

氏 名	浅 原 智 彦 あさ はら とも ひこ
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 656 号
学位授与の日付	昭 和 49 年 1 月 23 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	マイケル型付加による選択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 多 羅 間 公 雄	教 授 武 上 善 信
--------	--------------------	---------------	-------------

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は α , β -不飽和カルボニル化合物にたいする求核的な反応を特徴とするいわゆるマイケル型付加型式によるプロトン移動重合反応, 縮重合反応ならびに重付加反応に関するものであって, III部9章からなっている。

まず, 序においては, 本研究の背景と目的が述べられ, ついで研究成果の概要がまとめられている。

第1部では, ビニル重合またはプロトン移動重合の2つの重合様式で進む P-ビニルベンズアミドおよび P-スチレンスルホンアミドの塩基触媒による重合反応における重合様式の選択性を支配する環境因子が明らかにされている。

すなわち, 第1章では, t-ブトキシアルカリ触媒による P-ビニルベンズアミドの重合反応におけるプロトン移動重合の選択性が溶媒および無機塩添加によって変化し, ジメチルスルホキシド溶媒中では塩化リチウムの有無に無関係にプロトン移動重合が起こること, ならびにアミド系溶媒の場合にもプロトン移動重合は起こるが, 少量の塩化リチウムを添加するとビニル重合のみが起こることを明らかにしている。また, アクリル酸アミドの重合においては, 塩化リチウムを添加してもプロトン移動重合が優勢であったと述べている。

第2章では, 塩化リチウムと単量体および溶媒の配位錯体を合成してその安定性を調べ, 錯体形成に与える極性結合の伸縮振動の低波数遷移率を測定して相互作用を定量的に表わしている。この指標と溶媒-塩化リチウム錯体の融点ならびに安息香酸アミド添加による溶媒-塩化リチウム系の比電導度の変化率との間に直線関係が成り立つことなどから, この値が相互作用を定量的に表わす指標となると述べている。また, 塩化リチウム共存下で P-ビニルベンズアミドとスチレンの共重合を行なった結果から, 添加塩がプロトン移動重合を抑制しただけでなく, ビニル重合を促進したと結論している。

第3章では, 塩化リチウム共存下の P-ビニルベンズアミドのアニオン重合において, リチウムのカチオン捕捉剤である N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミンの添加効果を調べ, 無添加の場合に完全

なビニル重合が起こり、ジアミンの添加量とともにプロトン移動重合の選択性が增大することを明らかにし、この原因がジアミンによってリチウムカチオンが捕捉されるために、リチウムカチオンによるプロトン移動の禁止作用が抑制されるためであると結論している。

第4章では、塩基触媒によるP-ビニルベンズアミドとP-スチレンスルホンアミドの共重合反応を行ない、塩基触媒の有効量がP-スチレンスルホンアミドより多い場合にプロトン移動共重合が選択的に起こって芳香族ポリアミドポリスルホンアミドを主構造とする共重合体が生成し、少ない時にはビニル型共重合が起こってポリスチレン誘導体の共重合体が得られることを明らかにしている。前者ではP-ビニルベンズアミドの共重合体が増加すること、および境界領域付近ではほとんど重合が起こらないという特異点の存在について述べている。

第II部においては、アクリル酸エステルと求核性単量体であるアミノアルコールまたはジアミンとの付加による縮重合反応を行ない、反応性や選択性の変化を研究して新反応における環境因子を明らかにしている。

すなわち、第5章では、アミノアルコールの水酸基とアミノ基のアクリル酸エステルの二重結合へのマイケル型付加とエステル基との縮合が同時に起こる反応によってN-(ω -ヒドロキシアルキル)- β -アラニンエステルが生成することを明らかにし、アルコールの促進効果から、水酸基とアミノ基間の分子内および分子間相互作用がマイケル型付加反応の環境因子であると述べている。

第6章では、塩基触媒によるエタノールアミンとアクリル酸アルキルの反応をテトラヒドロフラン中で行ない、ポリアミドエーテルを合成している。また、第1段付加物であるN-(ω -ヒドロキシアルキル)- β -アラニンエステルは、塩基触媒の存在下で異性化と脱アルコールが起こり、直接合成物と同じ構造のポリ-N-(ω -ヒドロキシアルキル)- β -アラニンを得たと述べている。この結果から、アミノアルコールのアミノ基がカルボニル基を攻撃する反応では、分子内または分子間の水酸基との作用によって活性が高められ、N-置換- β -アラニンエステルでも塩基触媒作用によってアミド化反応が起こること、およびエタノールアミンの水酸基がアクリル酸エステルに付加するマイケル型反応では、反応速度がエタノールの場合の6倍も大きいことから、アミノ基は水酸基の付加反応の速度を高める役割を果たしていると結論している。

第7章では、ポリメチレン- α , ω -ジアミンと当量のアクリル酸エステルの付加物であるところのN-(ω -アミノアルキル)- β -アラニンエステルが室温でも縮重合して、末端にエステル基とアミノ基をもつ高結晶性ポリアミドアミンを生成することを明らかにした。これを加熱すると、メチレン数が4および6の場合に、末端間の反応によって、さらに高分子量のポリアミドアミンが生成することを述べている。また、結晶化縮合反応の速度はメチレン数が小さいほど大きいことを γ 位と ω 位の2個のアミノ窒素原子にある孤立電子対間の反発効果によると考え、 γ 位アミノ基が ω 位アミノ基の求核反応を支配する因子となっていると述べている。

第III部では、ビニルまたはビニレン基とカルボニル基を環状主鎖または環状側鎖として導入した単量体とジアミンまたはアミノチオールとの反応を行ない、官能基の相対位置による選択反応性ならびに反応環境について研究している。

すなわち第8章では、脂肪族ジアミンとジマレイミドの反応において、アミノ基のビニレン基攻撃によ

るマイケル型付加によってポリイミドアミンが生成し、ジアミンの酢酸塩を用いても同様の生成物が得られることについて述べている。また、ヒドラジン水和物とジマレイミドの反応によってもマイケル型付加によるポリヒドラゾイミドが生成すると述べている。

第9章では、 p -アミノチオフェノールと無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸などとの塩基触媒反応によって、チオールビニレン基に対するマイケル型付加とアミノ基のカルボニル付加が選択的に起こって、ポリアミドスルフィドが生成することを述べている。

総括は本研究の内容をとりまとめたものである。

論文審査の結果の要旨

イオン重合反応において、溶媒の種類や塩類の添加によってモノマーの反応性が著しく変化することが見い出されて以来、イオン重合反応を支配する環境因子を研究することの重要性が指摘されてきた。

本論文は、 α 、 β -不飽和カルボニル化合物にたいする求核的な反応を特徴とするいわゆるマイケル型付加形式の重合、縮重合、ならびに重付加反応におけるモノマーの選択反応性におよぼす溶媒や塩類の影響を明らかにしたものであって、得られた主な成果はつぎの通りである。

まず、 t -ブトキシアルカリ触媒による p -ビニルベンズアミドの重合におけるプロトン移動重合の選択性が溶媒の種類および無機塩の添加によって異なることを明らかにしている。

これを無機塩の金属陽イオンを中心とする生長末端における配位関係で論じ、配位子として N 、 N 、 N' 、 N' -テトラメチルエチレンジアミンを添加するとプロトン移動重合の選択性が増大することを確認している。さらに、 p -ビニルベンズアミドと p -スチレンスルホンアミドの共重合反応を研究し、添加した塩類、溶媒および単量体間の分子間相互作用を研究した結果と関連づけてプロトン移動重合が起こる条件を確立している。

アクリル酸エステルにたいするアミノアルコールのマイケル型付加において、塩基触媒の添加によってアミノ基と水酸基の競争的反応性が変化するために、反応の選択性が変化することを明らかにした。塩基触媒の存在下でポリアミドエーテルが生成する反応において、第1段付加物である N -(ω -ヒドロキシアシル)- β -アラニンエステルが塩基触媒によって異性化し、かつ脱アルコール反応が起こってポリアミドエーテルが得られることより、アミノ基が水酸基の反応性を高めていることおよび塩基触媒のアミド化促進作用を明らかにした。

ポリメチレン- α 、 ω -ジアミンと当量のアクリル酸エステルの付加物 N -(ω -アミノアルキル)- β -アラニンエステルが室温で縮重合して高結晶性ポリアミドアミンが生成することを見い出し、メチレン基数による反応性の变化から、 γ 位のアミノ基が β 位のアミノ基の反応性を増大させていることを明らかにしている。

脂肪族ジアミンとジマレイミドの反応においてもアミノ基のビニレン基攻撃によるマイケル型付加によってポリイミドアミンが生成することおよびヒドラジン水和物とジマレイミドの反応によってもマイケル型付加によるポリヒドラゾイミドが生成することを見い出した。さらに、 p -アミノチオフェノールと無水マレイン酸などの不飽和酸無水物が、塩基触媒によって、チオールビニレン基に対するマイケル型付

加とアミノ基のカルボニル付加が選択的に起こって、ポリアミドスルフィドが生成することを見い出した。

これを要するに本論文は、マイケル型付加型式による重合、縮重合、ならびに重付加反応による高分子生成反応の選択性を反応成分、溶媒ならびに塩類間の相互作用との関連において明らかにしたものであって、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認める。