



| | |
|--------------|---|
| Title | N-ビニル化合物の重合性に関する研究 |
| Author(s) | 梅原, 明 |
| Citation | 大阪大学, 1970, 博士論文 |
| Version Type | |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/29985 |
| 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

| | | | |
|---------|---------------------|---------|----------|
| 氏名・(本籍) | うめ 梅 | はら 原 | あきら 明 |
| 学位の種類 | 理 | 学 | 博 士 |
| 学位記番号 | 第 | 1 9 0 7 | 号 |
| 学位授与の日付 | 昭 和 | 45 年 | 3 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 | N- ビニル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 谷 久也 助教授 野桜 俊一 | | |

論 文 内 容 の 要 旨

本研究はN-ビニル化合物をN-ビニルアミン、N-ビニルアミドおよびN-ビニル複素芳香環化合物の各群に大別し、各群のモノマーについて、アセチレンを用いたビニル化反応による合成を行ない、モノマーの物性および種々の重合開始剤、触媒での重合性の比較検討を行なうことによりN-ビニル化合物の一般的特性を明らかにすることを目的とした。

第1章N-ビニルアミンにおける第1報ではN-ビニルジシクロヘキシルアミンを段階的方法で合成し、その性質を検討した。このモノマーは光、熱に対して一般に不安定であり、また容易にカチオン重合し得ることを知った。第2および3報ではビニルアルキルアミンよりやや安定なN-ビニル芳香族アミンとして、N-ビニルジフェニルアミンの性質および重合性を近縁モノマーであるN-ビニルカルバゾールと比較検討した。N-ビニルジフェニルアミンはラジカル重合開始剤では重合しないが、カチオン、チーグラー系重合触媒または種々の電子受容体によって重合し、特にカチオン重合触媒による重合では結晶性、高軟化点の重合体を与える。このモノマーの電子受容性溶媒中における重合はカチオンの進行し、N-ビニルカルバゾールの場合よりも重合性は高い。また光の影響も大きく、一般の電子受容性溶媒中では紫外線照射により重合は促進されるが、DMSO 中では見かけ上カチオンの好収率で二量体を生成する。一方N-ビニルカルバゾールは同条件で見かけ上ラジカル的に環状2量体 1, 2-dicarbazylcyclobutane を好収率で生成する。またアセトン中では複雑な光化学反応がおこる。

第4および5報ではN-ビニルフェノチアジン、N-ビニルフェノキサジンについて検討した。これらモノマーはラジカル開始剤、またはカチオン、チーグラー系重合触媒および電子受容体により重合する。スチレンとの共重合におけるこれらモノマーの相対反応性はN-ビニルカルバゾールの場合とほぼ同様であるが、モノマーのスペクトルの検討、イオン化ポテンシャルおよび重

合挙動より、これらモノマーはN-ビニルカルバゾールよりもむしろN-ビニルジフェニルアミンとしての性格が強いことを見出した。

第2章 N-ビニルアミドの第1報として種々のN-ビニルアミドの重合性を検討した。脂肪族環状アミドN-ビニル化合物のラジカル重合性は、脂肪族または芳香族鎖状アミドのN-ビニル化合物の場合より大きい。MMA との共重合におけるモノマー相対反応性は、両群モノマー間において大して差は認められないことより、環状アミドモノマーよりのラジカルの高い反応性を予想した。また脂肪族N-ビニルアミドはカチオン重合触媒で低温では重合しないが、常温以上ではオリゴマーを与える。低温ではモノマーと触媒間にカルボニル配位型の錯体が形成されることを見出した。第2および4報においてはN-ビニルアセトアニリドおよびそのベンゼン核置換体のラジカル単独重合、MMA との共重合を行ない、その重合速度およびモノマー相対反応性がハメットの σ 値と $\rho = -0.29, -0.15$ の直線関係が成立することを見出した。置換基の、N-ビニルアセトアニリドのラジカル重合性におよぼす効果が小さいことは、窒素の電子的効果の伝達係数が小さいことも原因であろうと考えた。また第2および3報においてはアニリド類およびピロリドンのアルカリ金属を触媒とするアセチレンによるビニル化反応の検討を行なった。いずれのアミドともビニル化反応速度はアセチレン圧力、触媒濃度の1次に比例すること、またアルカリ金属の電気陰性度が大きくなれば増大することを見出した。置換アニリドおよび芳香族アミド類のビニル化反応において、アミドアニオンの求核性とビニル化反応速度は関連するものと考えられる。第5報においては芳香族スルホンアミドのアセチレンによるビニル化反応にはアルカリ金属 -Cd 塩の二元系触媒が有効であり、定量的にビニル化反応が進行することを見出しその反応機構を推論した。第6報においてはN-ビニルスルホンアミド類の重合性の検討を行なった。これらのモノマーはN-ビニルカルボン酸アミドと異なり、容易にカチオン重合するが、ラジカル開始剤ではモノマーのラジカルの異性化反応がおこることにより重合し得ない。

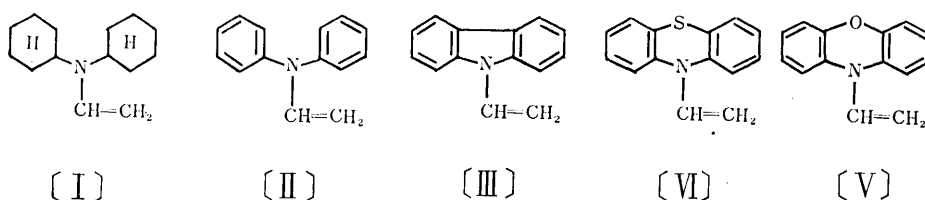
第3章 N-ビニル複素環モノマーにおける第1, 2および3報は、アルキル置換N-ビニルイミダゾール類のモノマー物性とラジカル重合性およびスチレン, MMA との共重合性を比較検討したものである。2-アルキルN-ビニルイミダゾールのメタノール溶媒中でのラジカル単独重合速度は早く、 $R_p \propto [M][I]^{1/2}$ となるが、N-ビニルイミダゾール(V1)においては単独重合速度は遅く、複雑なモノマー濃度依存性を示す。ラジカル共重合におけるモノマー相対反応性およびモノマーの物性にV1と他のN-ビニル2-アルキルイミダゾールでは差は認められないことより、V1の重合挙動の異常性はV1ラジカルの反応性低下にもとづくものとして説明した。またN-ビニル基の2.5位にメチル基が置換したイミダゾールでは重合性、モノマー相対反応性も低下する。第4報においては電荷をもつモノマーとしてN-ビニルイミダゾリウム塩(MVI-RX)類のラジカル重合に影響をおよぼす要因について検討した。モノマーのアルキル基R, アニオンX, 溶媒, およびイオン濃度などによりイミダゾリウム塩の重合速度は変化する。またメタノール中におけるモノマーの相対反応性もアニオンの種類により変化する。これらイオン性モノマーの重合においてはモノマー分子のイオン対, またはモノマー分子間またはモノマー溶媒間の相互作用の影響が大きいことを見出した。

総じて $C=C-X$ ($X=O, S, N$) 型の化合物においてビニルとXの共役の程度は $S > N > O$ の順序になっているものと考えられ、N-ビニル化合物においてその重合性または反応性は、分子内における窒素の共役のうち、二重結合との共役の占める割合によって決るものと考えられる。

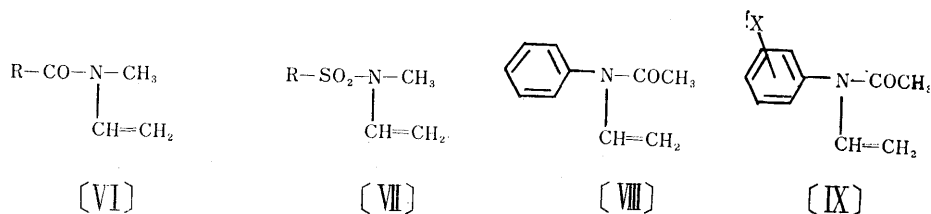
論文の審査結果の要旨

N-ビニル化合物の重合性に関しては限られた僅かのものについて研究がなされていただけで、広くN-ビニル化合物についての纏まった知見はなかった。梅原君はN-ビニル化合物をN-ビニルアミン類(第1章) N-ビニルアミド(第2章) N-ビニル複素芳香環化合物類(第3章)の各群に大別、各々につき多数を合成し、それ等の化学的性質を調べるとも重合性について詳細に検討しN-ビニル化合物一般の重合性を明らかにしたものである。

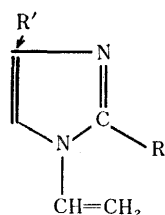
第1章 ビニルアミン類については熱、光に対して不安定なものが多く、うち安定なものとしてI-Vにつきラジカル、イオン、電子受容体重合が検討された。



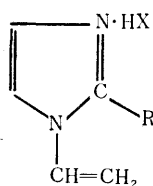
つづいて第2章ではN-ビニルアミド群としてV-VIII型の化合物が多数合成され各々について重合性が検討された。



また第3章では複素芳香環化合物としてインダゾール誘導体のN-ビニル化合物につき、そのもの自身、および塩の重合性が検討された。



X



XI

これ等の研究の結果 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{X}$ ($\text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{N}$) においてビニル基の二重結合との共役性は $\text{S} > \text{N} > \text{O}$ の順序であり、N-ビエル化合物の間では $-\dot{\text{N}}-\text{CH}=\text{CH}_2$ の共役のほかにNに隣接する構造単位から来る共役が大きく重合性は影響され、重合性はラジカルとカチオン、カチオン重合のみ、あるいはチーグラ型触媒による重合、電子受容体共存下の光重合など、これらのいずれがおこるかは化学構造のちがいによって説明が出来ることを明らかにした。

以上梅原君の論文は広範にN-ビニル化合物を合成し性質と重合性について一般的に明らかにしたもので理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。