

氏 名	小 林 隆 俊
	こ ばやし たか とし
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 629 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 54 年 9 月 25 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	New Polymerizations of Cyclic Phosphorus Compounds via Zwitterion Intermediates (双性イオン中間体を經由する環状リン化合物の新しい重合)

論文調査委員 (主 査) 教 授 三 枝 武 夫 教 授 田 伏 岩 夫 教 授 東 村 敏 延

論 文 内 容 の 要 旨

本研究は環状リン化合物の新しい重合反応を種々見出し、リン原子を含む新しい高分子をいくつか合成したものであって、8章からなっている。

第1章で用いているモノマーは5価のリン原子を中心にエチレングリコールが縮合した環とアルキルグリコール酸が環化縮合した環の2つが結合したスピロ環を骨格とし、これに、フェノキシル基、メトキシル基、あるいはフェニル基が結合した3種である。いずれも等モル量のピリジンでスピロ環が容易に開環重合して、リン酸エステル誘導体構造を主鎖にもつポリマーを与える。フェノキシル基をもつモノマーの場合は、フェノキシル基が脱離してピリジニウム基がリンに直結したリン酸のジアルキルエステルタイプのポリマーを与える。メトキシル基モノマーの場合は、メチル基がはずれて N-メチルピリジニウム塩となり、ポリマーはジアルキルリン酸エステル塩構造をとる。フェニル基モノマーの場合は、スピロ環がそのままひらいたホスフィネート構造のポリマーとなる。

第2章は前章のモノマーでフェノキシル基をもつものを3級アミンで重合させた結果をのべている。3級アミンとしては、トリアルキルアミン、N-アルキルアニリンおよび N-アルキルピペリジン等である。90-100℃で重合がおこり、リン酸モノアミドジエステル構造をもつポリマーを与える。そして、3級アミンの窒素につく一つのアルキル基は相当するフェニルエーテルとなる。中間体として、リン原子に3級アミンがアンモニウム塩型で結合したものの存在が示されている。

第3章のモノマーはアシルオキシ基がリンに結合したいわゆる“混合酸無水物基”が環を構成し、これにピロカテコールが縮合したスピロ環構造となったものやフェノキシル基が3つついたモノ環状化合物であって、これらを5員環や6員環の環状イミノエーテルとくみあわせ、1:1交互共重合を行なった結果をまとめたものである。いずれの共重合も両種モノマー間の反応で生成する双性イオンが中間体となって進み、重合触媒を必要としない。これらの反応を環状イミノエーテルの“Polyphosphoranylation”とよぶことが出来る。生成ポリマーからは温和な加水分解によって、ピロカテコールが脱離し、リン酸アミド

エステル構造、ホスホン酸アミドエステル構造、あるいは、ホスフィン酸アミドエステル構造を主鎖にもつポリマーとなる。また、共重合の含リンモノマーの一つは相当する3価の重リン酸エステルに α -ケート酸を反応させて合成されるが、この2つの原料に環状イミノエーテルを加えた3成分共重合によっても同じ構造のポリマーが得られる。即ち、定序性をもつ3元共重合がおこったことになる。

第4章は前章でのべた共重合の一つの展開を取扱っている。すなわち、スピロ・アシルペンタオキシホスホランで、一つの環をテトラメチルエチレングリコールがリン原子に縮合したものをうい、これを環状イミノエーテルと共重合させている。このとき、4つのメチル基による立体障害のため、スピロ環状リン化合物はアシルオキシ基を含む環のみが環状イミノエーテルと反応して開環し、双性イオンを与え、それによる共重合が進む。結果としては、アシルオキシ基環の部分と環状イミノエーテルとの1:1交互共重合となり、リン原子は相当するリン酸エステルの形で副生し、ポリマーには入らない。スピロ含リンモノマーは重リン酸のテトラメチルエチレングリコール・フェニルエステルと α -ケート酸とから合成されるが、この両者を環状イミノエーテルに加えた3成分系からも同じ構造をもつポリマーが生ずる。これらは、重リン酸エステルにアシストされた α -ケート酸と環状イミノエーテルとの“Deoxy Copolymerization”と称することが出来る。

第5章はサルチル酸が3価のリンに環状縮合した環状モノマーとp-ベンゾキノンや芳香族アルデヒドと共重合させた結果をのべている。この場合、含リンモノマーが求核性モノマーとして働き、双性イオンモノマーを中間体とする無触媒共重合がおこる。

第6章は前章の含リンモノマーを環状イミノエーテルと組みあわせた交互共重合をのべている。ここでは、含リンモノマーは求電子性モノマーとして作用している。

第7章は前章のモノマーをエポキシドやエピスルフィドと等モル量のピリジン存在下に1:1交互共重合させた結果をのべている。

第8章は重リン酸やホスフィン酸のフェニルエステルとp-ベンゾキノンとの無触媒交互共重合をのべている。これらは、“レドックス交互共重合”とよばれる。また、ベンゾキノンに塩素原子やシアノ基がついているときには、ポリフェニレンオキシド型のポリマーが生じ、3価のリン化合物は相当する5価のものに酸化される。いわゆる“Deoxy Polymerization”とよばれるものである。

論文審査の結果の要旨

リン原子を主鎖に含む高分子は、生体高分子のモデルや高分子難燃化剤として重要であるが、その合成はほとんど環状リン酸エステルの開環重合によるのみであって、新しい合成法の開発がまたれていた。本研究は新しい原理に基づいて、環状リン化合物の新規な重合反応を見出したものであって、得られた成果を要約すれば、つぎの通りである。

1. 5価のリン原子にエチレングリコールが環化縮合した環（ジオキシエチレン環）とアルキルグリコール酸が縮合した環（アシルオキシ結合を含む環）をもつスピロ環構造を骨格とし、リン原子にさらにフェノキシ基、メトキシ基、あるいはフェニル基が結合したモノマーを等モル量のピリジンや3級アミンでアニオン開環重合させた。ピリジンによる重合では、フェノキシ基モノマーの場合、ピリジニウム基

がリンに直結したリン酸のジアルキルエステルタイプのポリマーが、メトキシ基モノマーではジアルキルリン酸エステル塩構造のポリマーが、フェニル基モノマーではホスフィネート型ポリマーが生ずる。一方、フェノキシ基モノマーを3級アミンで処理すると、リン酸モノアミドアルキルエステル型ポリマーが生成する。

2. 前述の含リンモノマーで、ジオキシエチレン環のかわりにピロカテコールが縮合した環をもつスピロアシルオキシホスホランを5員環や6員環の環状イミノエーテルとくみあわせた新しい交互共重合を見出した。重合は両種モノマー間の反応で生ずる双性イオンが中間体となって進み、重合触媒を必要としない。そして、環状イミノエーテルの“Polyphosphoranylation”ともよぶべき反応である。

3. 前述のスピロアシルオキシホスホランで、ジオキシエチレン環の炭素原子にそれぞれ2つのメチル基がついたものを用い、これと環状イミノエーテルとの共重合を行なった。このとき、アシルオキシ結合の環のみが開環共重合する。このリンモノマーは α -ケト酸と環状亜リン酸エステルから合成されるが、それからみれば、この重合は α -ケト酸の“Deoxy Copolymerization”とよばれるべき新しい重合反応である。事実スピロ環化合物を単離することなく3者を同時に反応させて同じポリマーをつくることが出来る。

4. サルチル酸がリンに環化縮合した形の3価リンモノマーをp-ベンゾキノンや芳香族アルデヒド、エポキシド、エピスルフィド、環状イミノエーテルと交互共重合させ、新しい含リンポリマーを合成した。

5. 亜リン酸エステルやホスフィン酸エステルとp-ベンゾキノンとの1:1交互共重合を見出した。“Redox Copolymerization”とよばれるものである。

以上を要するに本研究は環状リン化合物の新しい重合をいくつか見出し、リンを含む高分子の合成法を開拓したものである。その成果は高分子合成の立場からのみならず、有機リン化合物の反応の立場からも有意義であり、学術上ならびに實際上寄与するところが少なくない。

よって、本論文を工学博士の学位論文として価値あるものと認める。