

Title	SYNTHESIS AND POLYMERIZATION OF DIAZABUTADIENE AND AZASTYRENE DERIVATIVES
Author(s)	橋爪, 章仁
Citation	大阪大学, 1997, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3128863
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	はしづめあきひと 橋爪章仁
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 12963 号
学位授与年月日	平成9年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科高分子学専攻
学位論文名	SYNTHESIS AND POLYMERIZATION OF DIAZABUTADIENE AND AZASTYRENE DERIVATIVES (ジアザブタジエンおよびアザスチレン誘導体の合成と重合)
論文審査委員	(主査) 教授 蒲池 幹治 (副査) 教授 中村 晃 教授 森島洋太郎 助教授 原田 明

論文内容の要旨

C=CおよびC=O二重結合の付加重合については多くの研究があるが、C=N二重結合の付加重合についてはほとんど研究がなく、よくわかっていない。申請者は、ジアザブタジエンとアザスチレンに着目し、C=N二重結合の重合反応性について検討した。

論文は2部からなり第1部において、2,3-ジアザ-1,3-ブタジエン誘導体(アジン化合物)の合成、反応性、そして、その重合反応について述べる。まず、アルキルアジン化合物の重合において観察された連鎖移動反応を防ぐためにトリフルオロアセトアルデヒドアジン(TFAcAz)を合成し、その化学反応性について検討した結果、TFAcAzは20-30°Cでトリエチルアミンと反応し、環状2量体が得られることを明らかにした。また、TFAcAzはプロトン性化合物とも反応し、1,2-付加体を形成することも分かった。さらに、TFAcAzの重合性について議論した。TFAcAzは-20°Cでトリエチルアミンによって重合し、1,2-ポリマーを与えることがわかった。アルキルアジン化合物が1,4-ポリマーを形成することを考えあわせると、この結果から、置換基によりポリマーの構造を大きく変化できることを明らかにした。また、エステル基を有する*n*-ブチルグリオキシレートアジン(BgAz)を始めて合成し、それがアニオン、カチオン重合開始剤によって容易にオリゴマーとなる上BgAzはアルコールと反応し、1,2-付加体を形成することを見出した。さらに、アセトアルデヒドアジン(AcAz)と無水マレイン酸(MAnh)との無触媒共重合についても検討し、まず、AcAzとMAnhとの1対1付加体が生成し、その付加体がおもにC=C二重結合をとおして重合していることを明白にした。

第2部において、アザスチレン(*N*-メチレンアニリン(MeAn))とその誘導体の合成、反応性、重合性について述べる。MeAnは、気相では安定であるが、常温常圧下、即座に環状3量化することが知られていた。MeAnの合成、安定性、反応性、そして重合性について検討し、THF溶液として単離できることを明らかにした。MeAnは-40°C以下ではTHF中安定で、酸がなければ、希薄溶液中、室温でも存在する。さらに、MeAnの重合性についても検討し、MeAnは濃厚溶液中であれば、ブチルリチウムや酸によって高収率で1,2-ポリマーが生成することを明らかにした。また、安定なアザスチレン誘導体である2,6-ジイソプロピル-*N*-メチレンアニリン(DiPMan)の重合性についても検討した。その結果、DiPManはラジカルやアニオン開始剤ではポリマーは得られなかったが、カチオン重合開始剤によって重合し、1,6-付加ポリマーが得られることも明らかにした。また、DiPManはMAnhと無触媒で交互共重合することもわかった。この共重合は、双性イオンを経由して進行していることを見出した。また、DiPManの

ラジカル重合性を時間分解ESRをもちいて調べ、DiPMA_nとジフェニルフォスフォニルラジカルとの反応の速度定数を $(1.2 \pm 0.2) \times 10^6 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$ と見積もった。この値は、ラジカル重合しないことが知られているビニルエーテルの値と同程度であることも明らかにした。

論文審査の結果の要旨

C=CおよびC=O二重結合の付加重合については多くの研究があるが、C=N二重結合の付加重合についてはほとんど研究がなく、よくわかっていない。橋爪君は、C=N二重結合の重合性の解明を目指して、ジアザブタジエンとアザスチレン誘導体を合成し、C=N二重結合の重合反応性について検討した。

2,3-ジアザ-1,3-ブタジエン誘導体(アジン化合物)としてトリフルオロアセトアルデヒドアジン(TFAcAz)を合成し、その化学反応性について検討した結果、TFAcAzは反応温度によって構造制御が可能であることを見出した。20-30°Cでトリエチルアミンと反応し、環状2量体を得られるが、TFAcAzは-20°Cでトリエチルアミンによって重合し、高分子量の新規ポリマーを与えることも明らかにした。

また、同君は、常温、常圧下では取り扱えなかったアザスチレン(*N*-メチレンアニリン(MeAn))の溶液貯蔵法を見出し、その化学反応性や重合性を検討し、MeAnに関する新たな現象を発見した。MeAnは-40°C以下ではTHF中安定で、酸がなければ、希薄溶液中、室温でも存在することがわかった。この研究で、環状3量体は熱分解の際に生じる少量の酸が原因であることも明らかにした。MeAnは濃厚溶液中であれば、ブチルリチウムや酸によって高収率で結晶性の1,2-ポリマーを生成した。一方、安定なアザスチレン誘導体である2,6-ジイソプロピル-*N*-メチレンアニリン(DiPMA_n)の重合性について検討した。カチオン重合開始剤によって重合し、1,6-付加ポリマーが得られることを発見し、MAn_hと無触媒で交互共重合することも見出し、その重合機構を明らかにした。

同君の研究は、C=N二重結合を使った高分子合成に新たな方向を示したものであり、理学博士として、十分な成果である。