



Title	β -シアノプロピオナルデヒドからの新しい高分子化合物
Author(s)	小林, 一清
Citation	大阪大学, 1969, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/29771
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、 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 大阪大学の博士論文について

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

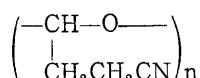
氏名・(本籍)	小	林	一	清
	こ	ばやし	かず	きよ
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	1686	号	
学位授与の日付	昭和	44	年	3月28日
学位授与の要件	工学研究科応用化学専攻			
	学位規則第5条第1項該当			
学位論文題目	β -シアノプロピオナルデヒドからの新しい高分子化合物			
論文審査委員	(主査)	教 授	三川 礼	
	(副査)	教 授	大河原六郎	教 授 田中 敏夫
		教 授	松田 住雄	教 授 戸倉仁一郎

論文内容の要旨

本研究は新しい石油化学製品である β -シアノプロピオナルデヒド ($\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$, CPA) から直接に高分子量ポリマーを合成し、得られたポリマーの特性および重合機構を明らかにすることを目的として行なったものである。

(1) CPA から 3 種類の互いに異なった新しい型のポリマーを合成した。

a イオン触媒を用いて -78°C で CPA を重合させて新しい型のポリアセタール樹脂である安定性に富んだ高分子量の結晶性ポリシアノエチルオキシメチレン



を得た。ポリマーの IR スペクトルから結晶性一および非晶性バンドを帰属し、強い赤外二色性が覗われることを見出した。配向ポリマーフィルムによる X 線回折実験から結晶性ポリシアノエチルオキシメチレンは 4.95\AA の纖維周期をもち三斜晶系に属することを明らかにし、アイソタクチック 4_1 らせん模型を提出した。

b CPA は 2 当量の AlEt_3 と 130°C で反応して、アルデヒド基およびニトリル基とアルミニウムとの 2 種類のブリッジ構造を通じて直鎖状に伸びたと思われる新しい配位型ポリマーを生成した。

c CPA を少量の AlEt_3 と 150°C で反応させると上述のポリマーとはまったく異なったポリマーが得られ、このものの構造を推定した。

(2) 結晶性ポリシアノエチルオキシメチレンの生成機構を明らかにし、ふつう脂肪族および塩素化アルデヒド類にはみられない特徴的な重合挙動を見出した。

a 有機アルミニウムチタン化合物を用いて CPA を重合させたときには、CPA のニトリル基と

チタンとの配位結合が重合の立体規制に寄与している。AlEt₃ に対して TiCl₃ のモル比を増大させ、かつ重合に先だって CPA と TiCl₃ を熟成させておいたときに立体規則性の最も高いポリシアノエチルオキシメチレンが得られた。

b CPA-AlEt₃ 付加物 (X, Y および Z) を調製し、それらを開始剤に用いて CPA の重合を行ない、その結果を配位アニオン機構によって説明した。CPA の極性なアルデヒド基とニトリル基とによって溶媒和された中で開始反応がおこっているものと推定した。

論文の審査結果の要旨

本論文は、現在味の素の合成中間体として既に工業的に生産されている β -シアノプロピオンアルデヒドを材料として、新らしい高分子化合物を合成することと、その重合反応の機構を解明することを目的としている。

得られた高分子化合物であるポリシアノエチルオキシメチレンは、既に工業的に相当広く使用されているポリオキシメチレンに置換基を導入した型の物質であって頗る興味ある高分子である。本論文においては、この高分子の物性に関する研究には立入っていないが、その構造については結晶性であることならびに結晶構造を提出している。かかる高分子の合成に成功したことは、今後物性面の研究の進展と共に増え工学的意味を増大するかもしれない。

重合はトリエチルアルミニウムなどを用いて行なわれ、配位アニオン機構によるアルデヒド基の重合で説明されているが、分子中に共存するニトリル基が立体規則性の向上に重要な役割を演じていることを推定している。したがって本研究は、一般にアルデヒドの重合機構に対しても重要な貢献をしている。

このように本論文は工業上ならびに学術上貢献するところが大きく、博士論文として価値あるものと認める。