

Title	アジン化合物の重合性に関する研究
Author(s)	蒲池, 幹治
Citation	大阪大学, 1969, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/29981
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、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【 29 】

氏名・(本籍)	かま 蒲	ち 池	みき 幹	はる 治
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	第	1863	号	
学位授与の日付	昭	和	44	年12月20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	アジン化合物の重合性に関する研究			
論文審査委員	(主査) 教授 村橋 俊介			
	(副査) 教授 広田 鋼蔵 教授 谷 久也			

論 文 内 容 の 要 旨

アジン化合物はジエン化合物のアゾメチン同族体としてきわめて興味ある化合物であるがその化学反応性に関する研究は少なく重合性に関する研究は全くない。特にその最も簡単な化合物であるホルマルダジン(別名アザブタジエン)に関しては1959年その合成法が発表されているが、未だその性質すら十分究明されていない。この原因としてホルマルダジンがきわめて重合性に富み、室温において安定に貯蔵することが不可能であるためと考えられる。

申請者はこのホルマダジンを室温以上において安定に貯蔵し得る方法を見出し、ホルマルダジンの結合性を究明した。その結果ホルマルダジンは電子を放出し易くまた受け入れ易いことが明らかとなった。このホルマルダジン特有の性質が自然重合性の原因と考えられる。ホルマルダジンの溶液貯蔵法が確立されたのでその化学反応性、重合性が研究された、化学反応としては Diels-Alder 反応および活性水素の付加反応を行った。アセチレンジカルボン酸ジメチルエステルとの反応で1:1付加物が合成された。またエチルメルカプタン、ジメチルゲルマンおよびジメチルシランとの付加反応により1:1付加物が合成された。何れも新物質である。ホルマルダジンの重合ではラジカル重合はしないがイオン重合触媒によりきわめて容易に重合することが明らかになった。得られたポリマーはジエン同様 1.2 付加と 1.4 付加構造単位よりなる。

また比較的研究の遅れている C=N 結合の付加重合という見地からその α, ω ジメチル誘導体であるアセタルダジンの重合も試みた。付加重合はラジカル重合触媒では起らなかったがアニオン重合触媒よりオリゴマーが生成した。その構造は 1.2 付加構造と 1.4 付加構造単位よりなり、その割合は重合溶媒により異った。このマイクロ構造に対する溶媒の影響に対し新たにモノマー溶媒相互作用の重要性を指摘した。

論文の審査結果の要旨

同君の論文は C=N 結合の重合性についてアジン化合物を用いて研究したもので、フタンジエンに対比してホルムアルダジン ($\text{CH}_2=\text{N}-\text{N}=\text{CH}_2$) の重合性、化学反応性が主な研究対照となっている。3篇からなり第1編ではホルムアルダジンの化学結合につき NMR, ESR, 質量分析, ポーラログラフィーを用い結合の性質共役性を明らかにし, 光分解, Diels Alder 反応, 重合性を調べ化学反応性を明らかにしている。Charge transfer complex の生成, ESR によるラジカルイオンの生成の確認と甚しく容易に自然重合する特異の性質との関連, 重合防止についての知見を得ている。

第2編においてはアセトアルダジンの重合についてその重合機構, 生成重合体のミクロン構造, 溶媒の変化による重合体の化学構造について詳細な研究を行い, その生成理由について合理的な解釈を下した。このアセトアルダジンの研究は一般アルタジン重合に通じる重要な知見を与えている。

第3編は n-butyrzine, その他の azine 類のアニオン, カチオン重合に関するもの, (アジン類はラジカル重合はしない) およびアセトアルダジンに対応する炭素同族体 hexadiene 2, 4 との重合性の比較研究も同時に行っている。

以上同君のアジン類の研究は広範であり C=N 結合の重合性に関して貴重な知見を加えたもので, その業績は理学博士の学位論文とし十分価値があるものと認めた。

なお, 同君はスチレンの重合動力等, トリオキサンの固体相の重合, アセトンの光重合の研究論文があり参考論文として添えている。