The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	メチレンヒダントインとその関連物質の合成と重合
Author(s)	小佐井，興一
Citation	大阪大学，1965，博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/29024
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【27】

氏名・(本籍)	小佐井興一（こさい こう いち）
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 785 号
学位授与の日付	昭和40年9月21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	**メチレンヒダントインとその関連物質の合成と重合**
論文審査委員	(主査) 教授 村橋 俊介 (副査) 教授 谷 久也　教授 金子 武夫　教授 松島 祥夫 教授 湯川 泰秀

論文内容の要旨

本報は 5-メチレンヒダントイン（MH）とその関連物質の合成と重合，および得られたポリマーの性質を調べた一連の研究について報告するものである。

MHは新しいタイプのモノマーで，ピルビン酸と尿素から合成した。この時の反応条件により種々の生成物が得られ，その中の数種の化合物を中間体としてMHが得られることを詳細に調べた。MHはかさ高い置換基を有するにもかかわらず極めて重合し易い物質で，その重合性はモノマーにおける大きい共役によることを，Alfrey-Price のQ値の決定，またUVスペクトルによって確認した。ポリMHは高分子電解質として興味ある挙動を示した。これは3位のNHによるものであることを，3-フェニル-MH，およびMHから新しく誘導した3-メチル-MHのポリマーとの比較によって調べた。

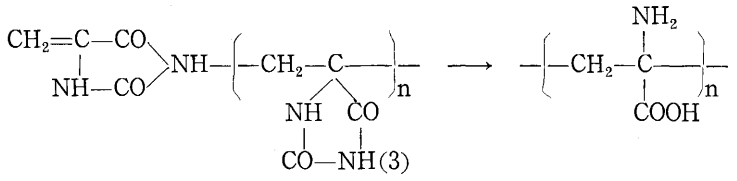
ポリ-α-アミノアクリル酸はポリアミノ酸の1種として興味あるポリマーで，その合成はすでに試みられているが成功していなかった。著者はポリMHの加水分解によってこれを合成した。また，ポリ-α-カルボベンゾキシアミドアクリル酸を合成し，その HBr による加水分解により同じポリマーが得られることを見出した。得られたポリマーの構造をIR スペクトルおよび DNP 化によって調べた。

MHの higher homologue として5-ビニルヒダントイン（VH）の合成を試みた。種々の方法について調べたが，最も可能性の高い方法として，アンスラセンとの付加物，アセトキシ化合物，およびスルフォニウム塩を中間体に選び，その分解反応を行なった。しかしいずれの場合にも得られた化合物はVHではなく，異性体の5-エチリデンヒダントイン（EH）であった。この異性化が極めて起こり易いことは，EHが全共役系をとることに基づくものである。このことをUVスペクトルから確かめ，また異性化が起こり得ないと考えられる物質，すなわちVHの5-メチル置換化合物の合成を同様の反応方法で行なった場合に，反応が起こり難いことからも確かめた。

MHに類似したモノマーであるイタコンイミド（ＩＩ）の合成を行なった。その合成方法は現在までに確立していなかった。著者は無水イタコン酸と尿素とからＩＩを得た。この物質の重合性はMHに比べてかなり小さいことを共重合によって確かめた。ＩＩはMH の 1-NHの代りに CH_2 があって，共役系が小さくなっているためであることをＵＶスペクトルから確認した。ポリＩＩも3-NHの解離に基づく高分子電解質としての性質を示した。

論 文 の 審 査 結 果 の 要 旨

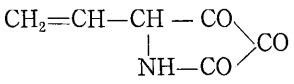
論文は第１篇ピルビン酸と尿素の反応 5-メチレンヒダントインの合成,第２篇5-メチレンヒダントインの重合，第３篇ポリ-α-アミノアクリル酸について,第４篇 5-エチリデンヒダントインの合成-5-ビニルヒダントインの合成の試み,第５篇イタコンイミドの合成からなっている。第１篇ではピルビン酸，尿素間の反応を詳細に検討し，新化合物 5-メチル-5-ヒドロキシヒダントインを合成しこれの蟻酸による脱水によって 5-メチレンヒダントイン(I)の合成にはじめて成功している。第２篇において



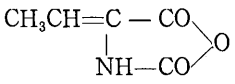
(Ⅰ)　　(Ⅱ)　　(Ⅲ)

はこれの重合性について研究しその高い重合性の理由として重合中間ラジカルが共鳴によって安定化されるためとし，その分子スペクトルの他のヒダントイン誘導体との比較，共重合（スチレンとの共重合を研究する）の共重合パラメーターQ(21)の大きさから証明している。 ポリ-5-メチレンヒダントイン(Ⅱ)は高分子電解質に属している。その理由を(3)位の＞NH基によることを他のヒダントイン誘導体の比較から明らかにしている。第３篇はポリ-α-アミノアクリル酸(Ⅲ)への誘導と，かくて出来たポリマーの性質に関して研究している。このポリマーはかつて別の方法でこれに到達しようとして種々試みられた報告があるが成功していなかった。

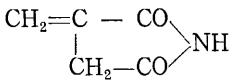
同君は(Ⅱ)をアルカリーにて鹸化することによって成功し，ポリマー構造の確認が行なわれ両性高分子電解質としての性質が研究されている。第４篇においては 5-ビニルヒダントイン(Ⅳ)の合成が試みられている。未知の興味ある化合物である，種々の合成法が検討されたが合成物はすべて5-エチ



(Ⅳ)



(Ⅴ)



(Ⅵ)

リデンヒダントイン(V)となり，メチレンヒダントイン共役系にはいる傾向が大きいことがわかり目的物は合成されていない。第5篇においてはメチレンヒダントイン近縁物質として新化合物イタコンイミドの合成が研究され合成に成功している。

以上同君の研究はメチレンヒダントインの合成重合および両性高分子の性質を明らかにするとともにヒダントインの性質を詳細にしたものであり高分子合成化学に寄与するところ大きく理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。