3-メチレンオキセタンおよび3-クロルメチル-3-メトキシオキセタンとなる。

第5章は2, 6-ジオキサスピロ〔3, 3〕ヘプタンの合成に関するものである。ペントールのジクロリドをアルカリで処理するとき、水溶媒の多いときには分子内エーテル化反応で2, 6-ジオキサスピロヘプタンとなり、水の少ないときには分子間エーテル化反応がおこることをあきらかにし、ペントールジクロリドから前記スピロ化合物を収率50%で合成する方法を提案している。また、速度論的研究によって、ペントールジクロリドの第1段の閉環反応の速度は第2段のその約50倍であることをあきらかにし

ている。

第6章ではアルカリによるオキセタン環の開環反応がしらべられている。2, 6-ジオキサスピロ〔3, 3〕ヘプタンはアルカリ水溶液中で容易に開環して3, 3-ビスヒドロキシメチルオキセタンを経てペンツールにまでなることをあきらかにし、開環反応の速度論的研究を行っている。

第7章は2, 6, 8-トリオキサスピロ〔3, 5〕ノナンの合成と重合に関するものである。さらに、2-クロルメチル-2-ヒドロキシメチルオキセタンとアルカリとの反応生成物中にこのトリオキサスピロノナンの生成をみとめた。第7章では、これを別途に合成する方法を見出している。このものは新化合物で、ホルマール環とオキセタン環の2種の環をもっており、開環重合の立場から興味深い。フッ化ホウ素エーテラート錯合体によってカチオン重合し、オキセタン環のみがひらいたポリエーテルを生成する。これは新しい高分子であって、二、三の性質がしらべられている。

論文審査の結果の要旨

本論文は有用なポリエーテル樹脂の原料モノマーである3, 3-ビス(クロルメチル)オキセタン(以下単にオキセタンと略記)をペンタエリスリツール(以下ペントールと略記)から製造する一連の反応ならびにそれと関連する反応の基礎的研究の結果をまとめたものである。

オキセタンの製造過程は大別するとペントールまたはそのテトラアセテートを塩化水素で処理して、それぞれ、3-クロル-2, 2-ビス(クロルメチル)プロパノール(以下ペントールトリクロリドと略記)またはその酢酸エステルにする反応と、ペントールトリクロリドまたはその酢酸エステルをアルカリ処理して閉環させる反応の2つよりなる。

著者はペントールの塩化水素処理によって水酸基を塩素にかえる場合、(i)少量の酢酸を添加すると反応が円滑に進行すること、(ii)ペントールの水酸基4個のうち3個までは容易に反応するが、最後にこの1個は反応しがたいこと、を見出している。

またペントールのテトラアセテートを、塩化水素処理によって、ペントールトリクロリドモノアセテートにする反応においては (i)塩化亜鉛が有効な触媒になること、(ii)4個のアセトキシル基のうち、3個までは塩素と容易におきかわるが最後の1個のアセトキシル基は反応しにくいこと、(iii)前記の現象は反応速度定数の大きさに対応していること、をしめた。さらにこの系において、アセトキシル基のカルボニル基が塩化亜鉛に配位していることを赤外吸収スペクトルで観察し、ペントールのアセテートと塩化亜鉛とが配位錯合体を形成し、この錯体内でのアセトキシル基と塩素との交換によって反応がすすむという触媒作用機構を提出している。

次に閉環反応の研究においては、目的物であるオキセタンと同時に生成する数種の副生成物をくまなくしらべ、オキセタンを高純度、高収率で製造する方法を提案している。

さらに著者は、閉環反応副生成物中、高分子合成原料として興味あると思われる2, 6-ジオキサスピロ〔3, 3〕ヘプタンおよび2, 6, 8-トリオキサスピロ〔3, 5〕ノナンに着目し、これらを合成する新しい方法を別途に見出している。とくに後者はこの研究においてはじめて合成された新化合物であって、容易にカチオン重合することがしめされ、その重合形式や重合体について重要な知見が得られてい

る。

これを要するに本論文はペントールからオキセタンを合成する方法を確立し，その工業化に際しての基本的な問題点を解明し，さらに新しい重合性環状化合物の合成を行ったものであって，学術上，工業上寄与するところが少なくない。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みとめる。