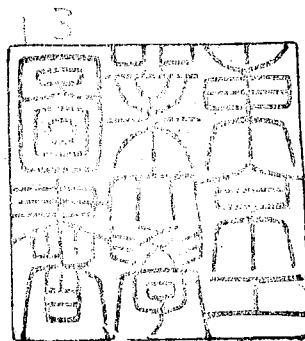


論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	2オキサドリン環をもつ高分子の合成と重合
Title(English)	
著者(和文)	遠藤剛
Author(English)	TAKESHI ENDO
出典(和文)	学位:工学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第278号, 授与年月日:1969年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:大河原信
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第278号, Conferred date:1969/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis



目次

第1篇 緒論 ----- 1

第2篇 2-オキサゾリドン環をもつ高分子、および2-オキサゾリドン誘導体の合成

第1章 緒言 ----- 8

第2章 2-オキサゾリドン環をもつポリエチレンイミンの合成 ----- 11

第3章 N-ヒドロキシメチル-2-オキサゾリドンの合成と反応 ----- 26

第4章 ポリ-N-グリシジル-2-オキサゾリドンの合成 ----- 36

第5章 ポリ-N-アクリル-2-オキサゾリドンとポリ-N-メタアクリル-2-オキサゾリドンの合成 ----- 49

第6章 N-アルキル-2-オキサゾリドンの合成と5-(3-フェニル-2-オキサゾリドニル)メチルアクリレートの合成と重合 ----- 72

第3篇 2-オキサゾリドン環をもつ高分子および2-オキサゾリドン誘導体の性質

第1章 緒言 ----- 82

第2章 2-オキサゾリドン環をもつ高分子に対する活性水素化合物の吸着とその吸着機構 ----- 84

第3章 2-オキサゾリドン環をもつ高分子に対するハロゲンアル

アルキル、ハロゲン類の吸着と吸着機構	-----114
第4章 2-オキサゾリドン誘導体存在下での重合	-----124
第5章 2-オキサゾリドン誘導体の開環反応	-----138
第4篇 結 論	-----147
引用文献	-----154
謝 辞	-----162

第1篇 緒 論

ポリエチレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、フェーラル樹脂などで普通に使われているポリマーと呼ばれるものはその高分子であることの特徴—物理的、機械的物性や安定性を利用して、成型品、繊維、接着剤、塗料などの原料として大きく発展してきたものである。このようにわたりの生活に密接に高分子化合物が貢献しているのは石油化学の発展をバックに新しい重合方法、新しい重合形式のほたほたの発展によって生まれた産物である。現時点では画期的な工業用ポリマーはほたほた揃った感があり、新しい重合方法、重合形式、重合性モノマーの開発が待たれるのである。最近ではこれらの安価な工業用ポリマーを物理的、化学的方法により改質していく研究が盛んになり、これと平行して反応性基をもつ、あるいは特殊な官能基をもつ高分子の合成や反応に関する研究が活発になって来た。特に安価な工業的ポリマーを有機原料と考え、これに物理的、化学的方法をほてこれ、高分子独特の特徴を追求することはいわゆる高分子反応という名のもとで学術的、応用的にますます活発になって来ている。

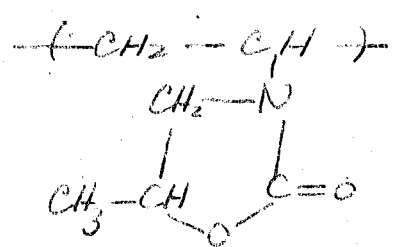
価格は多少高価でも、貴重な特性や実用価値をもった有用な高分子物質の開発は資源の少ないわが国では非常に適した研究テーマであり、一層力を入れて開発されるべき研究分野であると思ふのである。

例えば NCO , COCl , CHO , $\text{N} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix}$, N_2Cl , SH 基というような高度な、あるいは $-\text{CH}_2\text{CH}$, $\text{C}=\text{C}$, CH_2-CH_2 といった中程度の反応性基をもつモノマーやポリマーは各種官能基をポリマー中に導入するための中間体として、またそれ自体が架橋を目的として、反応性高分子として重要である。また金属イオンの交換、吸着能を中心として、さうに高分子触媒などへも広範な用途を開いたイオン交換樹脂、特殊イオンの選択吸着のほか、半導体、キレート架橋などには有用なキレート樹脂、その他、半導性高分子、感光性樹脂、高分子紫外線吸収剤、反応性塗料、接着剤、高分子帯電防止剤、高分子活性剤、高分子医薬など特殊な高分子の研究が最近著しく活発となり、その拡張の範囲は無限と思われる。安価な工業用ポリマーの改善と共にこのように特殊な性質をもつ高分子の開発には、有機、高分子化学的基礎のほか、物理、電気、金属分析、生物などあらゆる

る学問分野の緊密な協力が必要であり、今後境界領域を広く総合科学として大々の進歩していくに違いない。

この観点から著者は反応性(官能性)基をもつ高分子の一つとして吸着樹脂を取り上げた。吸着能をもつ高分子の代表例は無機物、金属付着で静電的に結合吸着するイオン交換樹脂があるが、有機化合物の吸着にポリ-N-セシルピロリドンが有用であることは経験的によく知られている。

1960年頃、アメリカの Dow Chemical 社はポリ-N-セシル-5-メチル-2-オキサゾリドンからアルコール、カルボニ酸、ハロゲン類など安定なコンプレックスをつくり、これらに吸着するという特許¹⁾を發表した。



オキサゾリドンは尿素とエチレンオキシドという安価な石油化学原料から容易に得られる点でもピロリドン系より有利に思われ、実用化が期待されたが、以後の発展を阻んだのはどうだろうか。著者は優れた吸着性と親水性を持ち、しかも原料的に恵まれたオキサゾリドンポリマーが学術的にも

応用的にも極めて興味ある新しい官能性高分子となることを考え、この研究に着手した。

2-オキサゾリドン環を主鎖に持つポリマーとしてジイソシアネートとジエポキシサイトの重付加反応を利用する合成法²⁾が知られているが、先述のように2-オキサゾリドン自身が尿素とエチレニオキシドから容易に合成できる化合物である点を考慮に、著者は2-オキサゾリドンを出発原料とし、これを高分子側鎖として導入させる方法を検討するに決めた。

2-オキサゾリドンと結合する主鎖としてはポリセーテル、ポリアミン、ポリエーテル骨格なども検討した。ポリセーテル型としては、N-セーテル-2-オキサゾリドンの重合体は既知であるが、これを追試再検討すると共に、N-アグエイル、N-メタアグエイル-2-オキサゾリドンも新たに合成し、その重合、共重合について研究した。また5-(3-フェニル-2-オキサゾリドン)メチルアクリレート³⁾の合成にも成功し、2-オキサゾリドンのN以外部分をポリセーテル主鎖に結合した形も得ることもできた。

ポリアミン主鎖のものとしてはポリエチレンジアミンに対するホルムアルデヒドと2-オキサゾリドンの作用、いわゆるマンニヒ型⁴⁾の

連結反応で容易に目的が達成せられたが、目的のモノマー構造の正確なものが N -(1-アジリノチル)-2-オキサゾリドンの開環重合で得られた。またこの研究途上で N -ヒドロキシメチル-2-オキサゾリドンを用い、ポリエチレンジイミンの代わらず、1ボラニクのような親核試薬の攻撃を受け易いポリマーに2-オキサゾリドンを導入する事も容易となった。

また N -グリシジル-2-オキサゾリドンが合成され、その開環重合により、ポリエーテル骨格の2-オキサゾリドンポリマーを容易に得る途も開かれた。このようにして2-オキサゾリドン構造を含む多くの新しいポリマーの合成に成功したが、これらすべて予期したようにフェール、安息香酸、臭化メチル、ハロゲン類なども吸着する性能を示した。特に活性水素をもつ化合物に対して吸着能力が大きい。例えば、核酸塩基やヌクレオシドもその水溶液から分離吸着する面白い応用性も開かれた。そしてその吸着機構の検討が水素結合が重要な役割を果たしていることを証明した。この事実が2-オキサゾリドン樹脂も、単なる吸着用あるいは分散、凝集、界面活性剤のような用途だけでなく、これを支台として“ポリマー上に分子を配列させる”ことの可能性

を示唆するものである。生体内でRNA(リボ核酸)の上にはヌクレオチドが規則正しく配列され、核酸の増殖が行われる事実、ポリスチレンスルホン酸の上にはビニルピリジンが静電的に吸着、配列されて重合が促進される事実、尿素などにはビニルモノマーが定接ぎされて重合した場合、立体的規則性が現われる事実など、いわゆる"組織化(organized)"の概念は最近の注目の的である。2-オキサゾリドンポリマーの上に活性水素化合物を水素結合で配列し、何らかの手段で重合や結合させることができれば新しい型の"組織化反応"が生れることになる。

2-オキサゾリドンポリマー上にビニルフェールやメタアクリル酸を水素結合させ、その重合を調べたところ、これまでのところでは明確な"組織化"の特徴は得られていないが、吸着したビニルモノマーの反応性に影響を与えることは確かである。

逆にポリアクリル酸やポリビニルアルコールなどの活性水素をもつポリマー上にビニル-オキサゾリドン類を水素結合で配列してから重合させることも出来る。

しかし"組織化"の達成には多くのきびしい条件が要求され、

今後の研究を待たねばならない重要かつ広大な領域であ
らう。

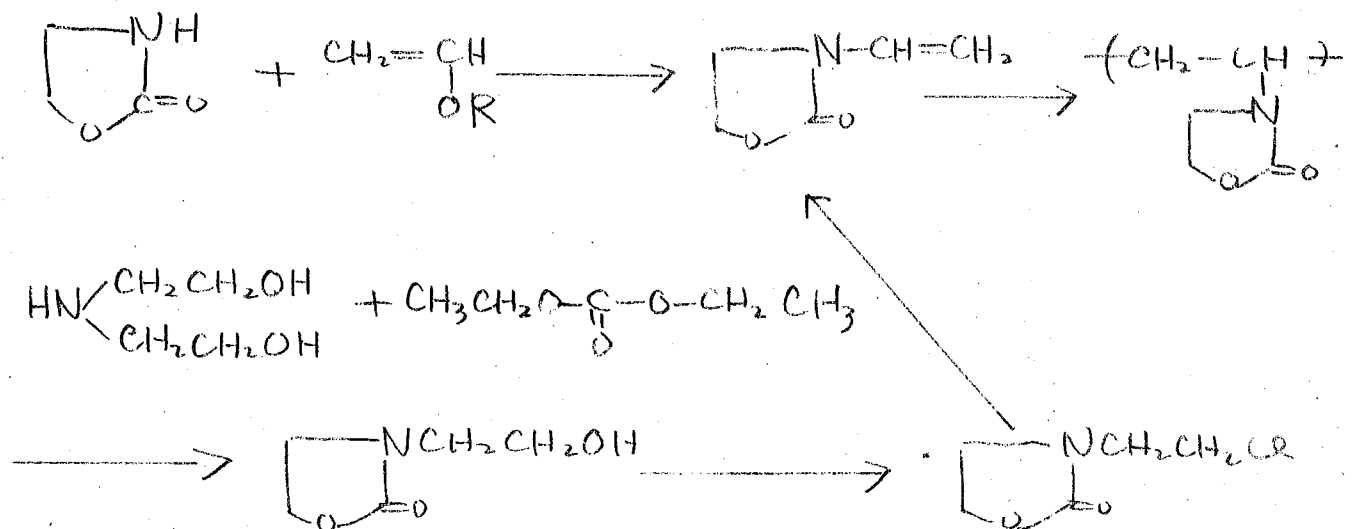
その他 2-オキサゾリドン環の無機塩とのコンプレックス生成、
脱炭酸開環重合、共重合、脱炭酸を伴わない分解反応
に伴い付随的にいくつかの新しい反応が見出された点も収穫で
あった。

数々の特徴を持ちながら合成上の難点(価格の高さ)か
ら実用化が阻まれているポリセニルセロリドンに拮抗し、原料
的により有利で、反応的により多様性に富む新しい水溶性
樹脂 - 2-オキサゾリドンポリマーの開発に本研究の貢献
があることは十分に信じ、かつ期待するものである。

第2篇 2-オキサゾリドン環をもつ高分子および 2-オキサゾリドン誘導体の合成

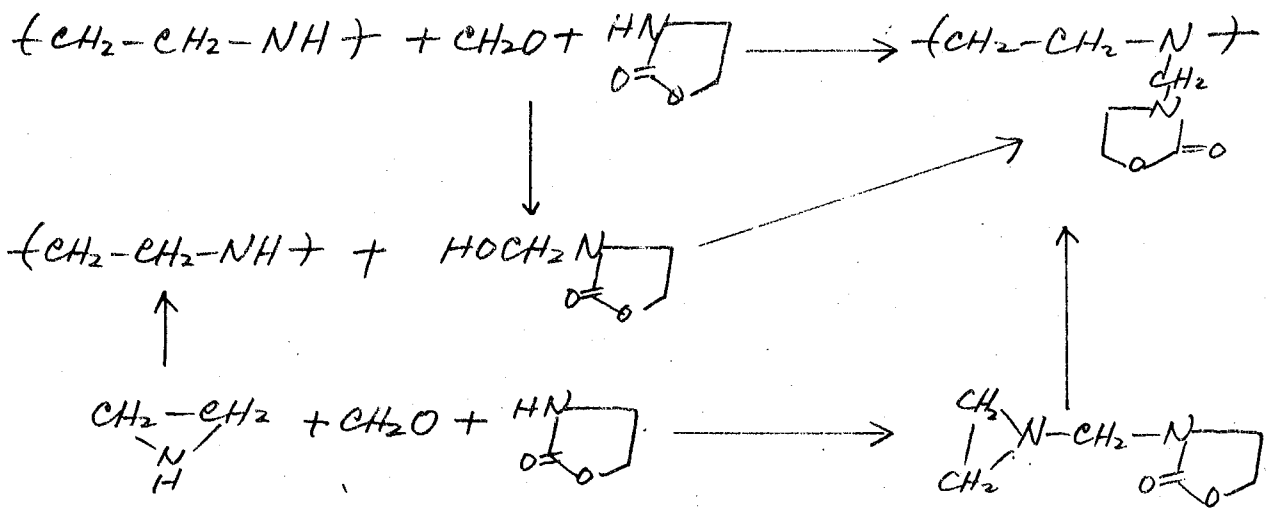
第1章 緒言

2-オキサゾリドン環を側鎖にもつ高分子の合成にはこれまで W. E. Waller³⁾ により行なわれた 2-オキサゾリドンとセニルエーテルの反応によって N-セニル-2-オキサゾリドンを合成し、これを重合させる方法、また T. K. Dreshchel⁴⁾ のジエタールアミンと炭酸ジエチルから N-セドロキシエチル-2-オキサゾリドンを合成し、これを塩素化し、ソーラールカリでセニル化してポリ 2-1-にある方法がある。



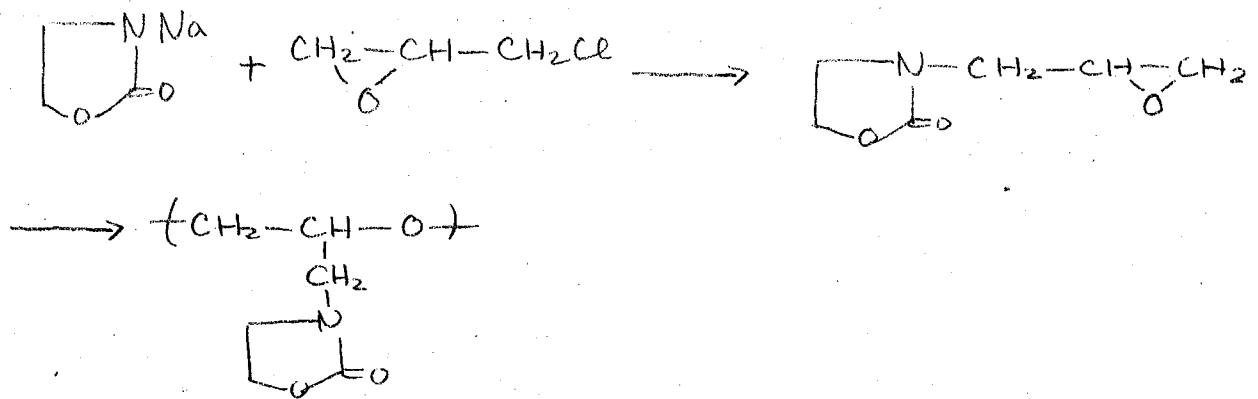
著者は2-オキサゾリドン環をもつ新しい型のポリマー、および関連する二、三の2-オキサゾリドン誘導体の合成を試みた。第2章では水溶性ポリマーであるポリエチレンカミンに2-オキ

オキサゾリドン環を結合させる方法を考案した。すなわちポリエチレンイミン、ホルムアルデヒド、2-オキサゾリドンの三者のマンニヒ型反応を行ない、主鎖をポリエチレンイミンとして側鎖に2-オキサゾリドン環をもつポリマーを合成した。

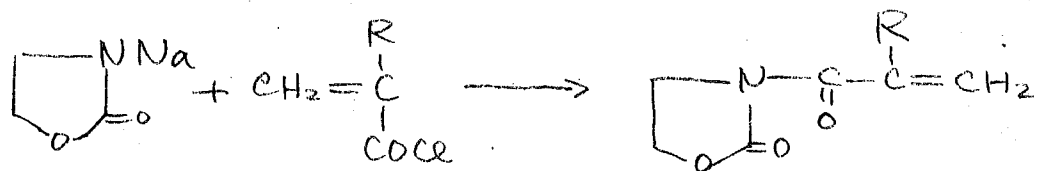


第3章では第2章で合成したN-ヒドロキシメチル-2-オキサゾリドンとフェール、安息香酸、フタルイミドとの反応を硫酸中で行ない、N-ヒドロキシメチル-2-オキサゾリドンが非常に強い求電子試薬であることを示し、またこれが高分子、ポリエチレンイミン、フェール樹脂との反応で高分子中に2-オキサゾリドン環を導入するよい試薬であることを示した。

第4章では主鎖をポリエーテルとして側鎖に2-オキサゾリドン環をもつ新しい型のポリマー、ポリ-N-グリシジル-2-オキサゾリドンを合成した。またこのモノマーと4塩化スズとの安定なコンプレックスを単離してその性質を検討した。



第5章では N-アクリル-2-オキサゾリドン、N-メタアクリル-2-オキサゾリドンの合成と重合について検討し、それぞれのモノマーの反応性について検討した。



R=H, N-アクリル-2-オキサゾリドン

R=CH₃, N-メタアクリル-2-オキサゾリドン

第6章では 2-オキサゾリドンは親水基と考えられるので表面活性剤の合成という観点から N-アルキル(長鎖)2-オキサゾリドンを合成した。また 2-オキサゾリドン環の C 部分で主鎖に結合したポリマーとして 5-(3-フェニル-2-オキサゾリドニル)メチルアクリレートの合成を検討した。

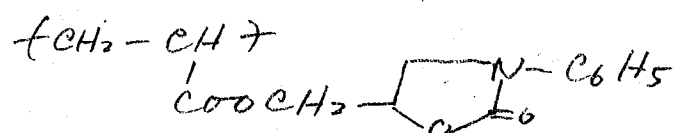


図2-1. N-エチルアミノメチル-2-オキサリドン(Ⅰ)の赤外スペクトル

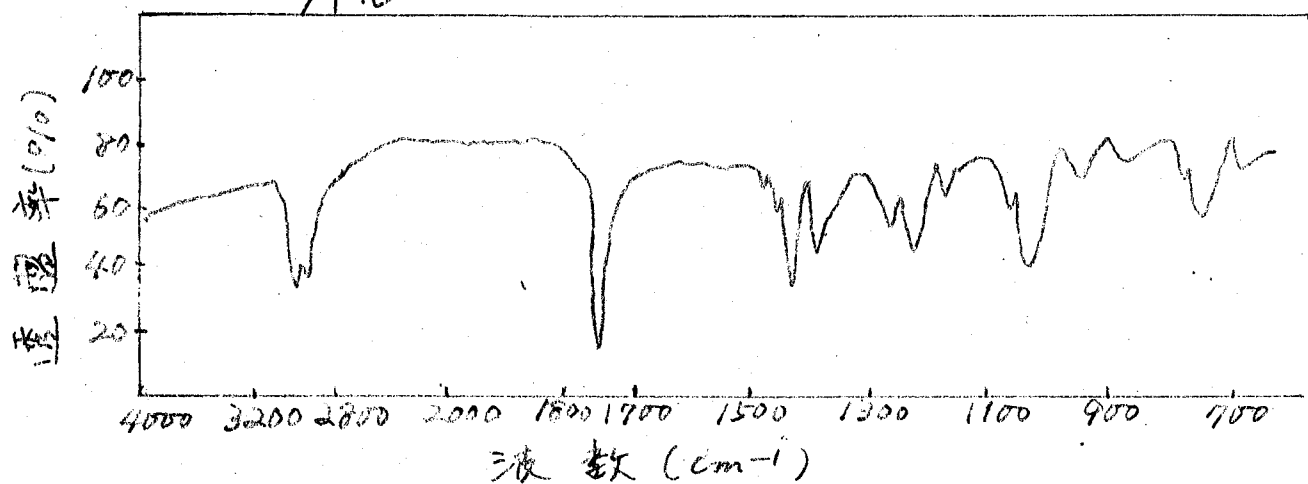


図2-2. ポリ2-Ⅰの赤外スペクトル (KBr錠剤)

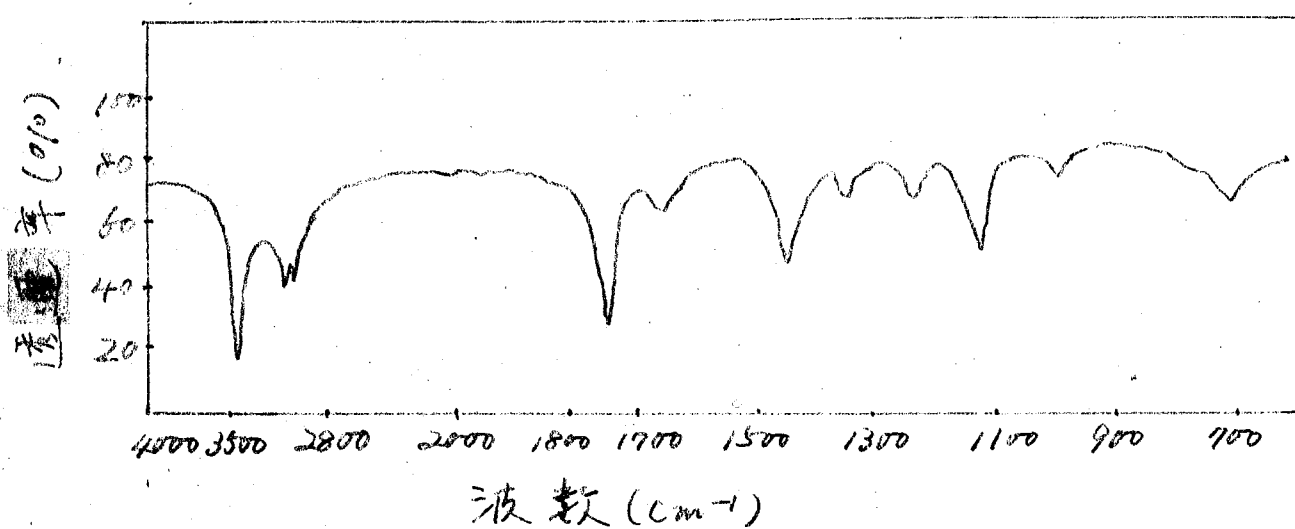


表2-1. 2-オキサゾリドンとポリエチレンジイミンの反応.

番号	PE ¹⁾ (モル)	Ox (モル)	F (モル)	溶媒 (ml)	時間 (hr)	収率 ²⁾ (%)	x = y ³⁾
1	0.047	0.05	0.05	H ₂ O 100	1.0	60	39:61
2	0.070	0.07	0.08	H ₂ O 150	4.5	45	37:63
3	0.047	0.05	0.05	H ₂ O 50 DMF 50	4.0	60	50:50
4	0.024	0.025	0.025	H ₂ O 30 dioxane 70	4.0	55	48:52
5	0.024	0.05	0.05	H ₂ O 50	4.0	52	39:61
6	0.047	0.05	0.05	H ₂ O 100	4.0	55	35:65
7	0.047	0.05	0.05	H ₂ O 100	4.0	70	59:41
8 ⁴⁾	0.047	0.05		H ₂ O 100	4.0	58	45:55

PE = ポリエチレンジイミン, Ox = 2-オキサゾリドン, F = ホルムアルデヒド

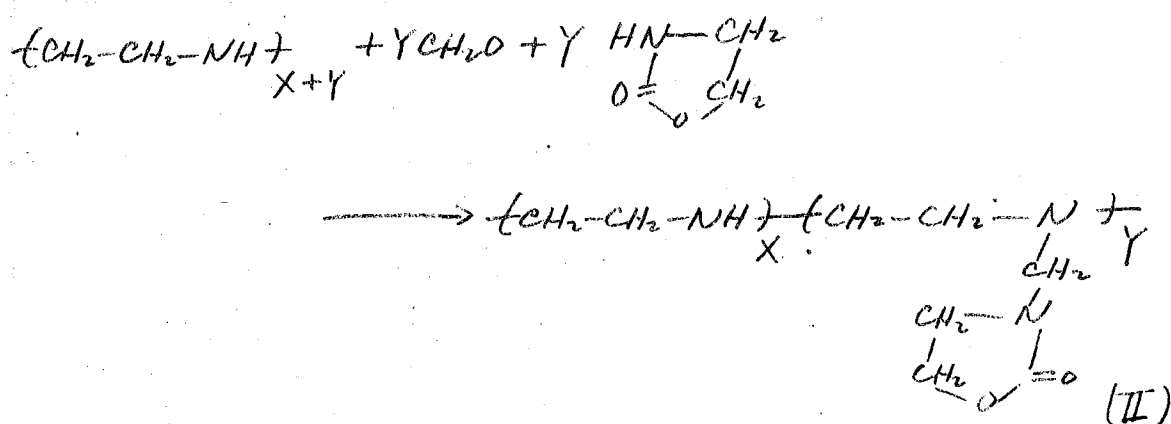
1) ポリエチレンジイミン, 番号1-5, 8, 分子量3060, 6, 1380, 17, 30000

2) -CH₂-CH₂-NH-単位が全て N-メチレン-2-オキサゾリドンで置換されたを仮定し、これを理論収量(収率100%)とする。

3) 元素分析による窒素含有量から計算。

4) Ox, Fの代わりに N-ヒドロキシメチル-2-オキサゾリドンを使用。

を用いて行なった。反応後ジオキサンで沈澱させ、精製したものの元素分析から(II)に示す x, y の値を計算した。反応の結果は表 2-1 に示した。



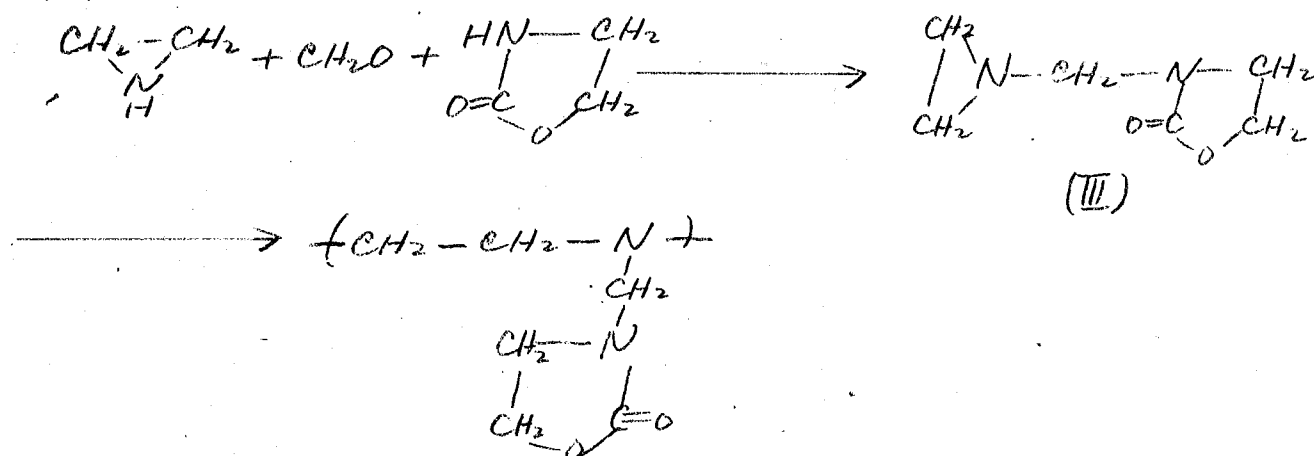
得られたポリマーは淡黄色で、水、 m -クレゾール、酢酸、ギ酸、希塩酸には溶解するか、アルコール、アセトン、ジオキサンのような一般の有機溶媒には不溶である。これらのポリマーはゆっくりと水に与けるか、少量の塩酸を加えるとすぐに溶解する。一度溶解すると、アルカリで中和してもポリマーは析出しない。これらのポリマーの IR (実験番号 4) を図 2-2 に示す。N-H の伸縮振動にはほとんど吸収が 3350 cm^{-1} に、2-オキサリリドン環のカルボニル基にはほとんど吸収が 1740 cm^{-1} に観察されることから、ポリエチレンジアミン中に 2-オキサリリドン環が導入されたのは確かである。表 2-1 でわかるように反応条件や分子量の相違で 2-オキサリリドンの含有量はそれほと変化しないことがわかる。

しかし、溶媒はジメチルホルムアミド(DMF)、ジオキサンなどのような有機溶媒が存在すると、またポリエチレンジイミンの分子量が大きくなると、置換率は減かある化傾向にある。

2.2 N-(1-アジリノメチル)-2-オキサゾリドンの合成と重合

2.1でポリエチレンジイミン、ホルムアルデヒド、2-オキサゾリドンの反応により、ポリエチレンジイミン中に2-オキサゾリドン環を導入できたが、ポリエチレンジイミンの代りにエチレンジイミンを用いて同様のマンニヒ型反応によりN-(1-アジリノメチル)-2-オキサゾリドン(Ⅲ)を合成した。反応はトリエチルアミンのような塩基触媒を用いて行なった。

反応。



(Ⅲ)は結晶化が困難で重合しやすく、蒸留中に重合するため収率は低い。空気中に放置しておくと次第に重合し、粘稠なポリマーを与える。また塩酸などの触媒で簡単に重合し、淡黄色のポリマーを定量的に与える。元来(Ⅲ)とポリマーのIRは

図2-3. N-(1-アジリ)メチル)-2-オキサゾリドン(Ⅲ)とその重合体の赤外スペクトル ——— Ⅲ - - - - 重合体

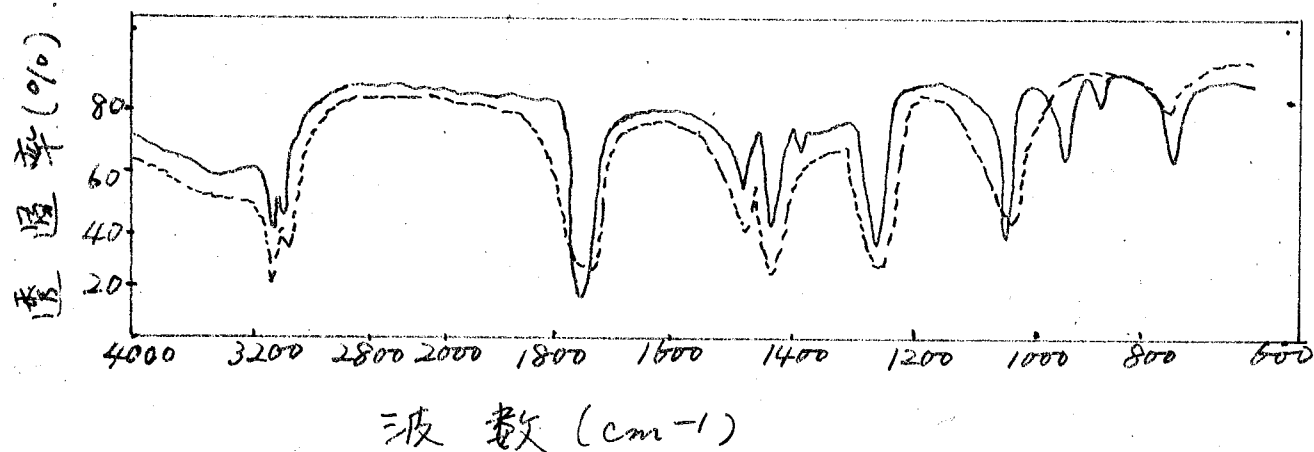


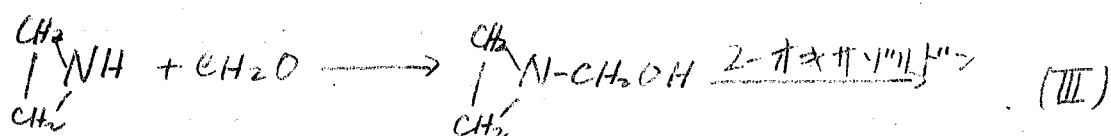
表2-2. N-(1-アジリ)メチル)-2-オキサゾリドン(Ⅲ)とその重合体の元素分析(%)

	C	H	N
計算値	50.69	7.09	19.171
(Ⅲ)	50.73	8.10	18.54
重合体	50.75	7.38	19.29

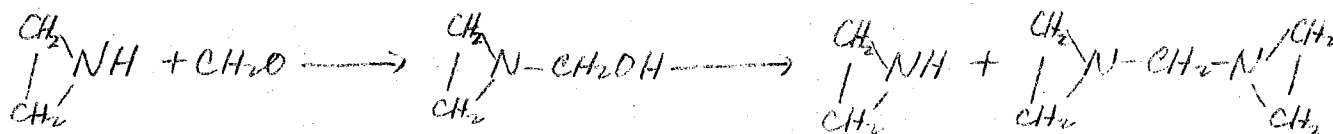
図2-3に示す。モノ-(Ⅲ)のIRは 1740 cm^{-1} = 2-オキサゾリドンのカルボニル基とアジリジン環にそれぞれ吸収が $865, 820\text{ cm}^{-1}$ にみられる。ポリマーのIRはアジリジン環の吸収が消失し、他の吸収はモノ-の吸収と変りない。元素分析は表2-2に示すようにモノ-(Ⅲ)とそのポリマーとも計算値に実験誤差内で一致する。

2.3 N-ヒドロキシメチル-2-オキサゾリドンの合成とポリエチレンジイミンとの反応

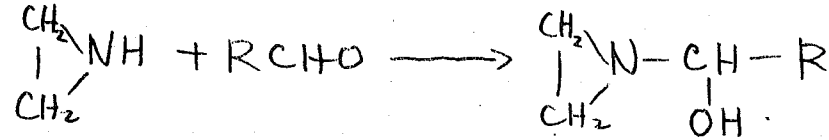
2.1, 2.2で述べてきた2-ニヒ型反応は次のいずれかの式で表わされ、どちらの順序で起るかは明らかでない。エチレンジイミンとホルムアルデヒドの反応はまた明らかでない。



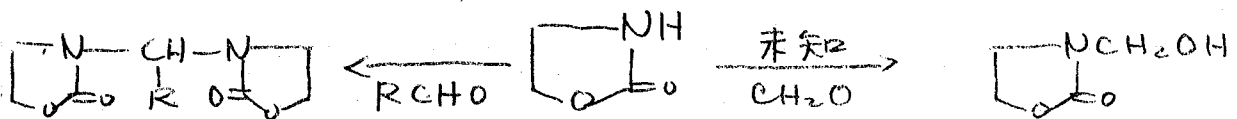
特許ではエチレンジイミンのメチロール体を生じ、これは単離できるが非常に不安定でナチレンゼスエチレンジイミンになることが報告されている⁶⁾。



一方 Baboun⁷⁾ や 小森ら⁸⁾ はホルムアルデヒド以外のアルデヒドでは好転率で相当するアルコールを生成する二を報告している。

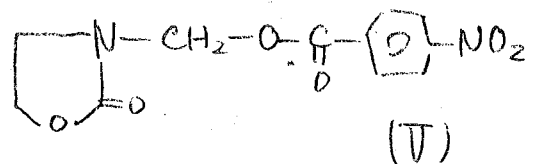
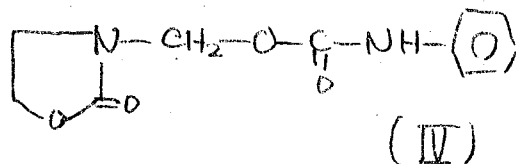


しかしホルムアルデヒドとの反応により、N-セドロキシメチル-エチレンジアミンの合成はすべて成功しなかった。一方ホルムアルデヒドと2-オキサゾリドンとの反応についてはスルホン酸⁹⁾あるいは硫酸水銀触媒¹⁰⁾などの作用で連結反応する報告があり、より高級アルデヒドも同様な反応を有する。しかしN-セドロキシメチル-2-オキサゾリドンの単離は知られていない。



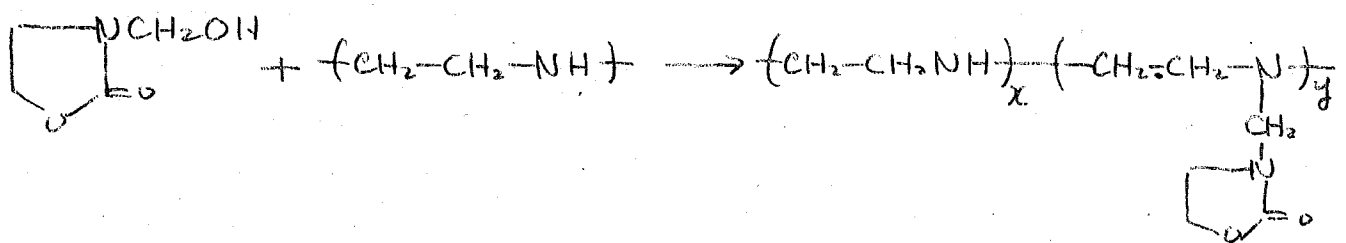
若者は触媒としてトリエチルアミンの誘導体塩基触媒を用いて、60°C、1日時間反応させることにより N-セドロキシメチル-2-オキサゾリドンを合成することに成功した。この化合物は吸湿性で高沸点を有するが、IR、元素分析で確認した。さらにフェニルウレタン(Ⅳ)、p-ニトロベンゾエート(Ⅴ)にて確認した。(Ⅳ)の IR は図 2-4 に示した。N-H (3350 cm⁻¹),

二つのカルボニル基にそれぞれ吸収(1760 cm^{-1} ウレタン $\text{C}=\text{O}$, 1713 cm^{-1} エステル $\text{C}=\text{O}$)が観察され、7エニル基にそれぞれ吸収($1600, 1500\text{ cm}^{-1}$)がみられ、元素分析も一致し、IVの構造は確実である。



IVのIRは図2-5に示した。ウレタン $\text{C}=\text{O}$, エステル $\text{C}=\text{O}$ の吸収がそれぞれ $1745, 1715\text{ cm}^{-1}$ に観察された。元素分析も計算値と一致し (V)の構造は確実である。

このフラインにて得られた N-ヒドロキシメチル-2-オキサゾリドンとポリエチレンジミンとの反応の例を表2-1に示した。



この方法により合成したポリマーはポリエチレンジミン、ホルムアルデヒド、2-オキサゾリドンの反応により得られたポリマーは水への溶解性において示されている。ポリエチレンジミン-ホルムアルデヒド-2-オキサゾリドン系の場合はホルムアルデヒドによりポリエチレンジミン分子間が一部架橋するため溶解性が悪くなったもの

図2-4. フェニル尿素(IV)の赤外スペクトル
(KBr錠剤)

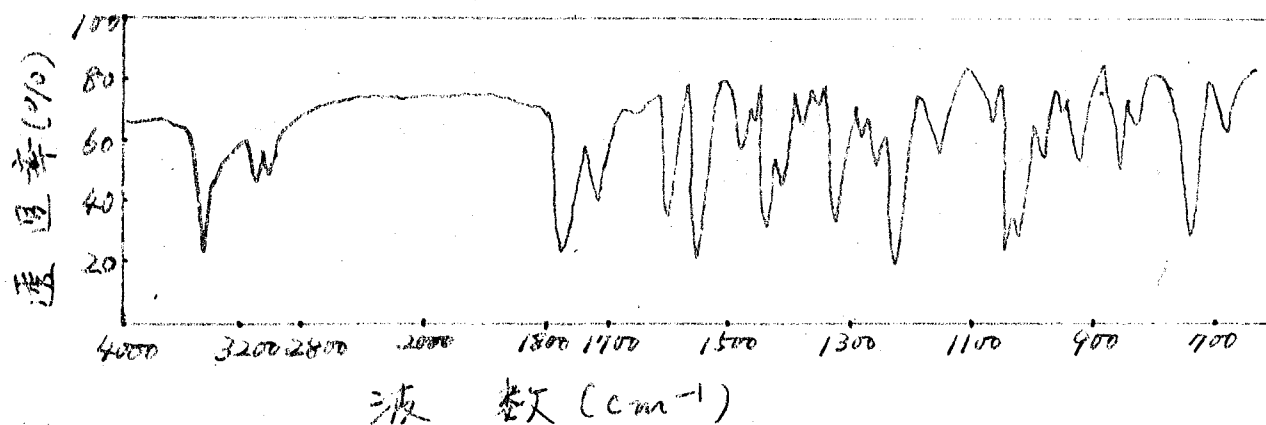
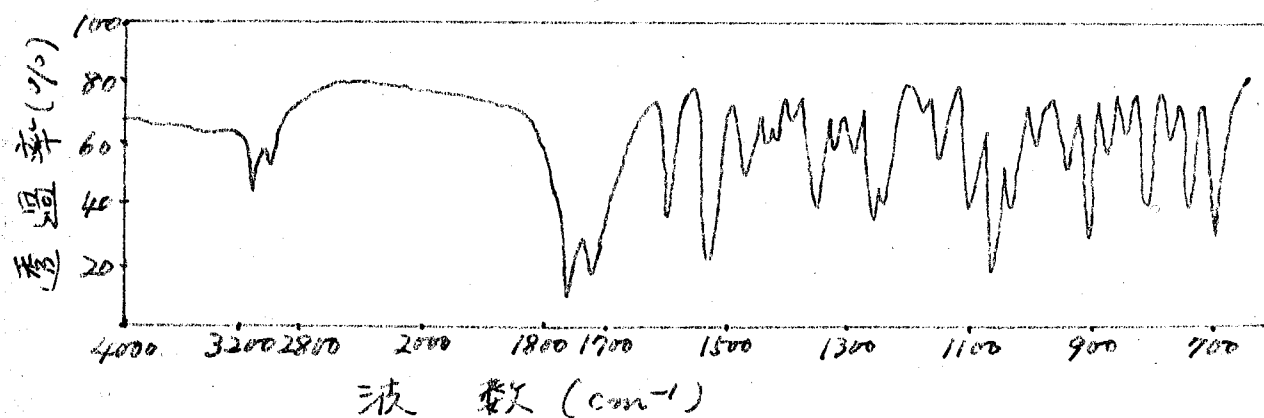


図2-5. p-ニトロベンゾエートの赤外スペクトル
(KBr錠剤)



と考慮される。N-ヒドロキシナチル-2-オキサリリドンを用いた場合はこのような架橋のおそれがないための結果と考慮される。

2-4 実験

2-4-1. 試薬

2-オキサリリドンハトリス-(2-ヒドロキシエチル)-イソシアレートは230-250°Cで熱分解して90%の収率で合成した。クロホルムで再結晶し融点87-89°Cのものを使用した。ポリエチレンジアミンは実験番号1-5, 8は大河原等⁽¹⁾の合成したものを使用し、実験番号6はBASF社のものを使用し、実験番号7はG. D. Jonesより提供して頂いたものを使用した。これはベンゼンと共沸して水を除いた。また分子量はJones⁽²⁾より提出された式 $\eta/c = 2.8 \cdot 10^{-4} M (c; \text{モル/l Ca; 1\% 水溶液})$ で算出した。

2-4-2. N-エチルアミノメチル-2-オキサリリドン(I)の合成

Iの合成はJohnsonの方法⁽⁵⁾の改良によって合成した。40mlの水にエチルアミン33.8g (0.26モル), 2-オキサリリドン21.8g (0.25モル) ホルムアルデヒド1.8g (0.26モル)を混合し、室温で4時間攪拌を続ける。反応後、水、未反応物を減圧で除き、残渣を蒸留した。

収量53.6g (94%) 沸美 140-142°C/0.45

元素分析(%)	計算値	C	H	N
		63.12	10.60	12.27
	実験値	63.10	10.80	12.18

2-4-3. N-(1-アジリルメチル)-2-オキサリリドン(Ⅲ)の合成と重合

40mlの水に8.7g(0.1モル)の2-オキサリリドンと3.0g(0.1モル)のホルムアルデヒドを含む二の溶液をカセーターでpHを11-12にしてこれをエレンイミン4.4g(0.094モル)を徐々に加える。4時間、攪拌を室温で続ける。反応後二の溶液をクロロホルムで抽出して、クロロホルムを除き、残渣を蒸留する。2.7g(収率20%)のⅢが得られた。

沸英 39-41°C/0.45

20° 1.4720

元素分析(%)	計算値	C	H	N
		50.69	7.09	19.71

実験値	50.73	8.10	18.54
-----	-------	------	-------

クロロホルム20mlに蒸留前のⅢ2.8gをとかし室温で溶解させて塩酸を一、二滴加えると重合が始まる。1日室温で放置後クロロホルムを除き、二の残渣を水にとかし、これを3-オキサンに投入するとポリマーが分離してくる。これを水洗し減圧で乾燥すると淡黄色のポリマー(粉末)2.2g(収率80%)が得られた。

元素分析(%)	計算値	C	H	N
		50.69	7.09	19.71

実験値	50.73	7.38	19.29
-----	-------	------	-------

このポリマーの還元粘度(η_{sp}/c)は0.187(C ; 0.507g/100ml, 30°C ギ酸中)であった。

2-4-4. *N*-ヒドロキシメチル-2-オキサリリドンの合成

40mlの水に4.35g (0.05モル)の2-オキサリリドンと1.5g (0.05モル)のホルムアルデヒドを含む溶液をトリエチルアミンでpH 12-13に1. 60°Cで1時間攪拌を続ける。反応後、溶液を減圧で降ろし残渣をクロロホルムで再結晶すると、5.5g (収率95%)の目的物を得た。融点 55-59°C

元素分析(%)	計算値	C	H	N
		41.02	6.03	10.50
	実験値	41.17	6.24	11.96

2-4-5. *N*-ヒドロキシメチル-2-オキサリリドンと *p*-エトロベンゾイルクロライドとの反応.

10mlのセリジンは0.53g (0.0043モル)の *N*-ヒドロキシメチル-2-オキサリリドンと0.82g (0.0044モル)の *p*-エトロベンゾイルクロライドを混合し2日間室温で放置する。反応液を少量の水に投入し、分離してくるものを数回エーテルで洗浄すると0.8g (収率70%)の *p*-エトロベンゾイートを得た。融点 125-127°C

元素分析(%)	計算値	C	H	N
		49.63	3.79	10.52
	実験値	50.03	3.92	10.20

2-4-6. *N*-ヒドロキシメチル-2-オキサリリドンとフェニルイソシアネートの反応

40mlのクロロホルムに5.90g(0.05モル)のN-ヒドロキシ^{メチル}-2-オキサリリ
 ドンと4.80g(0.04モル)のフェニルイソシアネートを混合し、これを2.5時間
 還流する。これをエーテルに投入すると生成物が分離してくる。これを
 クロロホルムにとかし、再びエーテルに投入して精製した。フェニルイソタン6.3g
 (53.5%)を得た。融点 131-132.5°C

元素分析(%)	計算値	C	H	N
		55.93	5.12	11.86
	実験値	55.74	5.15	11.90

2-4-7. N-ヒドロキシメチル-2-オキサリリドンとポリエチレンイミンと
 の反応。

ポリエチレンイミン、ホルムアルデヒド、2-オキサリリドンの反応は表2-1
 でおおむね所定時間、室温で反応させてジオキサランでポリマーを
 分離した。この場合はホルムアルデヒド、2-オキサリリドンの代わりに
 N-ヒドロキシメチル-2-オキサリリドンを用いただけで、ポリマーの
 分離はジオキサランで行った。

第3章 *N*-ヒドロキシメチル-2-オキサゾリドン^(I)の合成と反応

3.1 *N*-ヒドロキシメチル-2-オキサゾリドン^(I)の合成

N-ヒドロキシメチル-2-オキサゾリドン^(I)の合成は第2章で述べたが、第3章では触媒の種類によって合成の可否、収率を検討した。アミド類¹³⁾、鎖状ウレタン類¹⁴⁾の*N*-ヒドロキシメチル化はすでに報告されており、この反応性についても検討されている。¹⁵⁾しかし環状ウレタンの*N*-ヒドロキシメチル化は報告されていない。第2章でトリエチルアミンを触媒として用いると収率で^(I)が得られることを示したか、さらに触媒を変えて行なった結果を表3-1に示す。やはりトリエチルアミンが収率、実験操作の面でも最も有効であったが、イオン交換樹脂を用いると分離の面で簡単に実験操作の面では最も有効である。

3.2 *N*-ヒドロキシメチル-2-オキサゾリドン^(I)とフタルイミドとの反応

一般に*N*-ヒドロキシメチル化合物は酸の存在で強い求電子試薬として知られているが¹⁶⁾、ここには得^(I)も硫酸中、0°Cでフタルイミドと反応した。

表3-1. N-ヒドロキシメチル-2-オキサリリドン(E)の合成

番号	融媒	温度(°C)	時間(分)	pH	収率(%)
1	Et ₃ N	60	60	11-12	95
2	ヒトリジン	60	60	8.8	72
3	NaOH	60	60	12-13	54
4	イオン交換樹脂(塩基性) (Dianion SA#100)	60	120	.	78

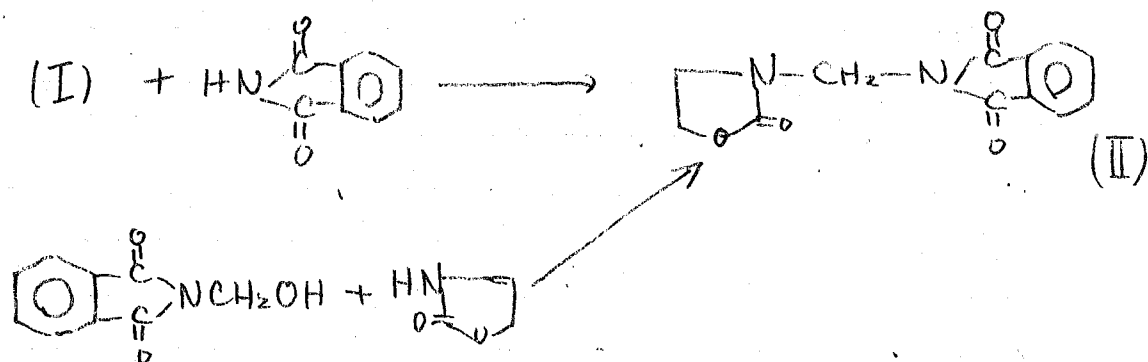
表3-2. N-ヒドロキシメチル-2-オキサリリドン(E)とフェニールの反応

化合物	置換基	融点(°C)	再結晶 溶媒	元素分析(%)		
				C	H	N
Ⅲa	p-OCH ₃	169-170	クロロホルム	計算値 59.18	5.87	6.28
				実験値 59.00	5.90	6.30
Ⅲb	m,p-dichloro	112-114	"	計算値 45.80	3.44	5.34
				実験値 45.72	3.50	5.32
Ⅲc	p-NO ₂	214-217	"	計算値 50.42	4.23	11.76
				実験値 50.40	4.25	11.00

収率(%); Ⅲa 85, Ⅲb 90.2, Ⅲc 77.3

反応条件; 硫酸中, 0°C, 15時間

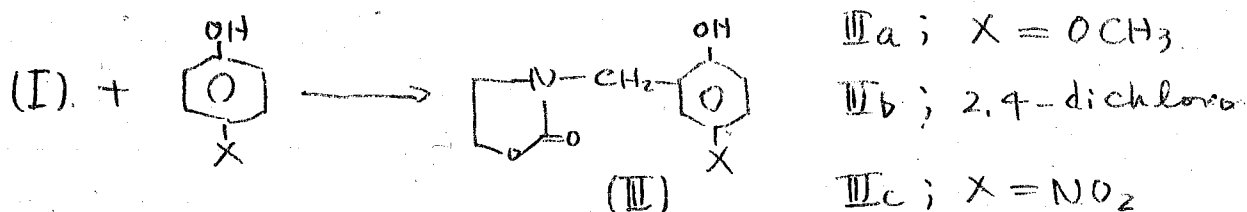
生成物(II)を47%の収率で得た。並に2-オキサゾリドンと
N-ヒドロキシメチル-フタルイミドの反応でも同一の生成物を
85%の収率で得た。



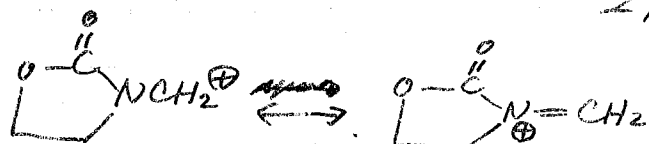
(II)の確認は赤外吸収スペクトル(IR)と元素分析で行なった。
元素分析は計算値に一致し、IRでは三つのカルボニル基の
吸収(1745 cm^{-1} エタノール $\text{C}=\text{O}$, 1705, 1770 cm^{-1} イミド $\text{C}=\text{O}$)が観
察された。

3.3 N-ヒドロキシメチル-2-オキサゾリドン(I)とフェール類との 反応

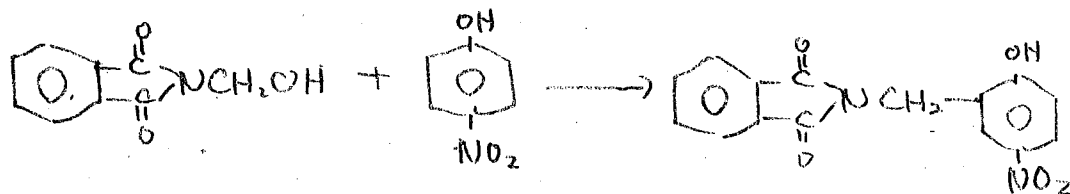
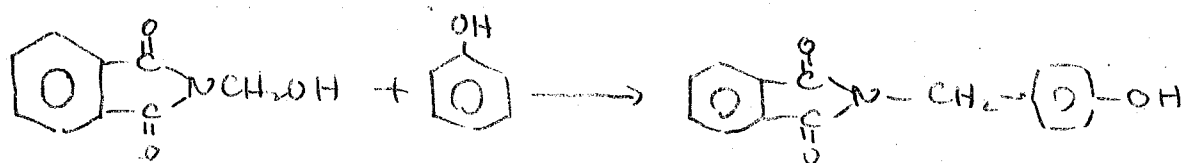
(I)とフェール類の反応を硫酸中で 0°C で行なった。その結果
は表3-2に示した。親核性の低いp-ニトロフェールと(I)の反応で
は良好収率で(IIIc)を得るにもかかわらず(I)は硫酸中で非
常に強い求電子試薬として働かなくてはならなかった。



酸によって生成するカチオン



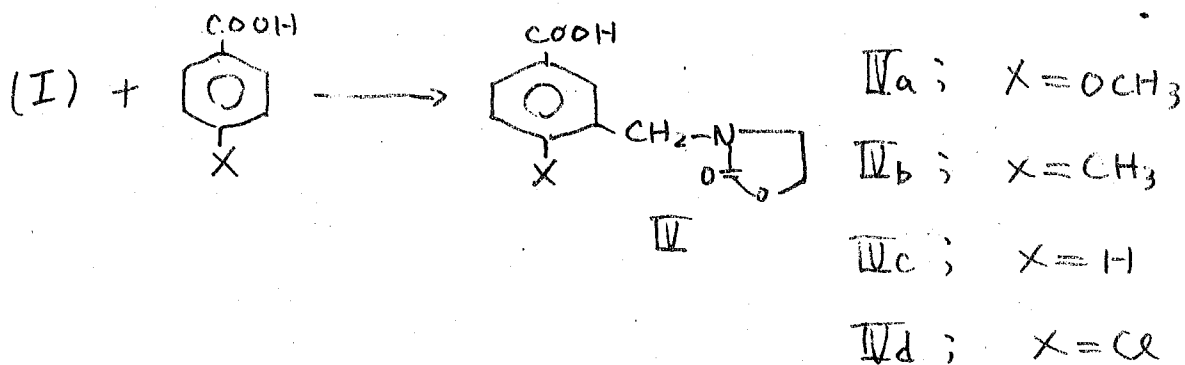
はフェニル核の最も電子密度が大いところを攻撃するほかである。事実 *N*-ヒドロキシナチル-フタルイミドとフェニール、*p*-ニトロフェニールの反応で生成物の置換位置はそれぞれパラ、オルトであることが報告されている。^{17), 18)}



3.4 *N*-ヒドロキシナチル-2-オキサゾリドニ(I)と置換安息香酸との反応。

(I)と置換安息香酸の反応を室温で硫酸中で行なった。

その結果は表3-3に示した。



置換位置を決定するため(I)と安息香酸の生成物 IV_cを

表3-3. N-ヒドロキシメチル-2-オキサリリドン(E)と置換安息香酸の反応

化合物	置換基	時間 (H)	融点 (°C)	収率 (%)	再結晶 溶媒	元素分析(%)		
						C	H	N
IVa	OCH ₃	2	220-221	40	クロロホルム	計値 57.37 実験値 57.30	5.22 5.30	5.58 5.60
IVb	CH ₃	3	176-178	52	"	計値 61.27 実験値 61.30	5.57 5.61	5.96 5.90
IVc	H	5	166-167	55	クロロホルム -エーテル	計値 59.72 実験値 59.63	5.01 5.11	6.33 6.41
IVd	Cl	9	196-197	51	クロロホルム	計値 51.66 実験値 51.57	3.91 4.00	5.48 5.50

反応条件; 硫酸中, 室温.

を硝酸で酸化するとイソフタル酸が得られたことから COOH のメタ(3)位が置換されることがわかった。また *N*-ヒドロキシメチルベンゾアミドと安息香酸⁽¹⁹⁾, *p*-トルイル酸⁽²⁰⁾ の反応で置換位置はメタであったことから、*p*-メトキシ、*p*-メチル、*p*-クロ安息香酸の場合も同様に COOH のメタ(3)位が置換されるものと考えられる。

3.5 *N*-ヒドロキシメチル-2-オキサゾリドン(I)とポリエチレンイミン、フェール樹脂との反応

前章で合成した(I)とポリエチレンイミンの反応により、2-オキサゾリドン環をもつポリエチレンイミンを合成した。その結果は表3-4に示した。結果は前章で述べたものとほとんど差がなしか、生成したポリマーの溶解性がすぐれている。

次にフェール構造をもつポリマーとしてフェール樹脂(167)を選び、硫酸中、 0°C で(I)と反応させると2-オキサゾリドン環をもつフェール樹脂が得られた。フェール樹脂と(I)の検量比から IR 法により 2-オキサゾリドン環の含有量が決定された。このようにフェール樹脂、ポリスチレンなどに2-オキサゾリドン環を導入するための試薬として(I)

表 3-4. ポリエチレンイミン(PE)と N-ヒドロキシメチル-2-オキサゾリドン(I)の反応

番号	PE ¹⁾ (モル)	I (モル)	溶媒 (ml)	時間 (hr)	収率 ²⁾ (%)	3) X:Y
1	0.047	0.05	H ₂ O 100	1	53	43:57
2	"	"	"	4	58	45:55
3	"	"	H ₂ O 50 DMF 50	4	60	48:52
4	"	"	H ₂ O 50 メタノール 50	4	58	47:53
5	0.024	"	H ₂ O 100	4	55	40:60

1) 分子量: 3060

2) $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-$ の全てが N-メチル-2-オキサゾリドン環で置換され、収率は、これを理論量(収率100)とする。

3) 元素分析より求めた窒素含有量から計算

反応温度: 室温

表3-5. フェニル樹脂とN-ヒドロキシメチル-2-オキサリリドン(I)との反応¹⁾

番号	フェニル樹脂 (g)	(I) (g)	時間 (hr.)	収率 (g)	2-オキサリリドン環 の含有量(重量%)
1	2.0	2.5	4	1.8	4.5
2	"	3.0	5	1.9	5.0
3	"	4.0	5	1.0	5.1

1) 反応条件: 温度, 0°C, 溶媒, 硫酸

はされている。親油性の高分子に簡単な操作で、2-オキサリ
リドン環を導入することにより、接着性、親水性、帯電防止性、
染色性などの性質が改善されることから充分期待できるわけ
である。

3.6. 実験

3.6.1. *N*-ヒドロキシメチル-2-オキサリリドン(I)の合成. および(I)とポリエチレンジイミンの実験は前章で述べた.

3.6.2 *N*-ヒドロキシメチル-2-オキサリリドン(I)とフェール類の反応
フェールを硫酸にとかし、この溶液を0℃に保ちながら、フェールの1.2倍モルの(I)を加える。0℃に保ったまま、15時間攪拌する。反応後多量の氷に反応混合物を投入すると、目的の生成物が分離してくる。これをクロロホルムで再結晶する。

3.6.3 *N*-ヒドロキシメチル-2-オキサリリドン(I)と安息香酸との反応。
室温で安息香酸を硫酸にとかす。これに安息香酸の1.2倍モルの(I)を加えてとかし、所定時間放置する。反応後多量の氷に反応混合液を投入すると目的の生成物を得た。所定の溶媒で再結晶する。
(I)とフタルイミド、フェール樹脂との反応も3.6.2の方法と同様な方法で行なった。

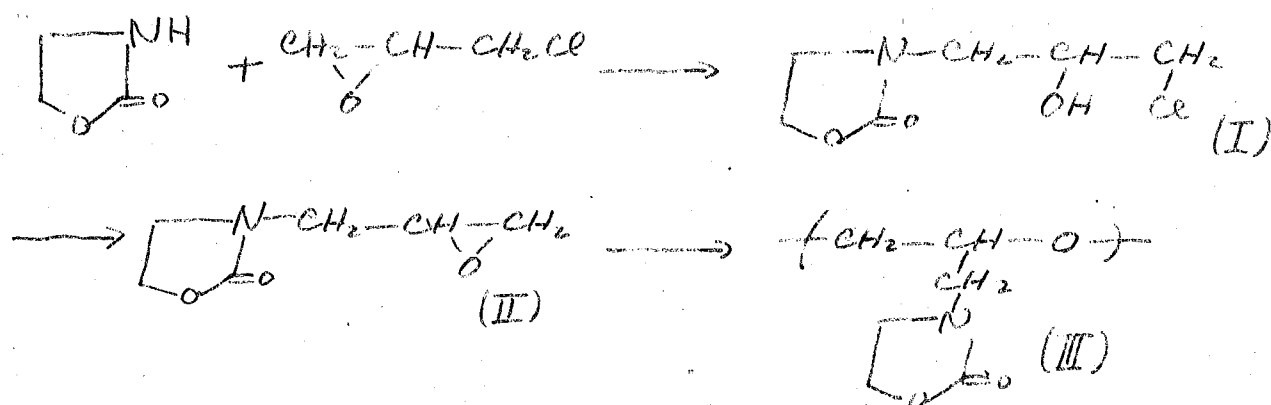
3.6.4. IVcの酸化

40%硝酸溶液にIVcを入れ100℃で7時間加熱した後この溶液に多量の氷に入れて1,1-フタル酸を分離した。

第4章 ポリ-N-グリシジル-2-オキサゾリドンの合成

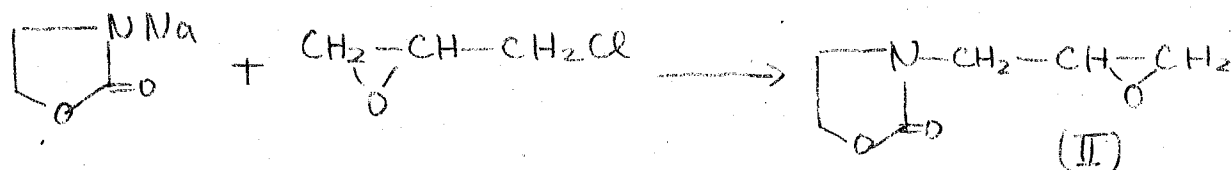
4.1 N-グリシジル-2-オキサゾリドン(II)の合成

フェール、アミン、アルコールなどの一般の活性水素化合物とエピクロルヒドリンの反応は、融媒として²¹⁾酸²¹⁾あるいは塩基²²⁾を用いて行なわれ、すでに多くの報告がある。著者はトリエチルアミン、トリメチルベンジルアミン、モニウムクロライド、 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ を融媒として2-オキサゾリドンとエピクロルヒドリンの反応を行ない、まずクロルヒドリン(I)を合成し、さらに(I)をアルカリ処理して目的のN-グリシジル-2-オキサゾリドン(II)を合成しようと試みたが、いずれの場合も目的物は得られなかった。



一方、2-オキサゾリドンとナトリウムデスパーゾンによりN-ナトリウム-2-オキサゾリドンを得、これとエピクロルヒドリンを60℃で反応させることにより(II)を合成できることも見いだした。(II)の収率は40%前後であるが、これは蒸留中に重合するため

ある。



その重合体は赤外吸収スペクトル(IR)の結果から、エポキシ環のみが開環重合したポリ-N-グリシジル-2-オキサリドン(II)であるので(II)の収率は重合したものを入れると90%以上になる。(II)は沸点107-108°C/0.1の粘稠な液体でその構造は元素分析とIRにより確認した。元素分析はよく計算値と一致し、赤外吸収スペクトル(IR)は図4-1にみられるように環状ウレタンのカルボニル基が1745cm⁻¹、エポキシ環にもとづく吸収が910, 850cm⁻¹に観察される。

4.2 N-グリシジル-2-オキサリドン(II)の重合

単純なエポキシ化合物の開環反応²³⁾、開環重合²⁴⁾に関する研究は数多く報告されているが、エポキシ基以外に-N-CO-の極性基を含有する(II)の場合には反応は複雑になるおそれがある。

(II)をBF₃·OEt₂, AlCl₃のようなカチオン触媒を用いて付加重合させると、白色の粉末状のポリマー(III)を得た。しかし低温では後述のように(II)はルイス酸と安定なコンプレックス

図4-1. N-グリシジル-2-オキサリリドン(II)の
赤外吸収スペクトル(液体フィルム)

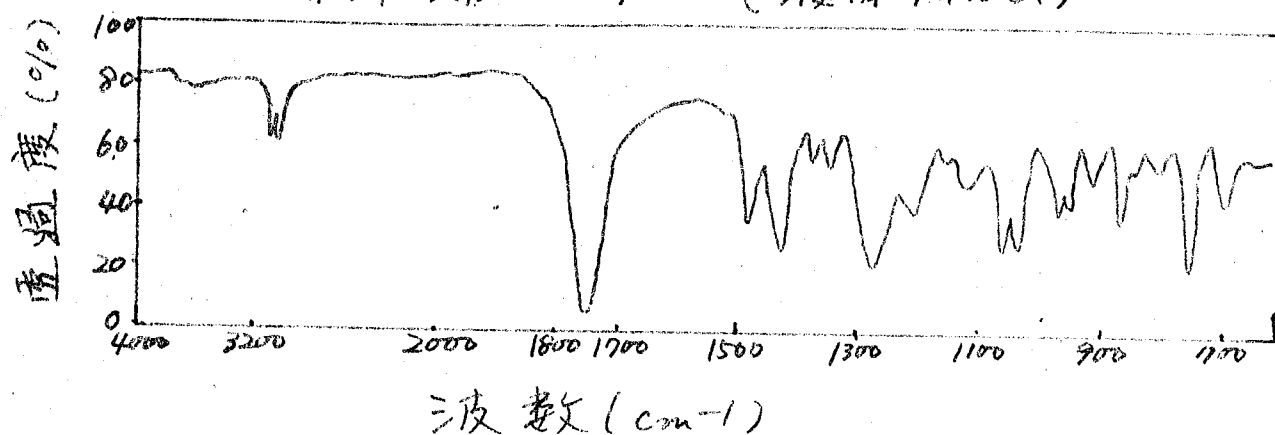


表4-1. N-グリシジル-2-オキサリリドン(II)の重合

番号	触媒 ¹⁾	時間 (hr)	収率 (%)	[η] ²⁾
1	BF ₃ OEt ₂	14	9	0.44
2	"	46	33	0.50
3	AlCl ₃	39	13	0.46
4	Et ₃ N	46	0	
5	CH ₃ ONa	46	0	

重合温度; 80°C

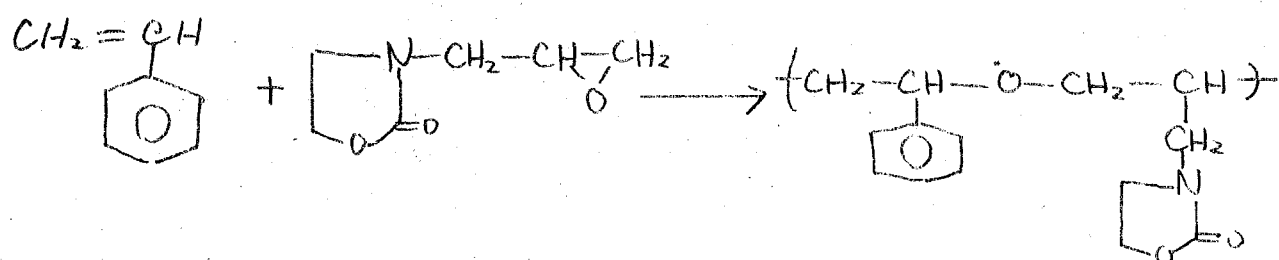
1) モノマーに対して2モル%

2) 30°C, DMF中で測定

をつくるため重合は進行しない。さらにトリエチルアミン、アルコールのちうなアニオン触媒では重合しない。これらの結果は表4-1に示した。BF₃OEt₂触媒で重合して得られたポリマー(Ⅳ)のIRは図4-2に示した。910, 850 cm⁻¹のエポキシ環の吸収が消失し、1745 cm⁻¹に環状ウレタンのカルボニル基、1070 cm⁻¹にエーテルの吸収がみられる。また元素分析は計算値とよく一致することから、エポキシ環のすべてが開環重合したものと判定できる。このポリマーはDMF, ジメチルスルホキシド(DMSO), 希酸にはとけるが、アルコールやケトン、炭化水素のちうな溶媒にはとけない。先述の蒸留中にできた低分子量のポリマーもIRはほぼ同じであるが、アルコール、水に溶解する素で果っている。

4.3 N-グリシジル-2-オキサゾリドン(Ⅰ)とスチレンの共重合

2-オキサゾリドン環の含有量の違う共重合体を合成する目的でスチレンとの共重合をBF₃OEt₂を触媒として70℃でジオキサン中で行なった。一般にの環状エーテルとセニル化合物のカチオン触媒による共重合はすでに報告があり^{25,26}, おそらく次式のちうな構造のポリマーを与えるものと考えられる。



結果は表4-2に示されておりで数%から数10%にわたり、(II)を含有する共重合体が得られた。得られたポリマーはすべて白色の粉末で共重合体の組成は窒素含有量から決定した。共重合体のIRを実験番号4について示せば図4-3に示されておりである。2-オキサゾリドンのカルボニル基が 1745 cm^{-1} , エーテル結合が 1070 , フェニル核の吸収が $1600, 1490\text{ cm}^{-1}$ にみられることから共重合しているのは確実である。

4.4, 2-オキサゾリドン誘導体-SnCl₄コンプレックス生成

SnCl₄が種々の電子供与性の物質とコンプレックスを形成することはよく知られ、例えばニトリル類とのコンプレックス、SnCl₄·(RCN)₂は安定に単離され、フェニルのコンプレックスを用いてニトリル類とエポキシ化合物と共重合した例²⁾も知られている。しかし2-オキサゾリドンとのコンプレックスについては全く未知である。

2-オキサゾリドンのクロロホルム、あるいは塩化ナフレン溶液にSnCl₄を滴下すると白色沈澱が単離してくる。この沈澱は

図4-2. ポリ-N-グリシジル-2-オキサリリドン(Ⅲ)の
赤外スペクトル (KBr錠剤). 実験番号1 (表4-1の)

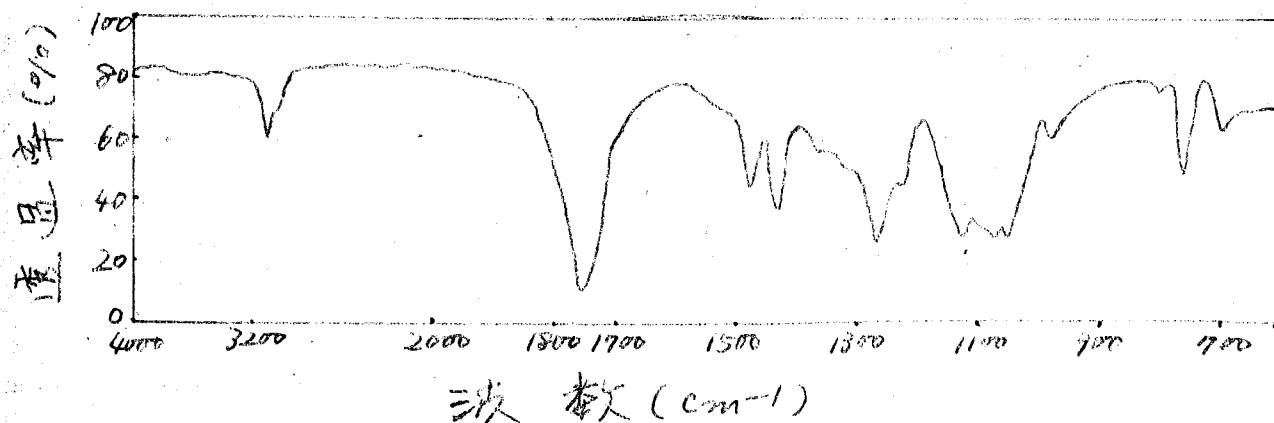


図4-3. N-グリシジル-2-オキサリリドン(Ⅱ)とスチレン
の共重合体の赤外スペクトル (KBr錠剤)

実験番号4 (表4-2)

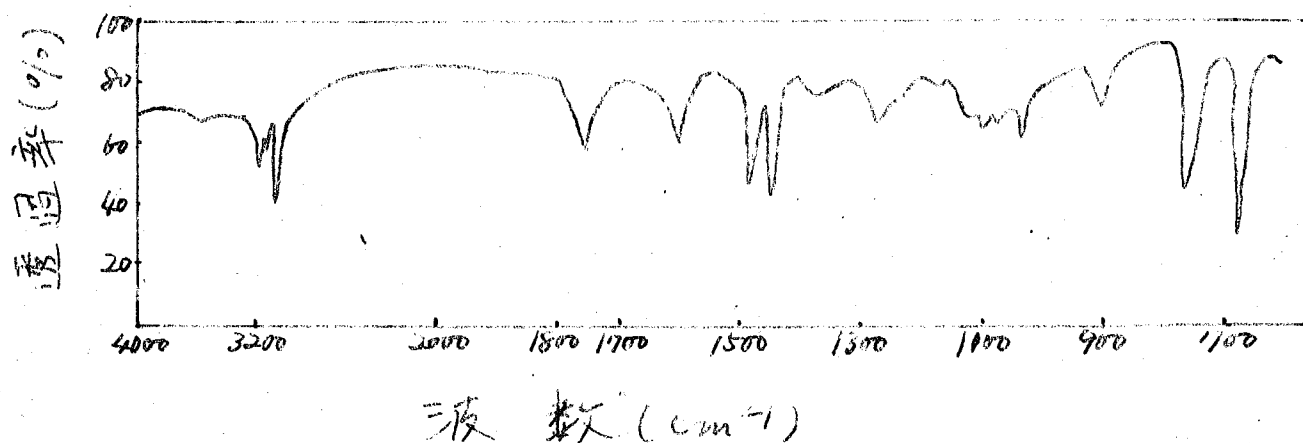
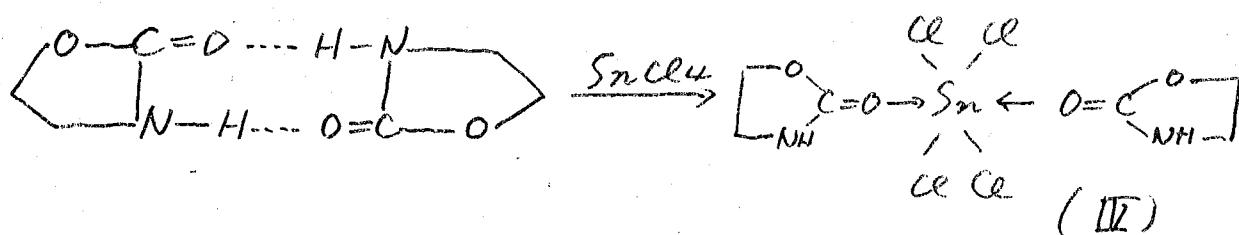


表4-2. N-グリシジル-2-オキサソリドン(M_1)と
スチレン(M_2)の共重合

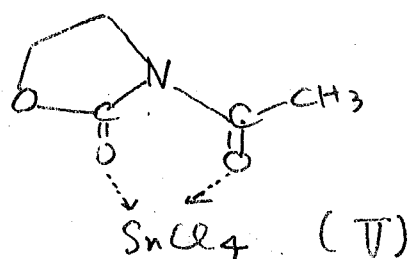
番号	$\frac{M_1}{M_1+M_2} \times 100$	時間 (hr)	変化率 (%)	共重合体の 重合率(%)	$\frac{m_1}{m_1+m_2} \times 100$
1	17	3.5	3.0	0.41	4.1
2	25	6.0	3.6	1.20	11.7
3	50	8.0	5.6	1.61	16.4
4	75	8.0	6.1	2.85	31.6
5	83	8.0	10.5	6.68	68.1

触媒 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (モノマーに対して2モル%), 反応温度 70°C ,
溶媒, シオキサン

物の構造はIRと元素分析で確認した。2-オキサソリドン環のカルボニル基(1740 cm^{-1})が低波数(1710 cm^{-1})に移動し、N-Hの吸収(3420 cm^{-1})が逆に高波数(3275 cm^{-1})に移動した。元素分析の結果(表4-3)から(IV)に示すように2:1のコンプレックスが生成したものと推定できる。



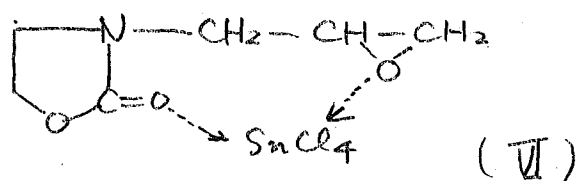
同様にN-アセチル-2-オキサソリドンも SnCl_4 と白色の安定なコンプレックスを形成し、IRと元素分析から(V)に示すように1:1のコンプレックスと推定される。



すなわちこのコンプレックスではN-アセチル-2-オキサソリドンの二つのカルボニル基—ウレタン(1780 cm^{-1})、アミド(1705 cm^{-1})がそれぞれ 1775 , 1690 cm^{-1} に低波数に移動した。これらの元素分析の結果は表4-3にまとめた。

次にN-グリシジル-2-オキサソリドンと SnCl_4 も同様の条

件で白色のコンプレックスを90%の収率で与えた。このコンプレックスのIRと元素分析は表4-4に示した。元素分析は1:1のコンプレックスが生成したと仮定して計算値に一致し、さらにカルボニル基、エポキシ環の吸収がそれぞれ低波数に移動していることから二つの酸素原子が SnCl_4 に配位した構造(Ⅶ)を以てしていると考えられる。



このコンプレックスを2時間、60℃で加熱すると期待したようにエポキシ環のみが重合したポリマーが定量的に得られた。

表4-3. 2-オキサリリドン, N-アセチル-2-オキサリリドン-
SnCl₄コンプレックスの元素分析

2-オキサリリドン SnCl ₄ コンプレックス		C	H	N	Cl (%)
	計算値 ¹⁾	16.41	3.19	6.38	32.38
	実験値	16.49	3.25	6.42	31.53
N-アセチル-2-オキサ リリドン-SnCl ₄ コン プレックス	計算値 ²⁾	15.41	1.80	3.59	36.46
	実験値	15.50	2.00	3.64	35.80

1) 2:1のコンプレックスが生成したと仮定

2) 1:1のコンプレックスが生成したと仮定

表4-4. N-グリシジル-2-オキサリリドン-SnCl₄コンプレ
ックスの元素分析と赤外スペクトル(KBr錠剤)

元素分析 (%)				
計算値 ¹⁾	C	H	N	Cl
	17.84	2.23	3.47	35.17
実験値	17.75	2.30	3.50	35.59
赤外吸収スペクトル (cm ⁻¹)				
	(II)	コンプレックス		
カルボニル基	1745	1720		
エポキシ環	850	835		

1) 1:1のコンプレックスが生成したと仮定

4.5 実験

4.5.1 試薬

ナトリウムテスパーション(ナトリウム含有量40%/トルエン)は川研7Pインテミカル製のものを用了。エポクロルヒドリンは CaH_2 存在下で蒸留し、沸英 $116-117^\circ\text{C}$ のものを用了。BF₃OEt₂, SnCl₄, AlCl₃は市販のものを用了。

4.5.2 N-グリシジル-2-オキサリドン(Ⅱ)の合成

ナトリウムテスパーション22g(0.3g原子)を室温に攪拌しながら50mlのベンゼンに溶かした22g(0.25モル)の2-オキサリドンを含む溶液に徐々に加えた。40°Cで5時間攪拌を続けた後、テトラヒドロフラン50mlに溶かした46.3g(0.5モル)のエポクロルヒドリンを3-5°Cに保った溶液に攪拌しながら加える。加え終えた後60°Cに加熱し、5時間攪拌を続ける。反応終了後、溶媒除去用のエポクロルヒドリンを減圧で除去し、残渣を蒸留すると14.6g(収率41%)の(Ⅱ)を得た。

沸英 $107-108^\circ\text{C}/0.1\text{mmHg}$

$$n_D^{21} = 1.4478$$

元素分析(%)			
	計算値	C	H N
		50.34	6.34 9.72
	実験値	49.82	6.38 9.72

4-5-3) *N*-グリシジル-2-オキサゾリドン(Ⅱ)の重合

重合は80°Cで融媒としてBF₃OEt₂を用いて封管中で行った。反応後の反応混合物をアセトン-水(20:1)に投入してポリマーを分離した。減圧で乾燥した。このポリマーの粘度は30°C, 12MF中で測定した。

ポリマー(Ⅲ)の元素分析(%)

	C	H	N
計算値	49.70	6.50	9.70
実験値	50.34	6.34	9.79

4-5-4) *N*-グリシジル-2-オキサゾリドン(Ⅱ)とスチレンの共重合

融媒としてBF₃OEt₂を用いて70°Cで封管中で行った。反応混合物を少量の水を含むメタノール-アセトン(4:1)に投入して共重合体を分離した。減圧で乾燥し、共重合体組成は窒素含有量から決定した。

4-5-5) 2-オキサゾリドン-SnCl₄の生成

50mlのクロロホルムに13g(0.05モル)のSnCl₄溶液をクロロホルム30mlに3.5g(0.04モル)の2-オキサゾリドン溶液に0°Cに保ちながら滴下する。攪拌を0°Cに保ちながら30分続ける。白色の沈殿が分離してくる。これをクロロホルムで数回洗浄し、減圧で乾燥すると13g(収率93%)の2-オキサゾリドン-SnCl₄を生成した。融点145-146°C

	C	H	N	Cl
元素分析(%) 計算値	16.75	2.30	6.44	32.68
実験値	16.47	2.35	6.42	31.53

同様の方法で N -アセチル-2-オキサリリドン- SnCl_4 コンプレックス (170°C で着色, 融点 184°C), N -グリシジル-2-オキサリリドン(II)- SnCl_4 のコンプレックスを 90% の収率で単離した。II- SnCl_4 コンプレックスを 2 時間 65°C で加熱するとコンプレックスは粘稠となり, これをクロロホルムで抽出すると定量的にポリ- N -グリシジル-2-オキサリリドン(III)が得られた。このポリマーの固有粘度は 30°C, 水中で 0.27 であった。

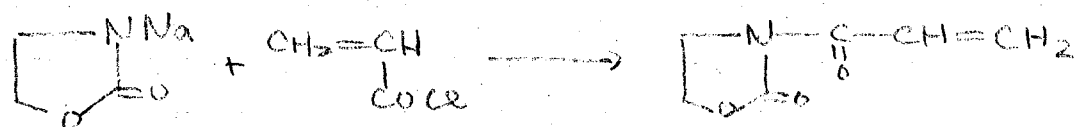
第5章 N-アクロイル-2-オキサゾリドンと N-メタアクロイル-2-オキサゾリドンの合成と重合

5.1, N-アクロイル-2-オキサゾリドンの合成

まずモデル反応として第4章で合成した N-ナトリウム-2-オキサゾリドンとアセチルクロライドとの反応を行った。



N-アセチル-2-オキサゾリドンは 2-オキサゾリドンと無水酢酸⁽²⁸⁾、あるいは酢酸⁽²⁹⁾との反応で得られているが、ナトリウム塩を用いる本法でも 80% の収率で N-アセチル-2-オキサゾリドンが得られた。同様に禁止剤の存在(ヒドロキノンを用いる)で N-ナトリウム-2-オキサゾリドンとアクリル酸クロライドとの反応で N-アクロイル-2-オキサゾリドンを 25% の収率で得た。



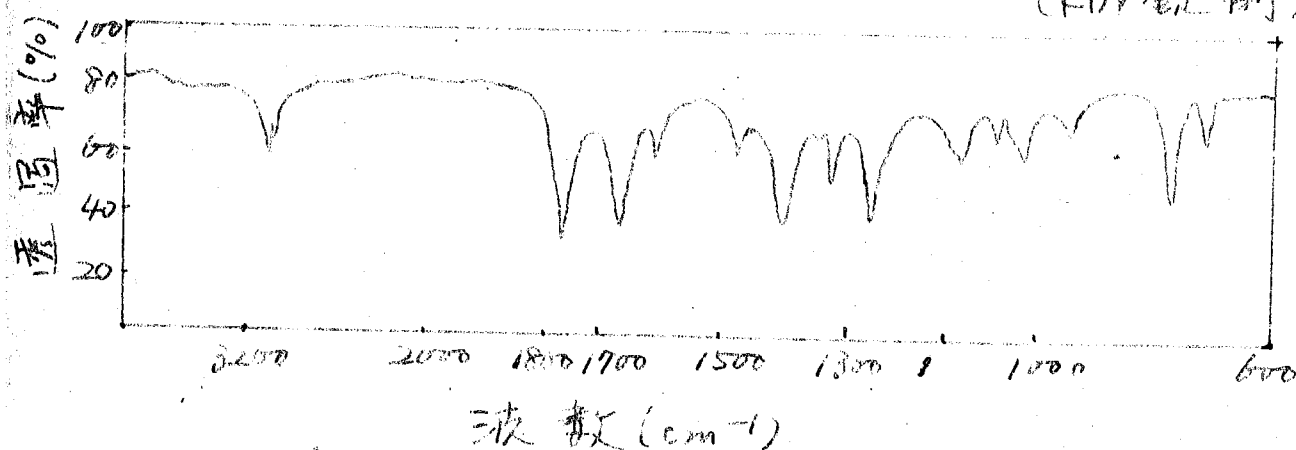
収率の悪いのは蒸留中に重合するためである。蒸留残渣を溶解-再沈澱法で精製して調べるとポリ-N-アクロイル-2-オキサゾリドンであることが明らかである。これを入れると収率は 80% である。その結果は表 5-1 に示す。

表5-1. N-アセチル-2-オキサゾリドンの合成

番号	2-オキサ ゾリドン (モル)	ナトリウム テスパーション (モル)	アクリル酸 クロライド (モル)	溶媒 クロロホルム (ml)	ベンゼン (ml)	禁止剤 ¹⁾ (g)	収率 ²⁾ (%)
1	0.23	0.23	0.28	100	50	0	0.2)
2	"	"	0.46	100	50	1.0	14
3	"	"	"	100	"	1.0	16
4	"	"	0.46	"	"	1.0	25

1) ヒドロキノン

2) 蒸留中重合

図5-1. N-アセチル-2-オキサゾリドンの赤外スペクトル
(KBr錠剤)

N-アクリル-2-オキサゾリドンの赤外吸収スペクトル(IR)は図5-1に示すように、 1620 cm^{-1} に二重結合、 1685 , 1785 cm^{-1} にアミド、2-オキサゾリドンのカルボニル基の吸収がそれぞれ観察される。また元素分析は実験の項で示したように計算値と一致する。ことから、N-アクリル-2-オキサゾリドンの構造は確実である。

5.2, N-アクリル-2-オキサゾリドンの単独重合と共重合

N-アクリル-2-オキサゾリドンの単独重合は開始剤としてAIBNを用いてDMF中、 80°C で行なった。得られたポリマーは白色粉末でDMF, DMSOには溶解するが、一般の有機溶媒には不溶である。このIRは図5-2に示したとおり、モノマーにおける二重結合に比べて吸収 1620 cm^{-1} は消失し、一方 1685 , 1780 cm^{-1} にアミド、環状ウレタンのカルボニル基の吸収が見られる。また元素分析も計算値とほぼ一致する。ことから、モノマーの重合したポリマーが生成していることは確実である。次にスチレン(M_2)との共重合を 80°C , DMF中で行なった。実験結果は表5-2に示した。共重合組成のプロットは図5-3に示した。またそれぞれのモノマー反応性 r_1 , r_2 は図5-4に示したFineman-Ross法³⁾で決定した結果、

$r_1 = 0.24$, $r_2 = 1.35$ であり、N-アクリル-2-オキサゾリドン

図5-2. ポリ-N-アクリル-2-オキサリリドン¹の赤外スペクトル (KBr錠剤)

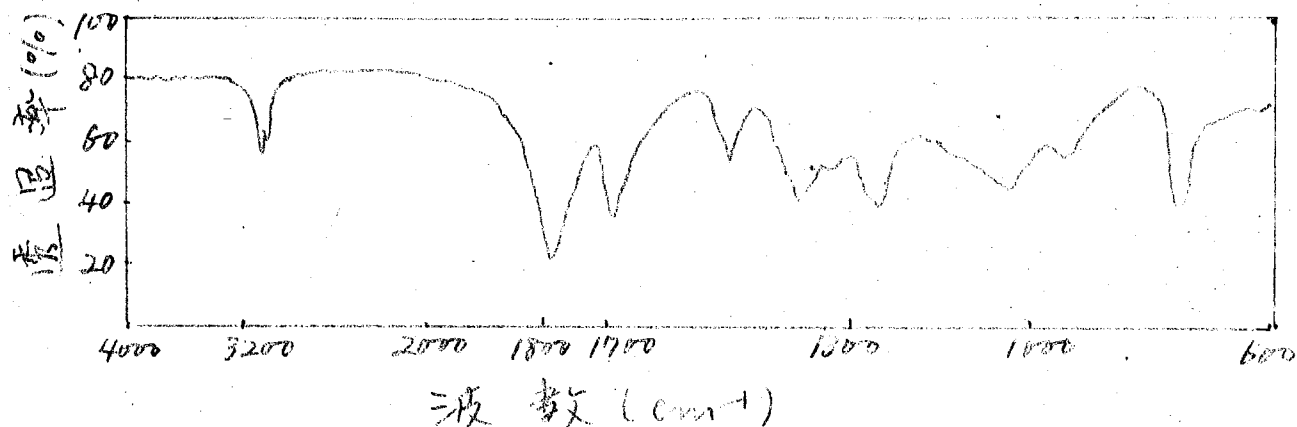


表5-2. N-アクリル-2-オキサリリドン¹ (M₁) とステレン² (M₂) の共重合

番号	$\frac{M_1}{M_1 + M_2} \times 100$	変化率 (%)	共重合体中の 窒素含有量 (%)	$\frac{m_1}{m_1 + m_2} \times 100$
1	5.1	15.6	0.61	4.5
2	6.1	14.2	0.68	5.2
3	9.7	13.1	1.00	7.6
4	26.0	11.3	2.55	18.3
5	52.0	10.3	4.92	41.0
6	68.0	9.4	5.60	48.9

図5-3. N-アブタイル-2-オキサリリドン(M_1)とスチレン(M_2)の共重合曲線

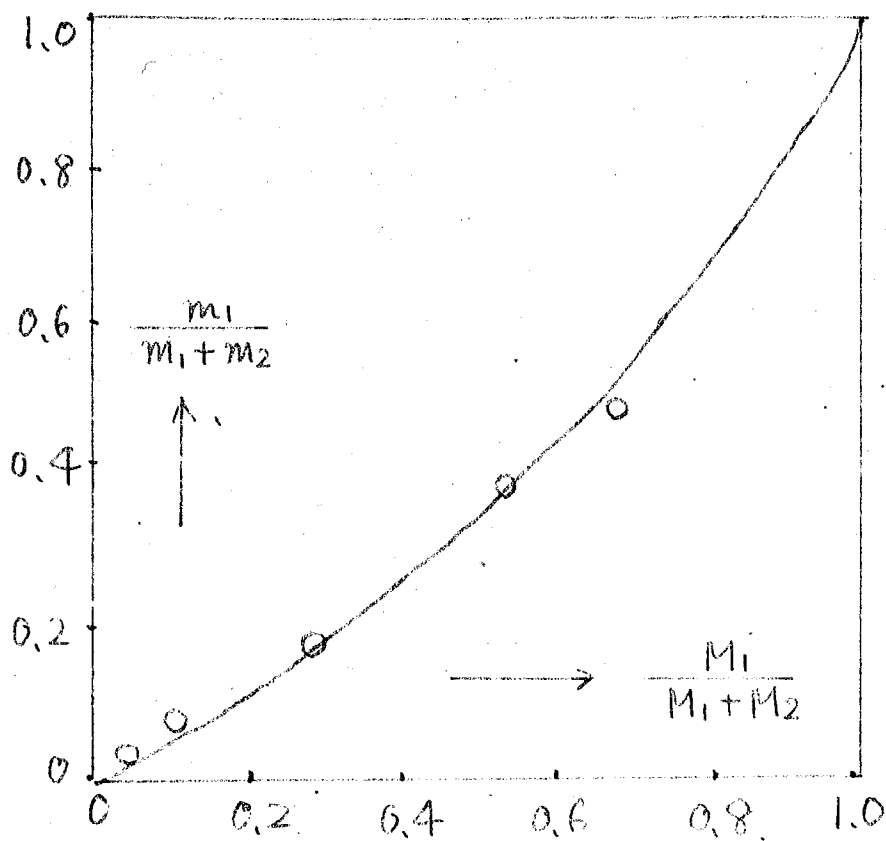
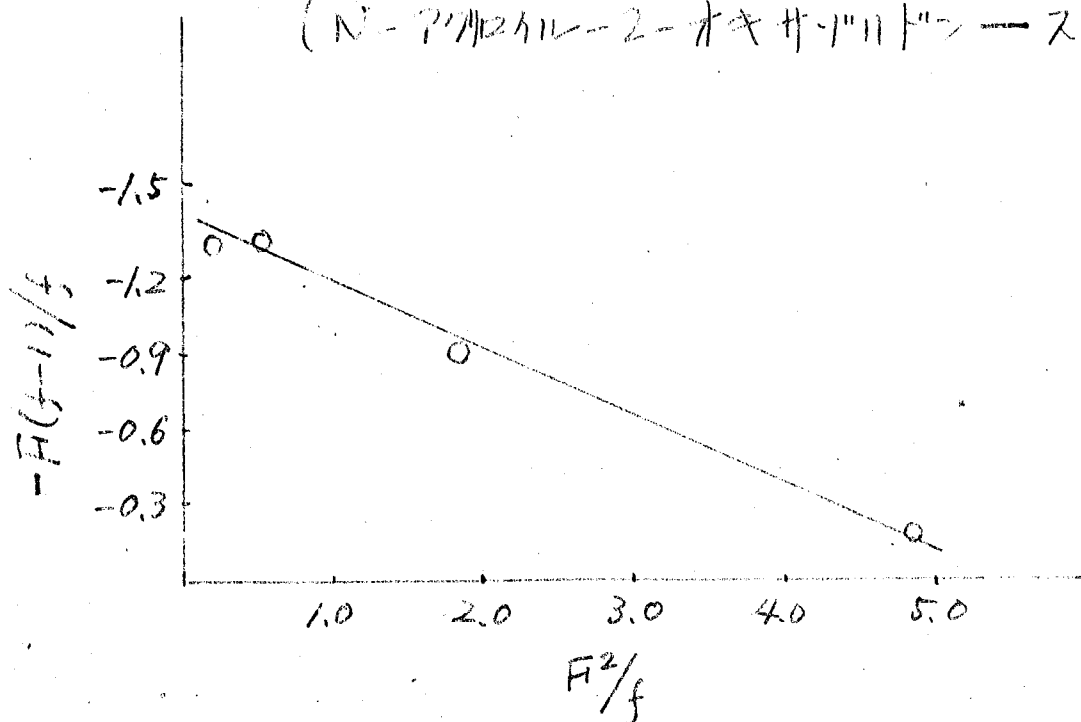


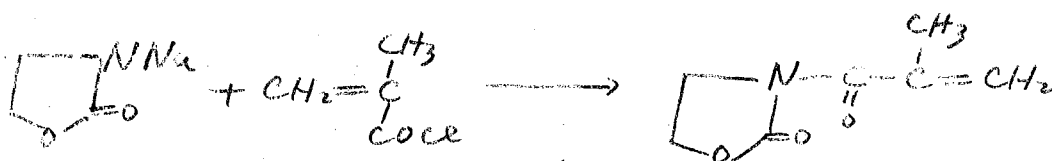
図5-4 Finemann-Ross 法によるプロット
(N-アブタイル-2-オキサリリドン-スチレン)



はスチレンより反応性が悪いことを示す。また ALFREY-PRICE³¹⁾の式から Q, e を求めると 0.37, 0.367 であった。

5.3 N-メタアクリル-2-オキサゾリドンの合成

N-メタアクリル-2-オキサゾリドンの合成も N-アクリル-2-オキサゾリドンの合成と同様に N-ナトリウム-2-オキサゾリドンとメタアクリル酸クロライドとの反応で合成した。



先の N-アクリル-2-オキサゾリドンの合成においては重合禁止剤としてヒドロキノンを用いたが、この場合は重合禁止剤として塩化銅を用いて溶媒としてテトラヒドロフランを用いて行なった。N-メタアクリル-2-オキサゾリドン (融点 58.5-59°C) の確認は元素分析と IR で行なった。赤外スペクトルは図 5-5 に示したように 1645 cm^{-1} に二重結合、1680, 1780 cm^{-1} にアミド, 2-オキサゾリドン環のカルボニル基の吸収がみられる。元素分析も計算値と一致していることから N-メタアクリル-2-オキサゾリドンの構造は確定である。

5.4 N-メタアクリル-2-オキサゾリドンのラジカル重合

一般のラジカル重合性を調べると共に立体規則性の果否は、

図5-5. N-メタアザハル-2-オキサリリドンの赤外スペクトル
(KBr錠剤)

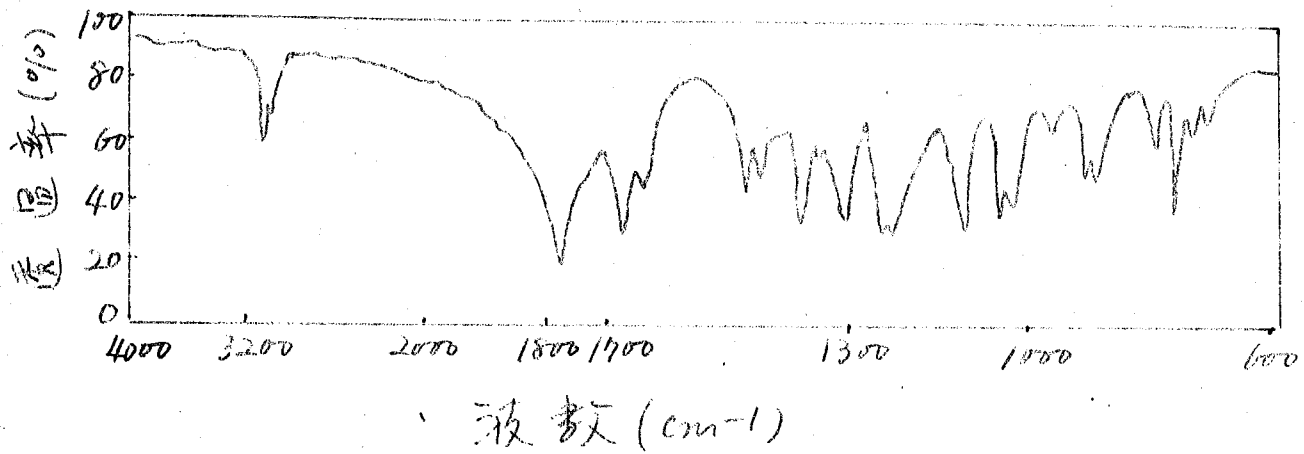


図5-6. ポリ-N-メタアザハル-2-オキサリリドンの赤外スペクトル
(KBr錠剤)

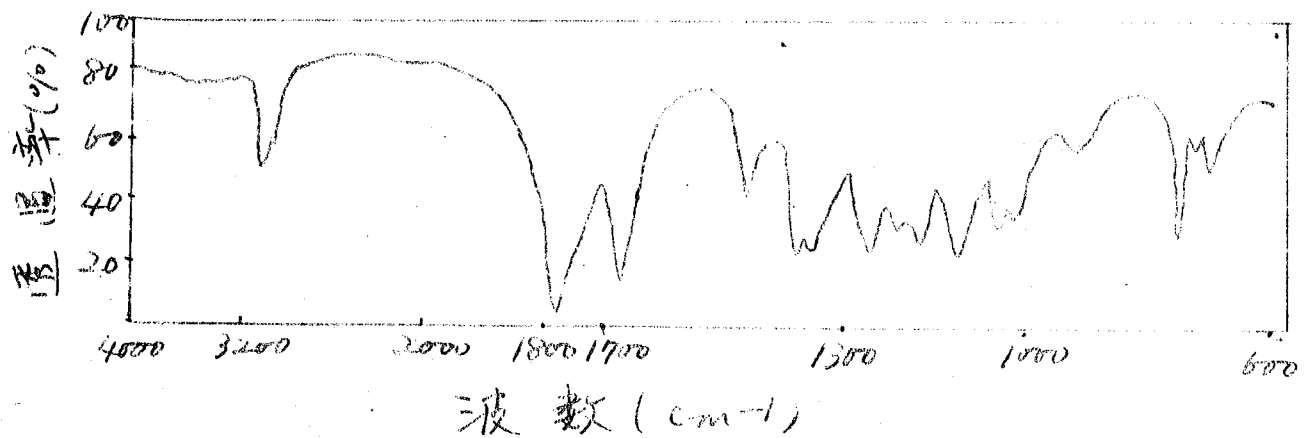


表5-3 N-メタアクリル-2-オキサリリドンの重合

番号	溶媒 ¹⁾	触媒 ²⁾	温度 (°C)	時間 (hr)	収率 (%)
1	ベンゼン ³⁾	AIBN	70	10	3
2	"	"	"	20	10
3	"	"	80	20	12*
4	DMF	"	"	15	21
5	アセトン	IPP ⁴⁾	40	20	0
6	"	IPP-DMA ⁵⁾	25	43	0
7	"	"	0	"	0

1) モノマー2gに對し溶媒10ml

2) モノマーに對し3モル%

3) 溶媒としてベンゼンを用いるとポリマーが析出

4) ジイソプロピルパーオキシジカーボネート

5) IPP-ジメチルアクリン(モル比1=1)

* 粘度, $[\eta] = 0.1$ (DMSO, 30°C)

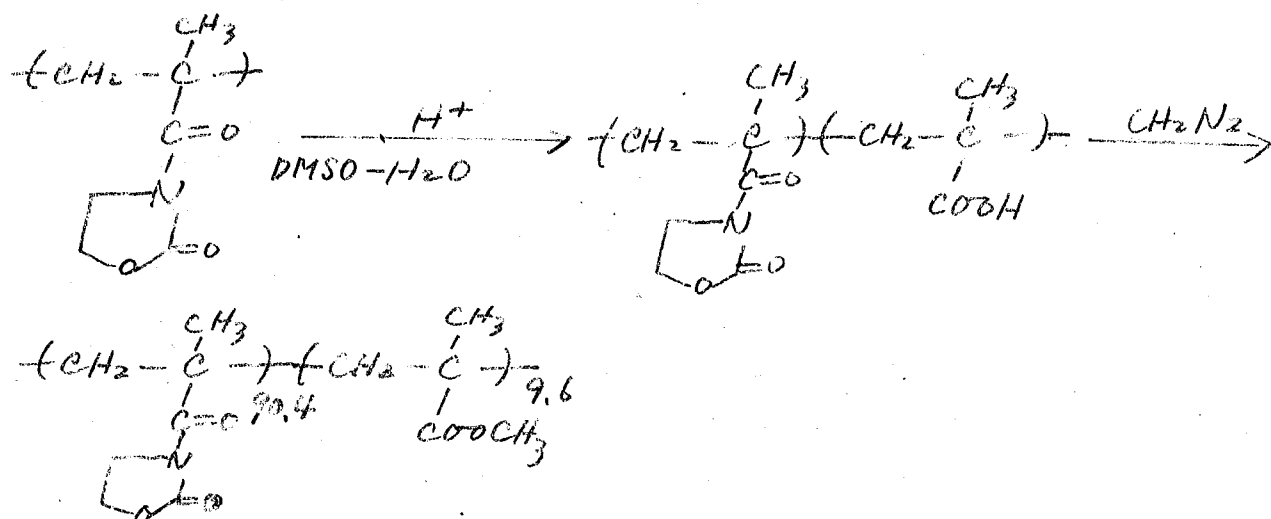
ポリマーをつくることを目的として低溫重合を試みた。一般のラジカル重合としては AIBN を開始剤に用いたが、低溫での重合は三イソプロピルパーオキシジカーボネート (IPP) - ジメチルアセリンのレッドックス系を用いて行なった。その結果は表 5-3 に示した。

いずれの場合も 40°C 以下では重合せず、モノマーを回収するだけであった。AIBN で重合したポリマーはポリ-N-アクリル-2-オキサゾリドンと同様、溶解性が悪く DMF, DMSO には溶解するが、一般の有機溶媒には不溶である。しかし DMF, DMSO に対する溶解性はポリ-N-アクリル-2-オキサゾリドンより大きい。このポリマーの確認は元素分析, IR で行なった。このポリマーの IR は図 5-6 に示すようにモノマーにみられる二重結合にせよ 1645cm^{-1} の吸収は消失し、他の吸収はモノマーの場合に比して大きく、また元素分析も計算値とほぼ一致することからこのポリマーの構造は確実である。

次にポリ-N-メタアクリル-2-オキサゾリドンの tacticity を NMR スペクトルから決定することを試みた。メタアクリル酸メチルの tacticity を決める場合、 α -メチル基の共鳴に属するスペクトルが 9.0 ppm にトリプレットとして現われることを利用し、9.0 ppm の吸

叔1=シンジオタクテ=17, 8.95τにヘテロタクテ=17, 8.78τにアイリ
タクテ=17を帰属させ、その相対面積比から、それぞれの含有量(%)を
計算することから提出されている。^{32), 33), 34)}

ポリ-N-メタアクリル-2-オキサソリドン(表5-3の実験番号4)
のNMRスペクトルは図5-7に示したから、9τ付近にトリプレットの
シグナルが現われ、メチルに由来するシグナルであることが
推定できるが、著者はさらにこのポリマーを酸触媒で加水分解
して一部ポリメタアクリル酸形とし、これをジブチルエーテルでエステル化
してN-メタアクリル-2-オキサソリドン-メタアクリル酸メチルの共重
合体を得た。その組成は窒素の元素分析から求めると次に示す
ようなものとなる。



この共重合体のNMRは図5-8に示すようにポリ-N-メタアクリル
-2-オキサソリドンのNMRとほとんど差がな。メチルのシグナ
ルの位置、そのトリプレットの面積比から求めたタクティシティーは表

表5-4. ホリ-N-メタアクリル-2-オキサ-1"リド"ンのタクティシ
ティ

タクティシ	アイソタクチック (%)	ヘテロタクチック (%)	シンジオタクチック (%)
加水分解前	16.3	48.8	34.8
加水分解後	16.0	50.0	36.0

表5-5. N-メタアクリル-2-オキサ-1"リド"ン (M_1) と スチレン
(M_2) の共重合

番号	$\frac{M_1}{M_1+M_2} \times 100$	時間 (hr)	変化率 (%)	共重合体中の 窒素含有量(%)	$\frac{m_1}{m_1+m_2} \times 100$
1	0	1.0	30.2	0	0
2	30	2.0	21.6	3.35	28.32
3	50	5.0	17.3	4.48	42.59
4	70	8.0	16.1	5.54	56.0
5	80	8.0	15.2	6.00	61.8
6	90	10.0	-	6.45	67.4
7	100	16.0	4.0	9.03	100

重合温度, 70°C, 溶媒, DMF

図5-7. ポリ-N-メタクリル-2-オキサリリドンのNMRスペクトル
(溶媒; DMSO)

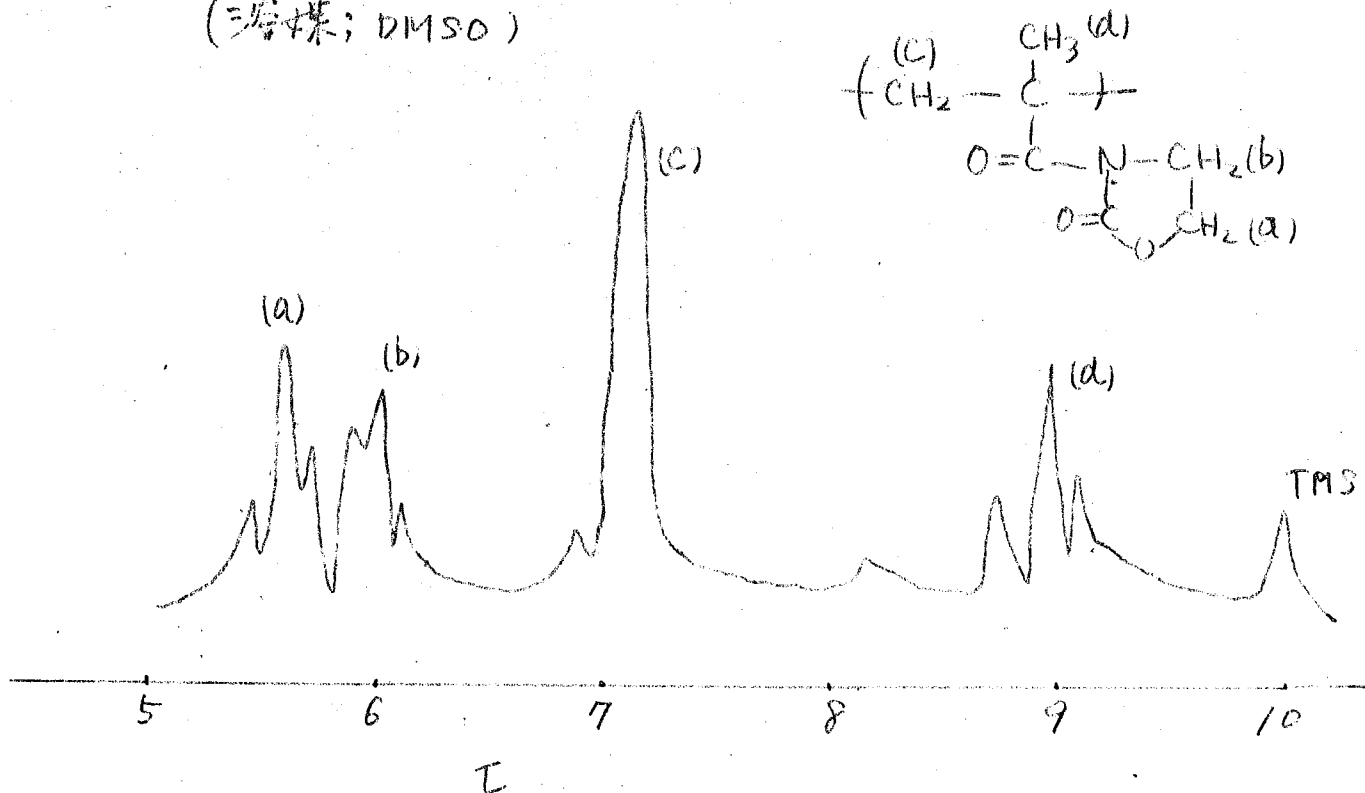


図5-8. ポリ-N-メタクリル-2-オキサリリドンの加水分解にて得た
モノエステル化生成物のNMRスペクトル(溶媒; DMSO)

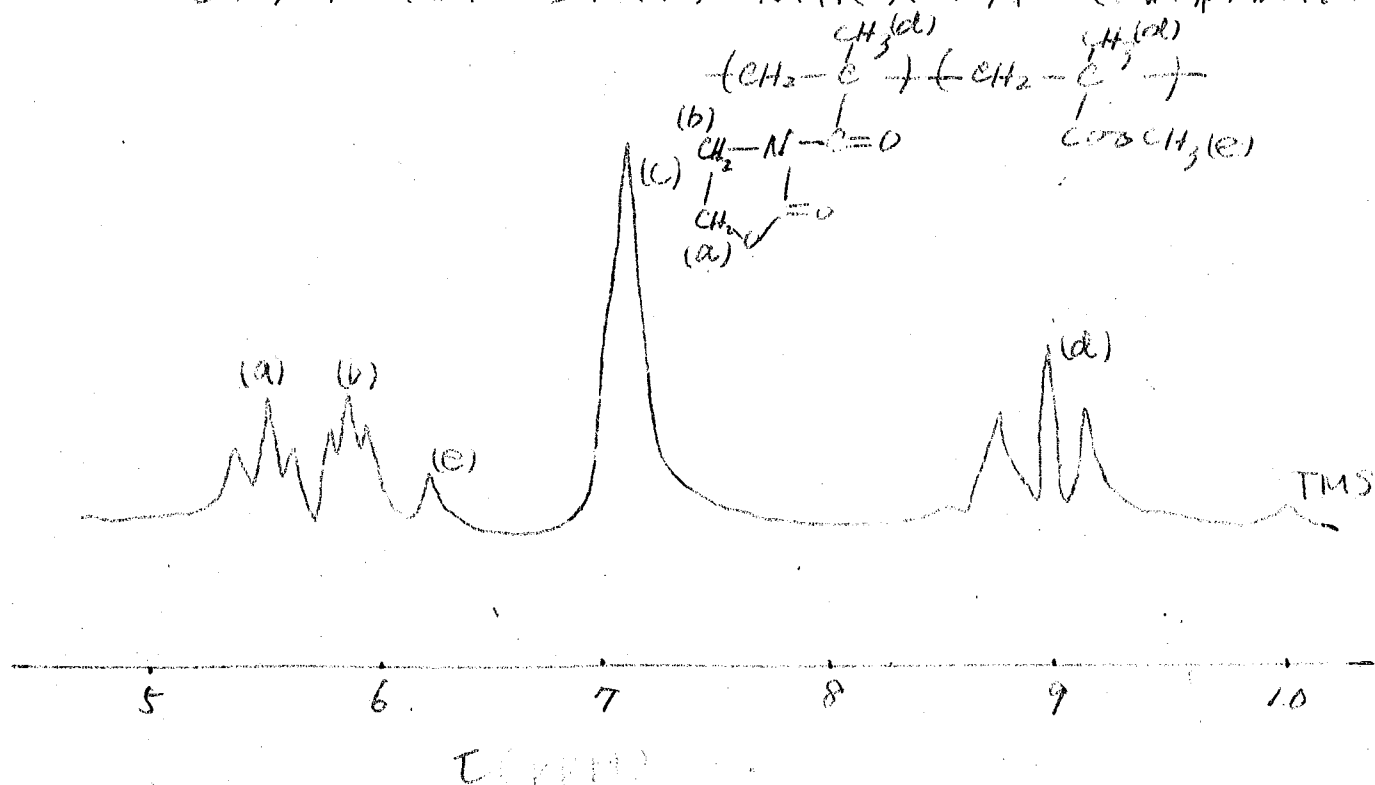


図5-9, N-メタアクリル-2-オキサリリドン (M_1) と スチレン (M_2) の共重合曲線

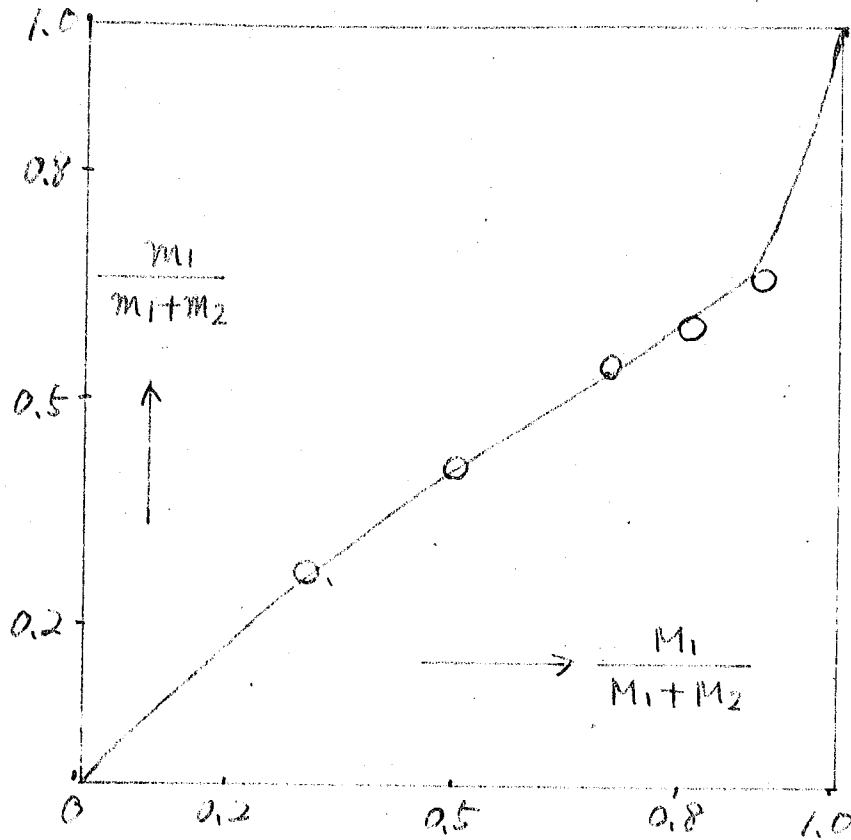
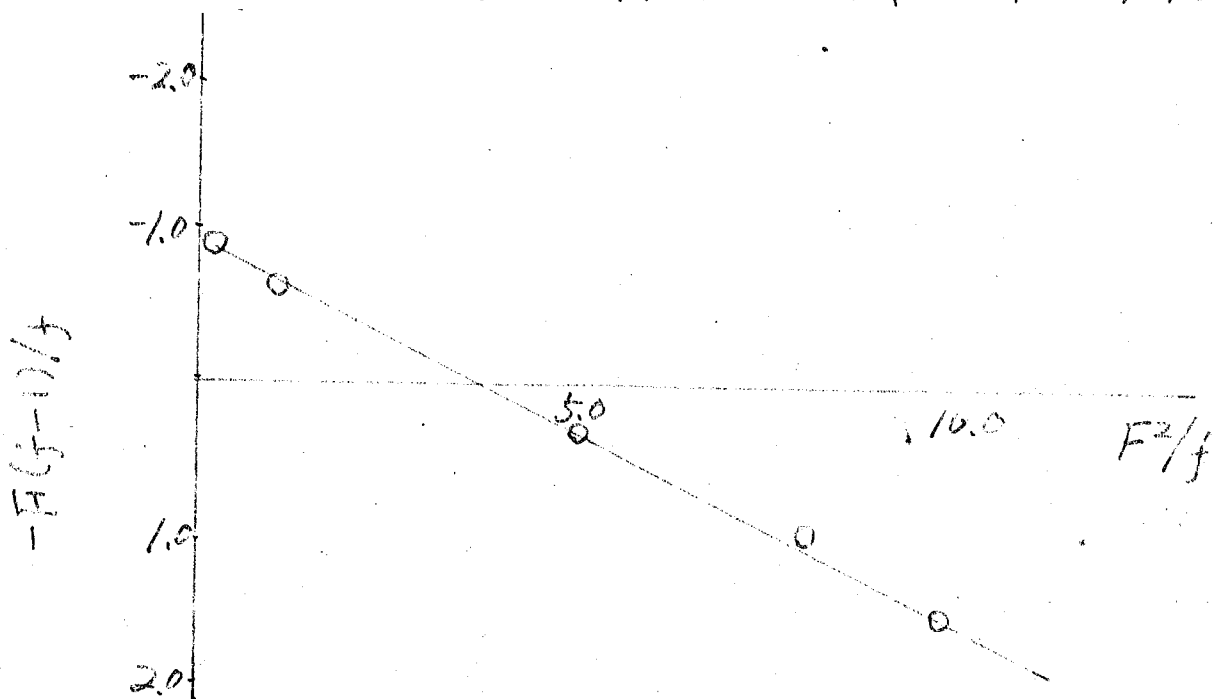


図5-10, Fineman-Ross 法によるプロット
(N-メタアクリル-2-オキサリリドン-スチレン)



5-4に示すように加水分解前のポリマーの予めと変わらず、従ってこのポリマーのタクティシティの決定にはメタアクリル酸メチルの場合と同様、 α -メチルのシグナルを用いて行なってもよいことが示された。

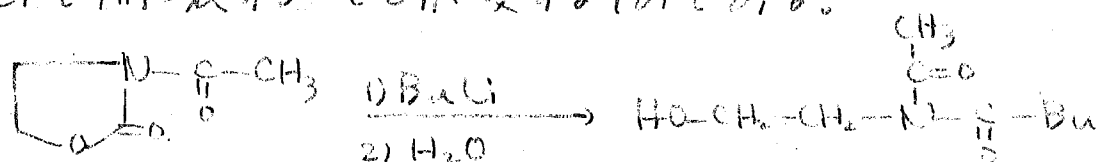
5.5 N-メタアクリル-2-オキサゾリドン (M_1) と スチレン (M_2) の 共重合

N-メタアクリル-2-オキサゾリドンとスチレンの共重合をAIBNを開始剤として 70°C , DMF中で行なった結果を表5-5に示した。また共重合組成のプロットは図5-9に示した。また図5-10で示した Fineman-Ross 法に F_1 と F_2 の反応性比を求めると、 $r_1 = 0.27$, $r_2 = 1.10$ であった。また ALFREY-PRICE の式より Q, e を求めると $e = 0.52$, $Q = 0.49$ となり、N-アクリル-2-オキサゾリドンと比較すると e の値はそれより変りないが、 Q 値はメチル基の影響で増大している。

5.6 N-メタアクリル-2-オキサゾリドンの π -オン重合

立体的規則性をもつポリ-N-メタアクリル-2-オキサゾリドンを含むための別の方法として π -オン重合を試みたが、その結果は表5-6に示す。ポリマーの IR は図5-11に示した。(表5-6の実験番号4) 興味あることは 1740 cm^{-1} に新しい吸収が現われ、また OH 基

にもとめて吸収も存在する二つである。元素分析はラジカル重合
 1つポリマーは計算値とほぼ一致あるが、 β -オン重合1つのは窒素
 含有量が少ない。そこでモデル反応としてN-アセチル-2-オキサゾリ
 ドンとBuLiの等モル反応を行ない得られた粘稠な生成物(構
 造は確認していない)についてIRを調べると図5-12に示すよ
 うに 1780cm^{-1} の2-オキサゾリドンのカルボニル基にもとめて吸収
 が消え、一方OH基にもとめて吸収と $1440, 1630\text{cm}^{-1}$ に吸収
 が見られる。この二つは2-オキサゾリドン環が比較的低温で
 BuLiで開環する二つを示唆するものである。



現在まで、2-オキサゾリドン環が開環してポリウレタンを与える
 ことは知られておらず、これが事実とすれば非常に興味ある二つで
 ある。N-アセチル-2-オキサゾリドンの場合はBuLiで開環せず
 Nの位置にアセチル基のような吸引基がつかない開環する。これは
 N-アセチルの電子吸引性のためにウレタンカルボニルが求核
 試薬の攻撃を受けやすくなったためと考えられる。このフタは
 安定な2-オキサゾリドン環がBuLiのような求核試薬で脱
 炭酸せずに開環する二つは、2-オキサゾリドン類の新しい応用

面の開発に、さらに今後検討を続けたいと述べている。

これらのことから、BuLiによる重合体は次のような構造を含むものと推定できる。

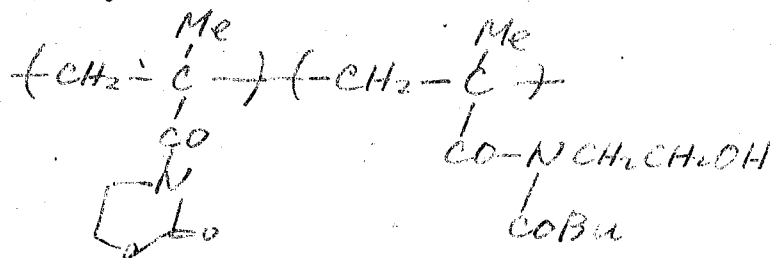


表5-6. N-メタアクリル-2-オキサ-1"リド"ンのアオン重合

番号	溶媒 ¹⁾	触媒 ²⁾	温度 (°C)	時間 (日)	収率 (%)
1	THF (テトラヒドロフラン)	BuLi	-20	3	trace
2	"	"	室温	"	"
3	"	"	"	7	2.9
4	"	"	"	14	7.5 ³⁾
5	"	"	50	7	5.6
6	"	"	60	"	15.0
7	H ₂ O	"	室温	14	4.1
8	"	"	60	7	9.8
9	THF	C ₆ H ₅ MgBr	室温	14	0
10	"	70% 塩化リチウム	"	14	0

1) 元12-2g に対し 溶媒 10ml

2) 元12- に対し 5モル%

3) 粘度 $[\eta] = 0.43$ (DMSO, 30°C)

図5-11. N-メタアクリル-2-オキサ-1,3-ジリドンのアニオン重合生成物の赤外スペクトル (KBr錠剤)

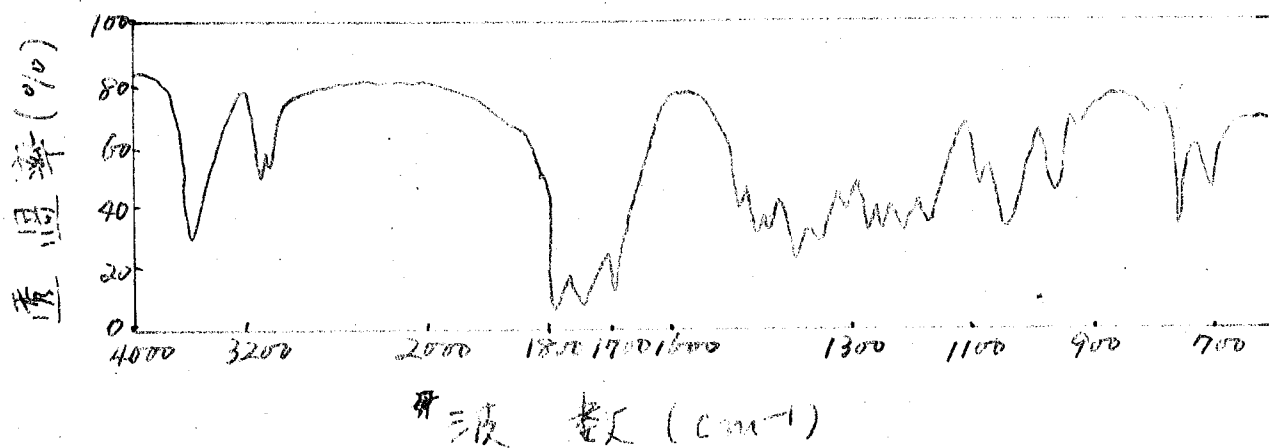
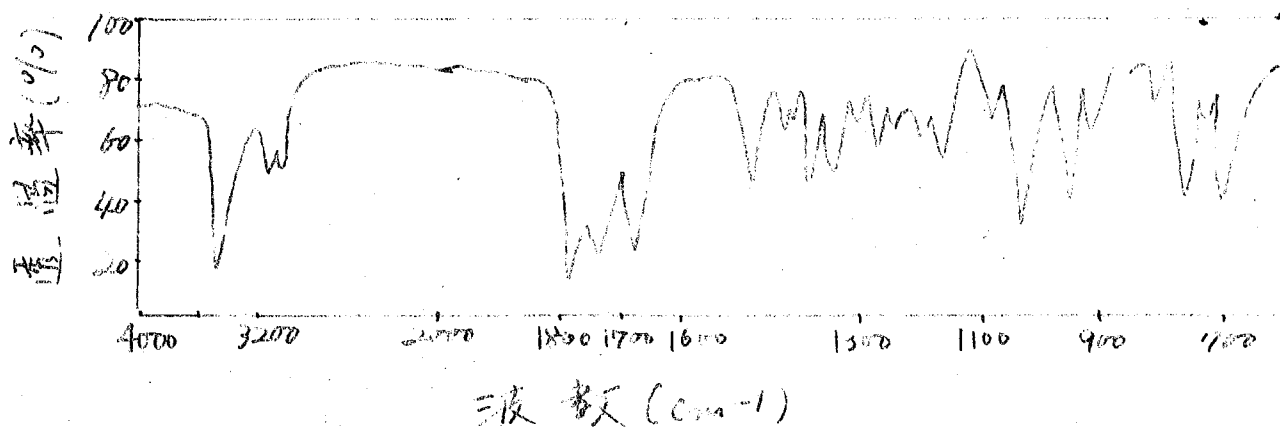


図5-12. N-アセリル-2-オキサ-1,3-ジリドンとBuLiの等モル反応生成物の赤外スペクトル (液体フィルム)



5.7. 実験

5.7.1 試薬

ブチリチウム(含有量15%; 媒体, *n*-ヘキサン)は三共化成株式会社製の市販品を用いた。フェニルマグネシウムブロマイド³⁵⁾, フリオレンナトリウム³⁶⁾, アクリル酸クロライド³⁷⁾は文献に従い合成した。

5.7.2 *N*-アセチル-2-オキサリリドンの合成

22g (0.25モル)の2-オキサリリドンに100mlのベンゼンにサスポンジ化し、これにナトリウムテスパーション30g (0.39当量)を室温で滴下する。さらに40℃に温め、5時間攪拌し、ナトリウムの色が消えるまで反応させる。これを冷却して3-5℃に保ちながらTHFを50ml加え、50mlのTHFに溶かしたアセチルクロライド39.3g (0.5モル)を滴下する。滴下後60℃で5時間攪拌し、塩化ナトリウムを分離し二層になったところを口出し、溶媒層側のアセチルクロライドを除去、残渣を蒸留する。28g (収率80%)の*N*-アセチル-2-オキサリリドンを得た。沸英105℃/3.0。融英66-68℃

5.7.3 *N*-アクリル-2-オキサリリドンの合成

N-アセチル-2-オキサリリドンの合成と同様、22g (0.25モル)の2-オキサリリドンにベンゼンに分散させ、ナトリウムテスパーションでサ

ナトリウム化し、これにセドロキシン1gを加えて45.3g(0.5モル)のアクリル酸クロライドを滴下し、60℃で5時間攪拌する。口過にて塩化ナトリウムを除去し、溶媒、未反応のアクリル酸クロライドを除去し、蒸留すると5.7g(収率25%)のN-アクリル-2-オキサリリドンを得た。

沸英 102℃/0.14

融英 52-53℃

元素分析(%)	計算値	C	H	N
		51.06	5.00	9.93
	実験値	49.83	5.26	9.94

さらに蒸留残渣をDMFにてかし、エタールで再沈したものはポリ-N-アクリル-2-オキサリリドンであり、これを入れると収率は80%となる。

5.7.4 N-アクリル-2-オキサリリドンの重合

単独重合はAIBNを開始剤として80℃, DMF中で行なった。

その反応混合液をエタールで再沈し、白色の粉末を得た。

元素分析(%)	計算値	C	H	N
		51.06	5.00	9.93
	実験値	49.87	5.26	9.93

粘度は30℃, DMF中で測定した。[η]=0.43

共重合も同様の方法で行なった。DMF中、80℃で重合させた。

所定時間重合させたのち、反応混合物をエタールに投入して再沈させた。変化率は15%以下におさえた。共重合体組

成は元素分析より求めた窒素含有量より求めた。

5.7.5 N-メタアクリル-2-オキサゾリドン^リの合成

30g(0.35モル)の2-オキサゾリドン^リを150mlのベンゼンに分散させ、これにナトリウムメスパーショ^リン 40g(0.4g 原子)を室温で滴下する。さらに40℃に加熱し、5時間撹拌し、ナトリウムの色が消え、ゲル状になったら、100mlのTHFに溶かしたメタアクリル酸クロライド 72.8g(0.7モル)を3-5℃に保ちながら滴下する。

これに禁止剤として塩化銅 2gを加え、65℃で5時間反応させ、分楯にける塩化ナトリウムを口出し、溶媒と反応のメタアクリル酸クロライドを除去し、残渣を蒸留して35g(収率65%)のN-メタアクリル^リ-2-オキサゾリドン^リを得た。

沸点 110℃/0.25,

融点 58.5-59℃

元素分析(%)	計算値	C	H	N
		54.19	5.85	9.03
	実験値	55.59	5.81	9.02

5.7.6 N-メタアクリル-2-オキサゾリドン^リの重合

モノ-2gを溶媒 10mlに溶かし、80℃で、DMF中で行なった。重合は封管中で酸基のバリ状態で行なった。反応混合液をメタノールに投入してポリマーを分楯し、減圧で乾燥した。

元素分析(%)	計算値	C	H	N
		54.19	5.85	9.03
	実験値	54.00	5.91	9.09

粘度はDMSO中、30°Cで測定した。

スチレンとの共重合はDMF中、70°Cで行い、反応混合液をセキユールに投入してポリマーを分離した。

5.7.7. ポリ-N-メタアクリル-2-オキサゾリドン^リの加水分解とエステル化。

ポリ-500mgを100mlのDMSOに溶かし、水200ml、濃硫酸100mlを加え、50°Cで長時間反応する。水を水中に投入してポリマーを分離、乾燥した。収量200mg。

このポリマー100mgをジブチルマグネシウムのベンゼン溶液100mlに入れ、窒素ガスの発生が止まるまで、室温でさせた後、口出し、水をDMSOに溶かし、セキユールで沈澱させてポリマーを分離した。

5.7.8 N-メタアクリル-2-オキサゾリドンのアニオン重合

十分に脱水したモノマー-N-メタアクリル-2-オキサゾリドンを重合封管に入れ、封管中で溶解し 10^{-5} mmHgで乾燥する。次に LiAlH_4 で乾燥してTHFを蒸留したものを(THFの量10ml)

反応条件は表5-6に示してあるが、開始剤を1モルに2モルに5%を加えて 10^{-5} mmHg にする。封を1で所定条件で行った。反応後、反応混合物をDMSOに溶かしメタノール-水(5:1)の溶液に少量の塩酸を加えたものに入れて析出させて分離した。粘度は 30°C 、DMSO中で測定し、 $[\eta] = 0.41$ であつた。

元素分析(%)	計算値	C	H	N
		54.19	5.85	9.03
	実験値	54.81	6.03	9.62

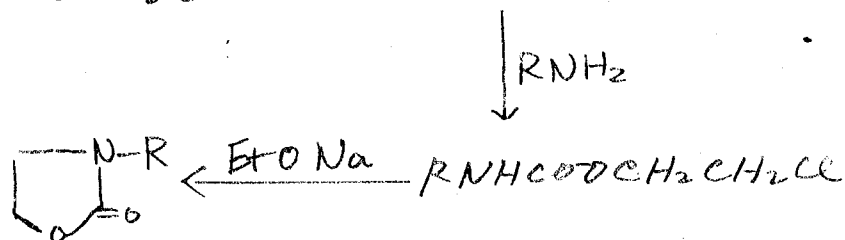
5.7.9 N-ペチル-2-オキサリリド>とBuLiの反応

N-ペチル-2-オキサリリド> 2g を重合封管中に入れ、 10^{-5} mmHg で乾燥し、蒸留瓶で脱出したTHFを10 ml 入れる。これにBuLiをN-ペチル-2-オキサリリド> に対して等量入れて、 10^{-5} mmHg した後、封を1で室温に3日間放置した。後、少量の塩酸を含む水に投入した後、この溶液を塩化メチレンで抽出した。これを Na_2SO_4 で乾燥した後、塩化メチレンを除く、粘稠なものを得た。収量1g。

第6章. N-アルキル-2-オキサゾリドンの合成と5-(3-フェニル-2-オキサゾリドニル)メチルアクリレートの合成と重合

6.1 N-アルキル-2-オキサゾリドンの合成

先に求めたポリ-N-ベンジル-2-オキサゾリドン³⁷⁾は親油性のポリベンジル主鎖と親水性の2-オキサゾリドンから成るものであるが、2-オキサゾリドン環の占める役割が小さく、水溶性高分子であった。N-アルキル-2-オキサゾリドンのアルキル基の長さを適当に調節すれば、親水-親油性の割合(1+LB)が均合い、界面活性剤の性格をもつものである。そこでアルキル基としてC₈~C₁₈のものを小田ら³⁸⁾が先に行なった開環反応に應用して合成するのを試みた。



β-クロロエチルクロロフォーマイトとアミンを反応させ、β-置換-β-クロロエチルカルバメイトを得た。その結果は表6-1に示した。得られたN-置換-β-クロロエチルカルバメイトをアルカリ処理で開環反応を行い、N-置換-2-オキサゾリドンを合成した。

表6-1. N-置換-β-クロロエチルカルバメイトの合成

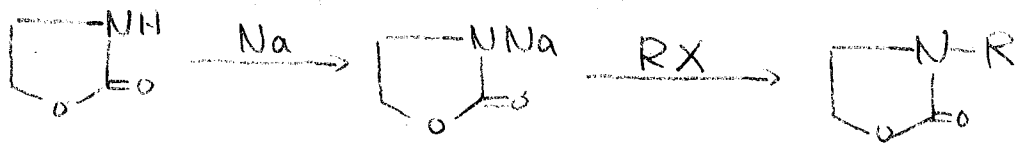
置換基	融点 (°C)	収率 (%)
C ₈ H ₁₇	58-60	40.5
C ₁₂ H ₂₅	103	50.0
C ₁₄ H ₂₉	107-108	42.0
C ₁₆ H ₃₃	100-101	44.3
C ₁₈ H ₃₇	107	49.0

表6-2. N-アルキル-2-オキサリリドンの合成

置換基	融点(°C)	収率(%)
C ₈ H ₁₇	64-65	40.5
C ₁₂ H ₂₅	102	48.0
C ₁₄ H ₂₉	107	43.5
C ₁₆ H ₃₃	105-106	42.0
C ₁₈ H ₃₇	95-96	43.0

結果は表6-2に示す。ここに得られたN-アルキル-2-オキサソリドン類はすべて未知の化合物であるが、水への溶解性から小さくなるため、単独では界面活性剤としては利用できないようである。

次に2-オキサソリドンの直接N-アルキル化を検討した。すなわち2-オキサソリドンのナトリウム塩とハロゲンアルキルの反応である。



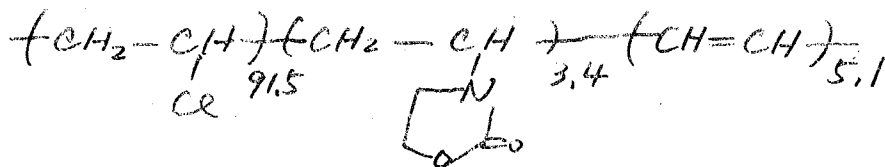
この簡単な反応はすでに2-オキサソリドンのNに種々の $R^{39)}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$ ⁴⁰⁾, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2-$ ⁴¹⁾, ポリスチレン- CH_2- ⁴²⁾, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ ⁴³⁾, $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-$ ⁴⁴⁾ 基を導入するのに用いられているが、非一般化するために種々のハロゲンアルキルとの反応を行なった。結果は表6-3に示す。この表でわかるように普通のハロゲンアルキルを用いると簡単にアルキル化できるが、ジクロルエタンとの反応では塩化ナトリウムは生成するが、アルキル化した生成物は得られない。この反応では脱離反応が起り塩化セニールが生成したものと考えられる。またポリ塩化セニールとの反応では温度が高く、反応時間が長いと架橋反応が

表6-3. N-ナトリウム-2-オキサリリドンとハロゲンアルキルの反応

ハロゲンアルキル	温度 (°C)	時間 (hr)	収率 (%)	沸点 (°C)
CH_3I	40-50	6	60	73-6/20
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	30	4	57	82-83/0.2
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$	55	4	58	88-91/3
$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	60	4	0	—
$\text{tCH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-\text{t}^*$	50	0.5	88	—

* 溶媒としてDMFを用いた。

起り、溶解性かたくなるが、表6-3で示したような温和な条件で行なうと架橋は起らず、しかし着色はある。またIRでは二重結合の吸収が観察されるので、下のような構造を仮定して置換率を元素分析の結果から計算すると次のようになる。

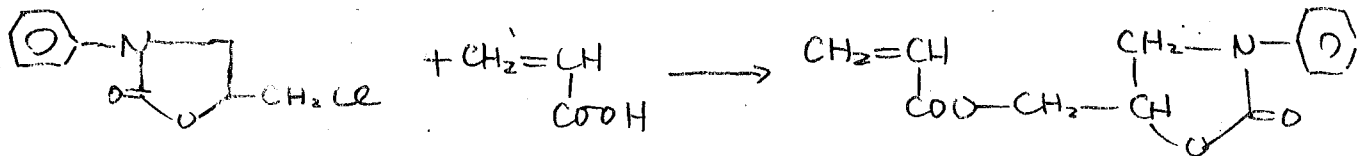
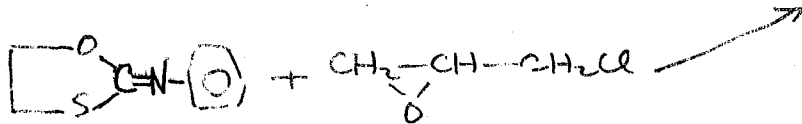
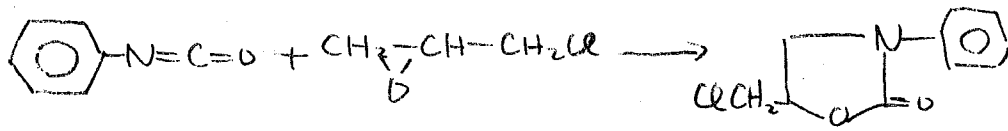


条件に於てこのように2-オキサゾリドン環が導入できることを見い出されたが、これはポリ塩化セニルに接着性、親水性、帯電防止性らを与えるために有効であると考えられる。

6.2 5-(3-フェニル-2-オキサゾリドンニル)メチルアクリレートの合成と重合

今まで合成したポリマーはすべてNの位置で主金属に結合したものであるが、2-オキサゾリドン環のC部で主金属に結合したポリマーの合成について検討した。3-フェニル-5-クロロメチル-2-オキサゾリドンを合成し、これとアクリル酸との反応により5-(3-フェニル-2-オキサゾリドンニル)メチルアクリレートを合成し、これをラジカル重合させた。3-フェニル-5-クロロメチル-2-オキサゾリドンの合成は2-フェニル β -1,3-オキサチオランとエチルホルミドリンの反応⁴⁵⁾により得られた報告があるが、著者はトリ

専に報告⁴⁶⁾されているイソシアネートとエポキシサイドの反応による合成
 14。これとアクリル酸との反応を DMF 中で行った、目的のモノ-
 を得ることはできなかった。



モノ-の確認は紫外吸収スペクトルと元素分析で行なった。
 元素分析は計算値によく一致。紫外吸収スペクトルでは 1750 cm^{-1}
 cm^{-1} は $\text{C}=\text{O}$, 1715 cm^{-1} はエステル $\text{C}=\text{O}$ から観察され、
 また 1620 cm^{-1} は二重結合, $1600, 1500\text{ cm}^{-1}$ はフェニル基に
 由来する吸収がみられる。重合はアゾビスイソブチロニトリル (AIBN)
 を用いて行った。 $[\eta] = 0.21$ (30°C , DMF 中) のものを得た。このポリ-
 2-は DMF, DMSO にはよく溶けるが、水、アルコール、一般有機溶
 媒には不溶である。モノ-とポリ-の紫外吸収スペクトルを図 6-1, 図 6-2 に示した。

図6-1. 5-(3-フェニル-2-オキサゾリドニル)メチル
アクリレートの特外スペクトル (KBr錠剤)

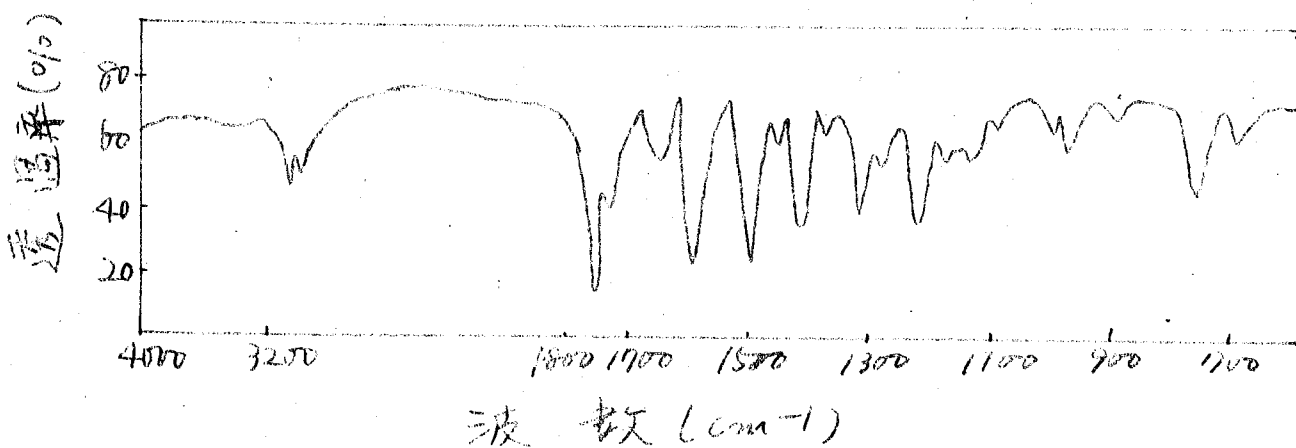
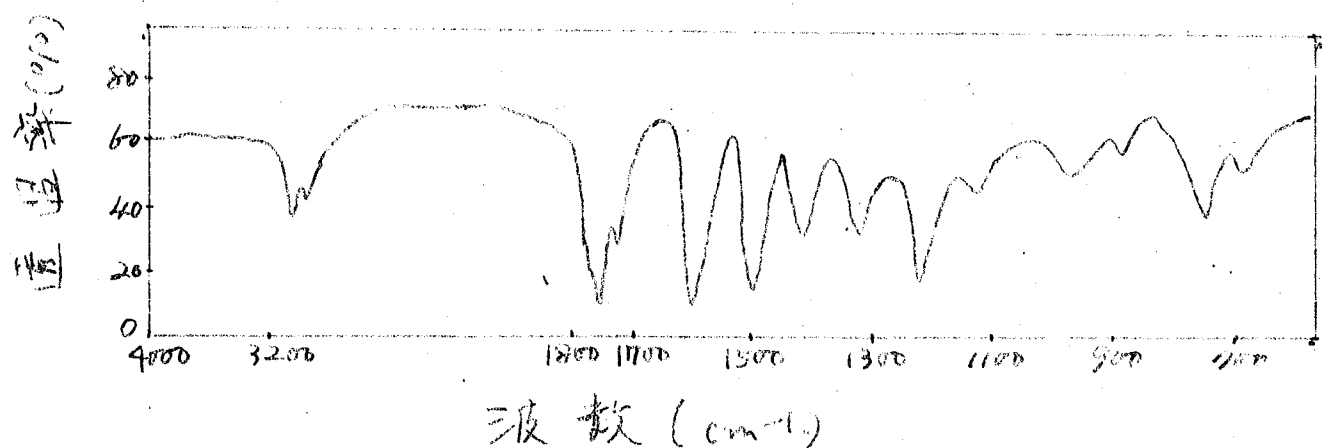


図6-2. ポリ-5-(3-フェニル-2-オキサゾリドニル)メチル
アクリレートの特外スペクトル (KBr錠剤)



6.3 実験

6.3.1 β -クロロエチルクロロフォーマイトの合成

322gのエチレンクロロヒドリンに0°Cに保ちながらホスゲンを吹き込む。理論量の重量に達すると吹き付けをやめ室温に放置して塩化水素の発生がやむまで放置する。もし理論量に達しない場合はさらにホスゲンを吹き付け、この操作を繰り返す。こうして生成した反応物を約2時間置流して、その後蒸留を行なった。570g(収率90%)のエステルが生成した。沸点154-156°C(文献値149-153°C⁴⁷⁾, 152-153°C³⁸⁾)

6.3.2 *N*-置換- β -クロロエチルカルバミイトの合成(1例)

β -クロロエチルクロロフォーマイト 44g(0.3モル)を50g(0.27モル)のラウリルアミンと146g(1.41モル)のトリエチルアミンの混合物に加えて、75°Cに加熱し2時間反応させた後、800mlの水に投入すると生成物が分離してくる。これを口置、減圧で乾燥、エーテルから再結晶した。

6.3.3 *N*-アルキル-2-オキサリリドンの合成(1例)

N-ラウリル- β -クロロエチルカルバミイト 29.5g(0.16モル)を7.5gのナトリウムと200mlのエチルアルコールからつくったアルコールの

溶液に加えて、 $75-80^{\circ}\text{C}$ で5時間反応させた後、1ℓの水に投入すると、生成物が分離しているので、これを口置にて減圧で乾燥した後、エタールで再結晶した。

6.4.4, N-ナトリウム-2-オキサリリドンとハロゲンアルキルの反応
2-オキサリリドンのナトリウム塩のベンゼン-テトラヒドロフラン溶液にハロゲンアルキルを滴下後、所定時間、温度で反応させた後、塩を口置し、口液から溶媒を除いて蒸留した。ポリ塩化セレンの反応は溶媒としてDMFを用いて行った。反応後塩を口置し、口液をエタールに投入してポリ2-を沈澱させた。乾燥後、さらにDMFにてかし、エタールで再沈澱し精製した。

6.4.5, 3-フェニル-5-クロロチル-2-オキサリリドンの合成
フェニルイソチオレート8.8g (0.074モル), エピクロロヒドリン9.0g (0.097モル), トリエチルベンジルアンモニウムクロライド0.6g, DMF 80mlの溶液を $120-130^{\circ}\text{C}$ で2.5時間反応させる。反応後、反応液を水中に投入すると黄褐色の結晶を得た。クロロホルムから再結晶 融点 $98-99^{\circ}\text{C}$ (文献値 103°C ⁴⁵⁾)

元素分析	計算値	C	H	N
(%)		56.75	5.10	6.60
	実験値	56.90	5.00	6.75

6.4.6, 5-(3-フェニル-2-オキサリリドニル)メチルアクリレートの合成

3-フェニル-5-ブロモナフレン-2-オキサリリドン 6.5g (0.03モル), アクリル酸 5.14g (0.07モル), トリエチルアミン 10ml, DMF 40ml, 少量 (0.2g) のハイドロキソンの入った溶液を 120-130°C に加熱して 6 時間反応させると塩酸塩が析出してくる。これを口置してこの溶液を少量の水に投入し、この溶液を塩化ナフレンで抽出する。この塩化ナフレン溶液を硫酸ナトリウムで乾燥した後、塩化ナフレンを除くと褐色の粘稠の液体を得た。これを蒸留すると目的の化合物を 20% の収率で得た。沸英 170-173°C/0.3

元素分析 (%)	計算値	C	H	N
		63.15	5.30	5.67
	実験値	63.00	5.40	5.70

6.4.7, 5-(3-フェニル-2-オキサリリドニル)メチルアクリレートの重合

モノ 1.33g, AIBN 0.038g, DMF 10ml を封管中に仕込み、80°C で 6.5 時間反応させた後、その反応混合物をエーテルに投入すると白い塊が現れ沈殿してくる。これを口置、減圧乾燥した。収量 1g。融英 115-120°C, 粘度は 30°C, DMF 中で測定した。

元素分析 (%)	計算値	C	H	N
		63.15	5.30	5.66
	実験値	62.80	5.36	5.81

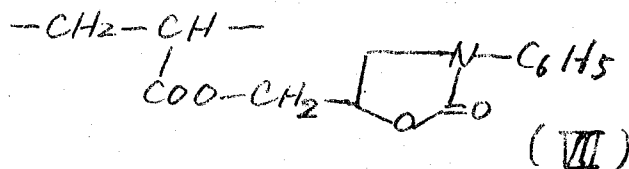
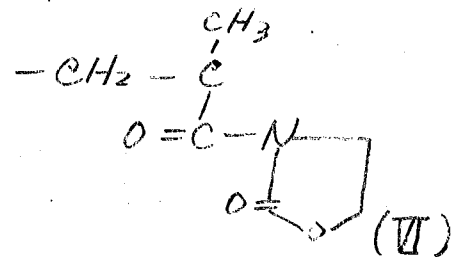
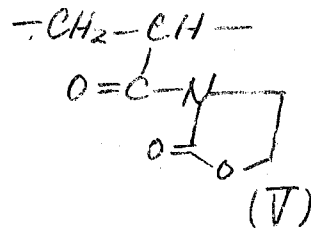
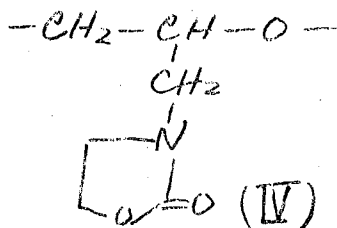
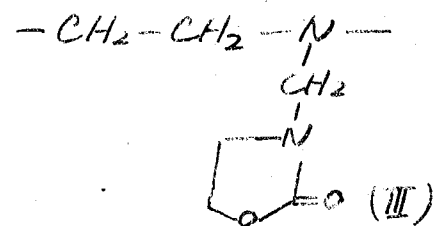
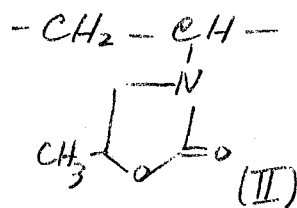
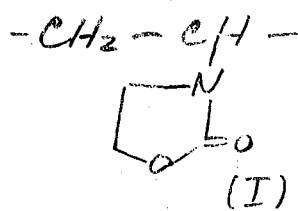
第3篇 2-オキサゾリドン環をもつ高分子および

2-オキサゾリドン誘導体の性質

第1章 緒言

第3篇では第2篇で合成した2-オキサゾリドン環をもつポリマーの性質—特に吸着性—について論ずる。

第2章では活性水素化合物として、フェール、ベンゼンスルホン酸、核酸塩基らを選び次に示すポリマーに対するこれらの吸着量を測定し、さらにその吸着機構を検討した。またポリマー(I)と種々の活性水素化合物との平衡定数を決定し、熱力学的に考察した。



第3章では2-オキサゾリドン環をもつポリマーにするハロゲンアルキル、ハロゲン類の吸着量を測定し、吸着機構を考察した。

第4章では2-オキサゾリドン環の吸着性を利用して、セニルフェール、メタアクリル酸を重合前に配列して重合させる組織化重合 (Organized Polymerization) が試みられた。

第5章では安定な化合物である2-オキサゾリドンの開環性について考察した。2-オキサゾリドンは熱によって脱炭酸してポリエチレンイミンになる。前者は酸、イミドと2-オキサゾリドンを加熱するにより、ポリアミドエステル、ポリアミドが簡単に合成できることを示した。

第2章. 2-オキサゾリドン環をもつ高分子による活性水素化合物の吸着とその吸着機構.

2.1 ポリ-N-ビニル-2-オキサゾリドン(I), ポリ-N-ビニル-5-メチル-2-オキサゾリドン(II)による吸着.

(I)あるいは(II)の水溶液にフェノールを添加していくと、白色の沈澱が生じてくる。この現象はポリ-N-ビニル-ピロリドン(PVP)にもみられる。しかしポリアクリルアミド、ポリビニルアルコールなどにはこの現象はみられない。この沈澱を取り出し、この沈澱中に含まれるフェノールの量を定量した結果を表2-1に示す。ポリマー(I), (II)の溶媒に対する溶解性は表2-2である。沈澱の溶解性は表2-2で示した化合物と変わらないが、ポリマー単独より溶解性は悪い。極性溶媒、エーテルやテトラヒドロフラン(THF)のようなエーテル系の溶媒で、この沈澱物を還流すると、沈澱中のフェノールはポリマーからはずれてくる。一方、4塩化炭素、*n*-ヘキサンのような非極性溶媒で還流してもフェノールはポリマー中に残っている。従ってこのポリマーとフェノールの結合力は水素結合のようなそれほど強くはない力で結合していることがわかる。また低分子のN-ブチル-2-オキサゾリドン、N-アセチル-2-オキサゾリドン、2-オキサゾリドンとは沈澱はつくらない。

表2-1 2-オキサソリドンポリマーフェーイルコンプレックス中の
フェーイル含有量

ポリマー	フェーイル含有量 ⁴⁾ (モル%)
I ¹⁾	35.8
II ²⁾	42.6
PVP ³⁾	27.9
ポリアクリルアミド	沈澱物をつくらない

1) Drechselの方法⁴⁾で合成した。

2) 分子量 1.65×10^5

3) 分子量 4×10^4

4) 2-オキサソリドン環1個につきフェーイル1分子吸着すると仮定しこれを100とする。

表2-2 ポリマー(I)、(II)の溶解性

溶解する溶媒	溶解しない溶媒
水	ベンゼン
アルコール	クロルベンゼン
DMF ¹⁾	ジオキサン
DMSO ²⁾	テトラヒドロフラン
クロホルム	石油エーテル
塩化メチレン	エーテル
ギ酸	
酢酸	
m-クレゾール	

1) ジメチルホルムアミド

2) ジメチルスルホキシド

2.2 2-オキサリリドン環をもつポリエチレンイミン(Ⅲ)による吸着.

(Ⅲ)によるフェール、ベンゼンスルホン酸等の吸着を行なった結果を表

2-3に示す.

表2-3 (Ⅲ)による吸着.

番号	ポリマー (水溶液)	添加物 (水溶液)	見かけの 状態	アルカリの 添加	沈澱液中の フェール含量(モル%)
1	Ⅲ ¹⁾	ピクリン酸 (メタール溶液)	沈澱する (黄色)		
2	"	安息香酸	沈澱せず	沈澱せず	
3	"	p-トルエンスル ホン酸	白くになる	沈澱する	
4	"	フェール	沈澱せず	沈澱する (黄色)	22.54
5	Ⅲ ²⁾	フェール	白くになる	沈澱する (黄色)	44.18
6	PE ³⁾	ピクリン酸	沈澱する (黄色)		
7	"	p-トルエンスル ホン酸	沈澱せず	沈澱せず	
8	"	フェール	沈澱せず	沈澱せず	

1) 置換率 61 モル% (ポリエチレンイミン(分子量 3060)より合成)

2) " 100 モル% (N-(1-アジリ)メチル)-2-オキサリリドンを開環重合した物)

3) ポリエチレンイミン分子量 3060

表2-3からわかるように安息香酸とは沈澱をつくらない。このこと、
 にかいては後で述べる。実験番号1と6では両方ともセクリン酸と沈澱
 をつくるので、2-オキサゾリドン環の効果はわからないけれども、実験番号3と
 7, 4と8を比較してみると、ポリエチレンイミンはポートランドセクリン酸、フェール
 の両方とも沈澱をつくらないが、2-オキサゾリドン環を含むポリエチレンイミ
 ンはこの両方とも沈澱をつくる。従って2-オキサゾリドン環が重要な役割を
 していることがわかる。

2-オキサゾリドン環をもつポリエチレンイミンはポートランドセクリン酸、
 フェールと混合した際は白くにごるが、沈澱があまりない。これに少量の灰を加えると簡単に沈澱が出来る。この理
 由にかいては後で述べる。実験番号4と5を比較してみると、2-オキサゾリ
 ドン環の含有量の大きい方が、その沈澱中には含まれるフェールの含有量
 も大きいことから、フェール、ポートランドセクリン酸の両者には2-オキサ
 ゾリドン環が重要な役割をしているのは確かである。

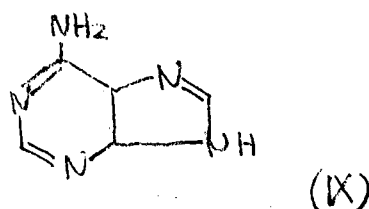
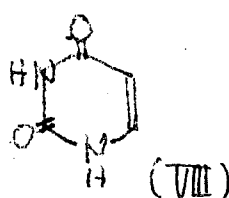
2.3 ポリ-N-グリニエール-2-オキサゾリドン(Ⅳ), ポリ-N-アクリル-2-オ
 キサゾリドン(Ⅴ), ポリ-N-メタアクリル-2-オキサゾリドン(Ⅵ), 5-(3-フェール
 2-オキサゾリドン)メチルアクリレート(Ⅶ)による吸着

：低分子量($\eta = 0.25$)の(Ⅳ)の水溶液にフェール水溶液を加え

ると粘稠な沈澱が生じてくる。これを分離して乾燥し bromide-bromate 法でフェール含有量を定量すると 19.6 モル % であった。一方、高分子量 ($[\eta] = 0.44$) のものは水に不溶なので、このポリマーをフェール水溶液に分散させて、約 3 時間振ると、この溶液のフェール減少量から計算すると 100 モル % のフェールを吸着していることがわかった。また (V), (IV), (III) の場合も水に不溶なので、同様の方法でフェールの吸着量を測定すると、それぞれ 138.6, 90, 28 モル % であった。このように 2-オキサゾリドン環をもつ種々のポリマーはフェールをよく吸着することからわかったが、これをまとめてみると表 2-4 のようになる。

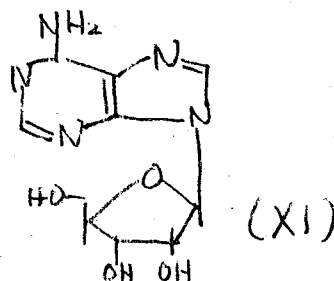
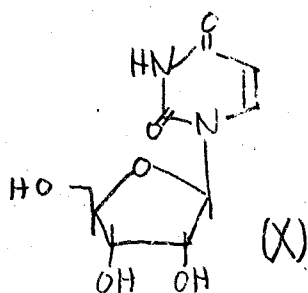
2-4. ポリ-N-メタアクリロイル-2-オキサゾリドン (II) による核酸塩基、ヌクレオシドの吸着

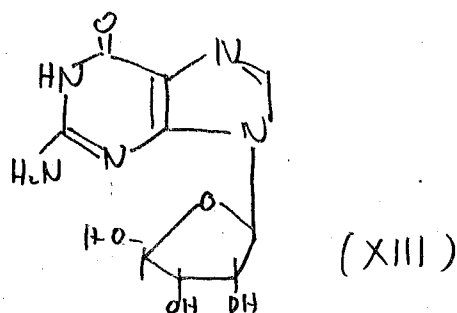
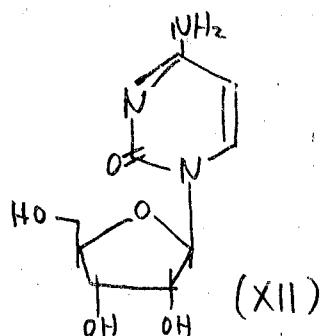
活性水素をもつ核酸塩基—ウラシル (VIII), アデニン (IX) および



ヌクレオシド—ウリジン (X), アデノシン (XI), シチジン (XII), グアノシン (XIII) 等の

その





吸着をポリマー(Ⅳ)を用いて行なった。塩基類の所定濃度の水溶液をつくり、これにⅣを分散させて、溶液中の残存塩基類を紫外吸収スペクトルで定量し結果を表2-5に示した。

これらの結果は天然の核酸関連物質を分離採取するのに2-オキサリリドンポリマーが有効であることを示すものである。この中には活性水素をもつ化合物を2-オキサリリドンポリマーはよく吸着するが、この吸着の結合力はどのようなものであるかという点を明らかにするために次の研究に着手した。

表2-4. 2-オキサゾリドンポリマーによるフェーイルの
吸着量

均一系 (現溶液中のフェーイル含有量 モル%)	
ポリマー	フェーイル含有量 (モル%)
I	35.80
II	42.60
PVP	27.90
III ¹⁾	22.54
IV ²⁾	44.18
IV	19.60
不均一系	
ポリマー	フェーイル含有量 ³⁾ (モル%)
V	74.0
V	112.6
VI	64.0 ⁴⁾
VII	58.3
ポリスチレン	26.0

1) 置換率 60 モル%

2) " 100 モル%

3) ポリスチレンの吸着量を差引いたもの

4) VIを除く他のものはフェーイル含有量がポリマーの5倍モル濃度溶液中で測定した。VIは1:1溶液で測定した。

表2-5. ポリ-N-メタアクリル-2-オキサゾリドン(VI)に
 対する核酸塩基とスクレオシドの吸着

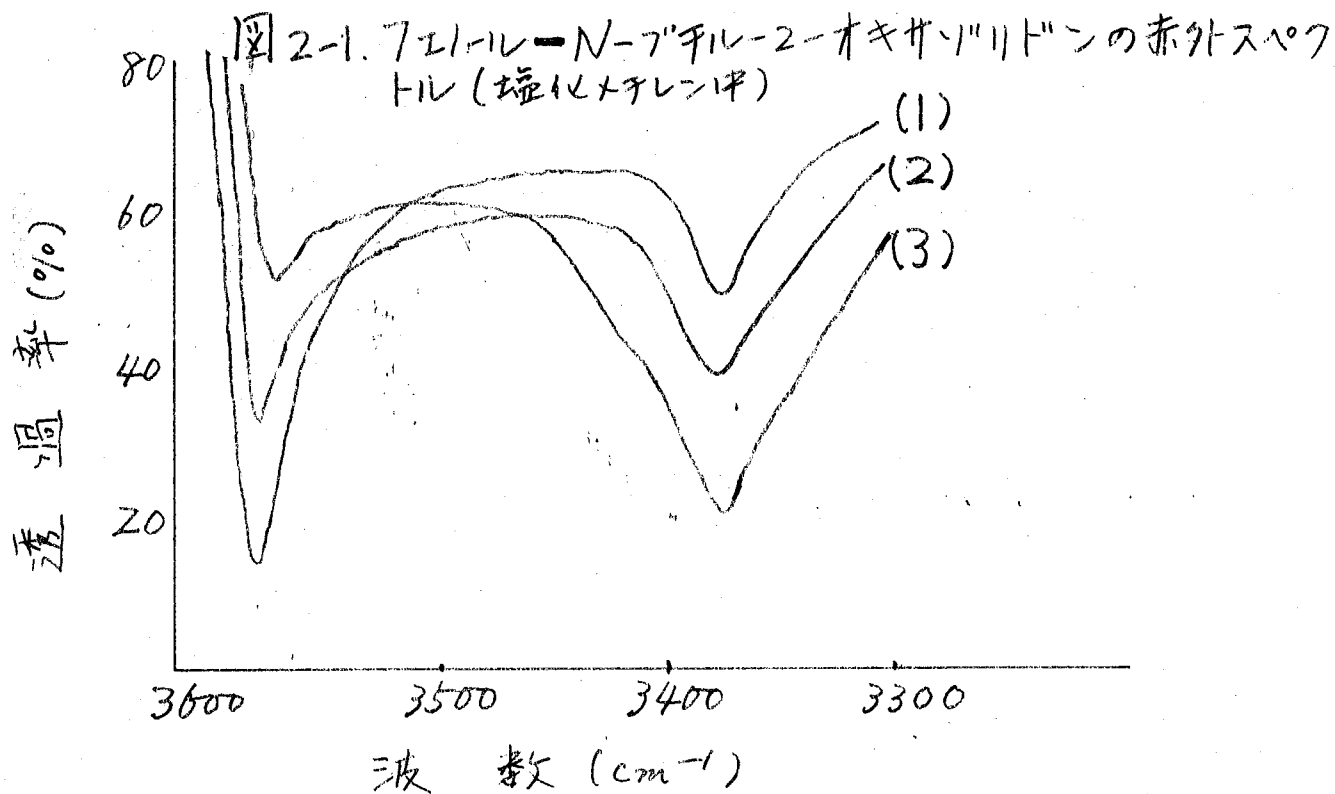
核酸塩基	吸着条件 ¹⁾ (mmole/l)	λ_{max} (m μ)	吸着量 ²⁾ (μ l%)
ウラシル(IV)	16	261	43.0
アデニン(V)	2.5	261	14.2
スクレオシド			
ウリジン(VI)	10	263	5.9
アデニン(VII)	10	260	5.3
シチジン(VIII)	10	271	0
グアニン(IX)	1.06	253	6.2

1) 所定濃度の 50 ml にポリ-2-(VI) を 50 mg 分散させ、
 室温で 5 時間攪拌。

2) 2-オキサゾリドン環 12 に 7.5 塩基 1 分子吸着すると仮定
 して求め、100 % とした。

2.5 2-オキサゾリドン環をもつ種々のポリマーとフェーールの相互作用.

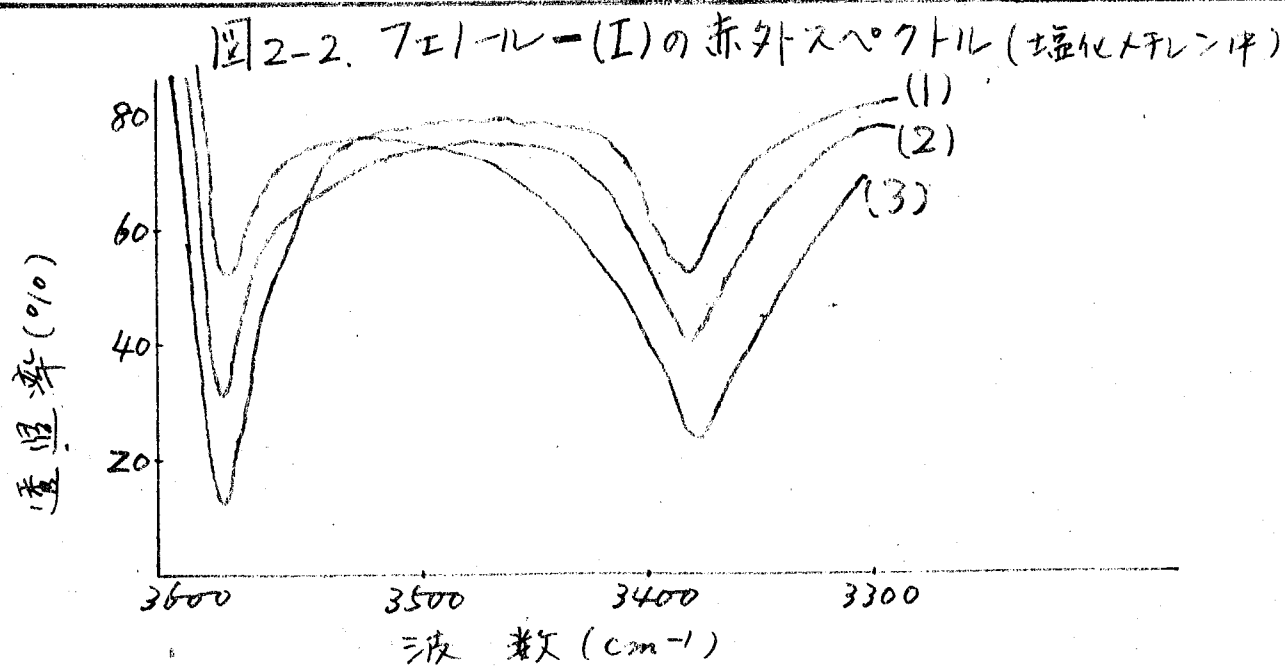
フェーールの塩化ナトリウム溶液にモデル化合物であるN-ブチル-2-オキサゾリドン, またはポリ-N-セニル-2-オキサゾリドン(I)を加えていくと図2-1, 図2-2で示すようにフリーのOH基はもとより吸収(3580cm^{-1})が減り、一方水素結合したOH基(bonded OH)の吸収(3380cm^{-1})が増加することを見出した。さらに2-オキサゾリドンのカルボニル基の吸収(1740cm^{-1})がフェーールとコンプレックスをつくることにより短波数(1726cm^{-1})に移動することを見出した。坪井⁽⁴⁸⁾は4塩化炭素溶液中でフェーールのフリーのOH基の吸収がエーテルの添加により減り、一方 bonded OH 基の吸収が増大することから、フェーールとエーテル間の相互作用は水素結合であると結論している。このことからわかるように著者の結果は2-オキサゾリドンのカルボニル基とフェーールのOH基の水素結合が存在し、このコンプレックスの結合力は水素結合であることが確かである。さらに種々の置換フェーールとN-ブチル-2-オキサゾリドン(モデル化合物)あるいは



(1) フェーラル 1.10 equiv/l

(2) フェーラル 1.10 equiv/l + N-ブチル-2-オキサリリドン 4.32×10^{-2} equiv/l

(3) フェーラル 1.10 equiv/l + N-ブチル-2-オキサリリドン 1.66×10^{-1} equiv/l



(1) フェーラル 1.10 equiv/l

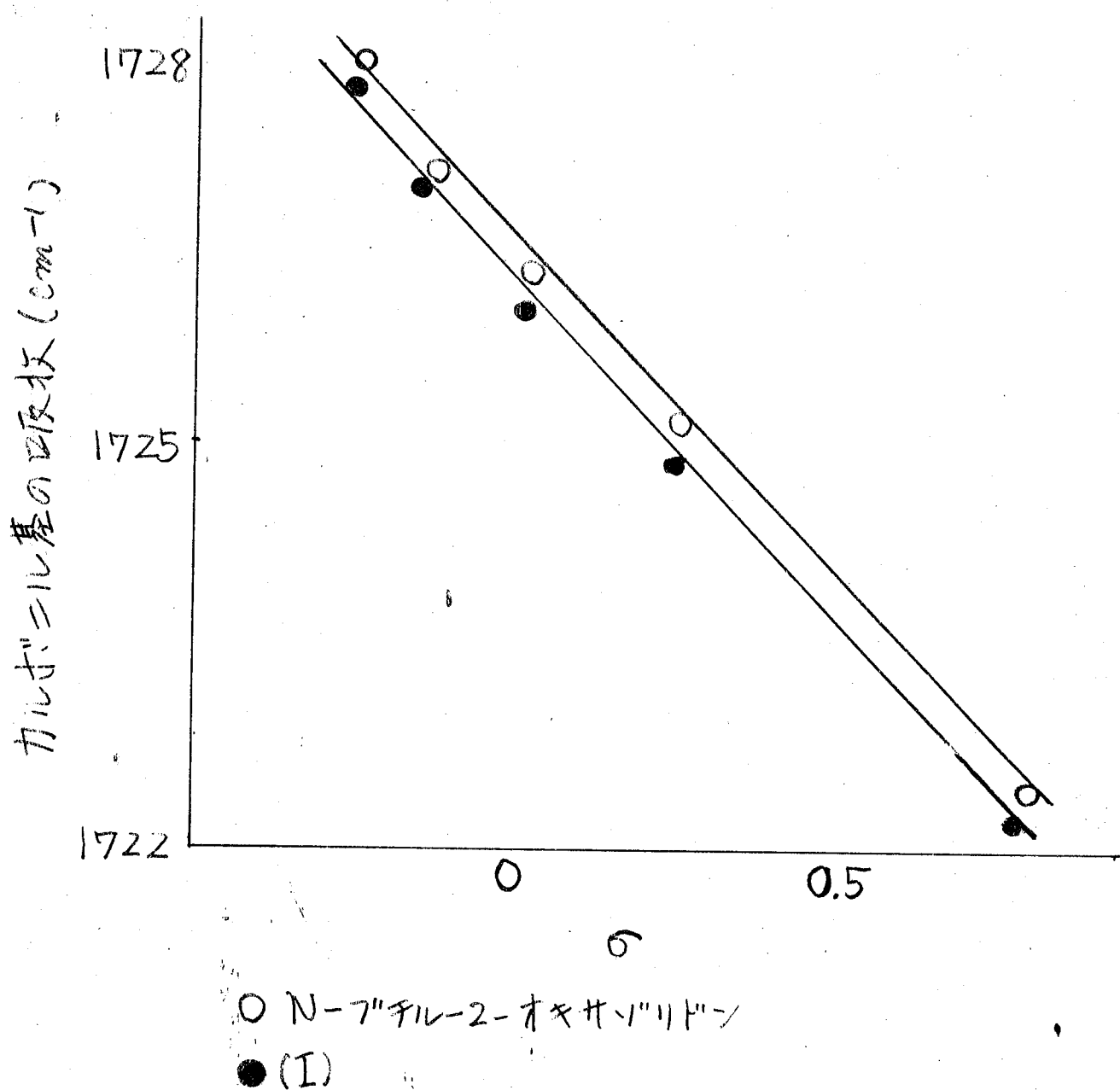
(2) フェーラル 1.10 equiv/l + (I) 4.00×10^{-2} equiv/l

(3) フェーラル 1.10 equiv/l + (I) 1.00×10^{-2} equiv/l

表2-6 . 置換フェノール存在における2-オキサゾリドン
のカルボニル基の赤外吸収スペクトル

置換基(パラ)	カルボニル基の吸収 (cm^{-1})	
	N-ブチル-2- オキサゾリドン	(I)
OCH_3	1727.8	1728.0
CH_3	1727.1	1727.3
H	1726.1	1726.4
Cl	1724.9	1725.2
NO_2	1722.2	1722.5

N-ブチル-2-オキサゾリドン, (I) 0.1モル/l, フェノール 1.0モル/l
溶媒: 塩化メチレン

図2-3. カルボニル基の吸収と σ の関係

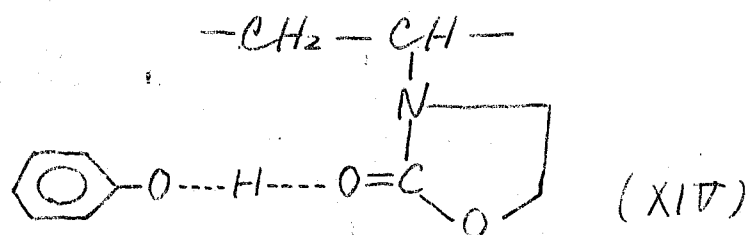
(I)の相互作用について同様に検討すると表2-6に示すように、これらのカルボニル基の吸収はフェーールの酸性が増すと低波数に移動し、そのシフトとフェーールの置換基についてのハナットの介値の間に図2-3で示すように直線関係が得られた。

前述したようにポリマー(I)、(II)もフェーール水溶液に添加すると、たゞちに白色の沈澱が生じてくるが、ポリマー(II)の場合は沈澱は得られない。1カレシ量のアルカリ(NaOH , NaOCH_3 など)を加えると、あつては(II)-フェーールのコンプレックスが沈澱してくる。この溶液に塩酸の添加し pH 6.5 くらいになると、沈澱はまた完全に溶けてしまい、均一な溶液となる。このことは酸性状態では解離したプロトンが優先的に2-オキサゾリドンと相互作用し、2-オキサゾリドン環とフェーールの水素結合による相互作用が阻害されるために沈澱が得られない結果と解釈できる。また尊雄¹は(II)-フェーールのコンプレックスの赤外吸収スペクトルにおいては2-オキサゾリドン環のカルボニル基の吸収(1740 cm^{-1})が低波数(1730 cm^{-1})に移動すると共に、ポリエチレンジアミン中の N-H の吸収(3350 cm^{-1})が高波数(3400 cm^{-1})に移動する二つが認められる。

これは2-オキサゾリドンのカルボニル基とフェーノールの相互作用
 によって、モトのポリ2-におけるNHと2-オキサゾリドン環の分子
 内、分子間の水素結合が阻害されたためであろう。

次に(I), (II), (III), (IV), (V) - フェーノールとのコンプレックスにお
 いて、それぞれのカルボニル基の吸収が低波数に移動する
 のに対し、アクリル系のポリ2-(IV), (V)においてはカルボニル基
 の赤外吸収波数はほとんど移動しない。また特異的であ
 る。(I) - フェーノールコンプレックスの相互作用を検討したと同様、
 フェーノールの塩化メチレン溶液にN-アセチル-2-オキサゾリ
 ドンを加えていくと、フェーノールのOH基のフリーの吸収が減り、
 bondedしたOH基の吸収が増大するとは前述の場合と
 同様である。(図2-4)。一方N-アセチル-2-オキサゾリドン, N-
 アセチル-N-メチルアセトアミドとフェーノールの相互作用でもポリ2-
 (IV), (V)の場合と同様、それぞれの二つのカルボニル基(ウレタン
 とアミド)の吸収に変化がかなり起こった。

以上の結果は次のように推定するのが妥当であろう。ポリ2-
 (I), (II), (III), (IV), (V)とフェーノールのコンプレックス生成は(XIV)に
 示すように、カルボニル基とフェーノールの水素結合でめらう。



1,4-ポリマー(IV)、(V)ではXIVのような五員環構造をとり、
 ウレタンとアミドのカルボニル基の両方に水素結合している構造を
 考えた方が妥当である。水素結合は二つのカルボニル基におい
 て分配され、おのおののカルボニル基は認められるほどの赤外吸
 収の変化はあらわれないであらう。1,4-フェニールのOH基の水素結
 合による赤外吸収の変化は図2-4で示したように明白に
 存在する。このような3つの酸素原子間での水素結合の存在する
 ことはSchulbach, Dango⁴⁹⁾はスルホラン-7エーテルの
 コンプレックスで、7エーテルの水素原子が二つのカルボニル基
 に配位している構造(XV)を提出した例でも支持される。

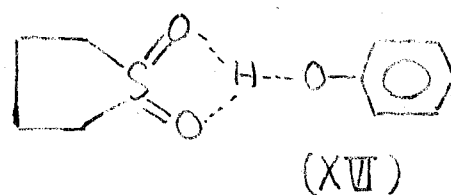
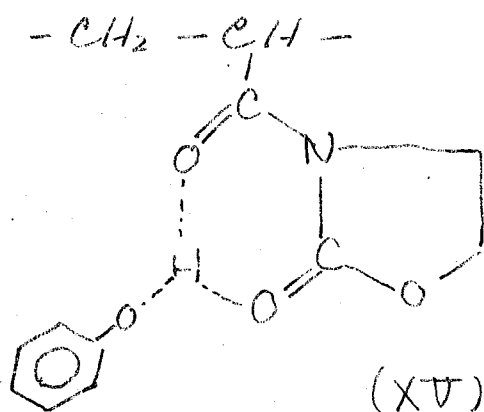
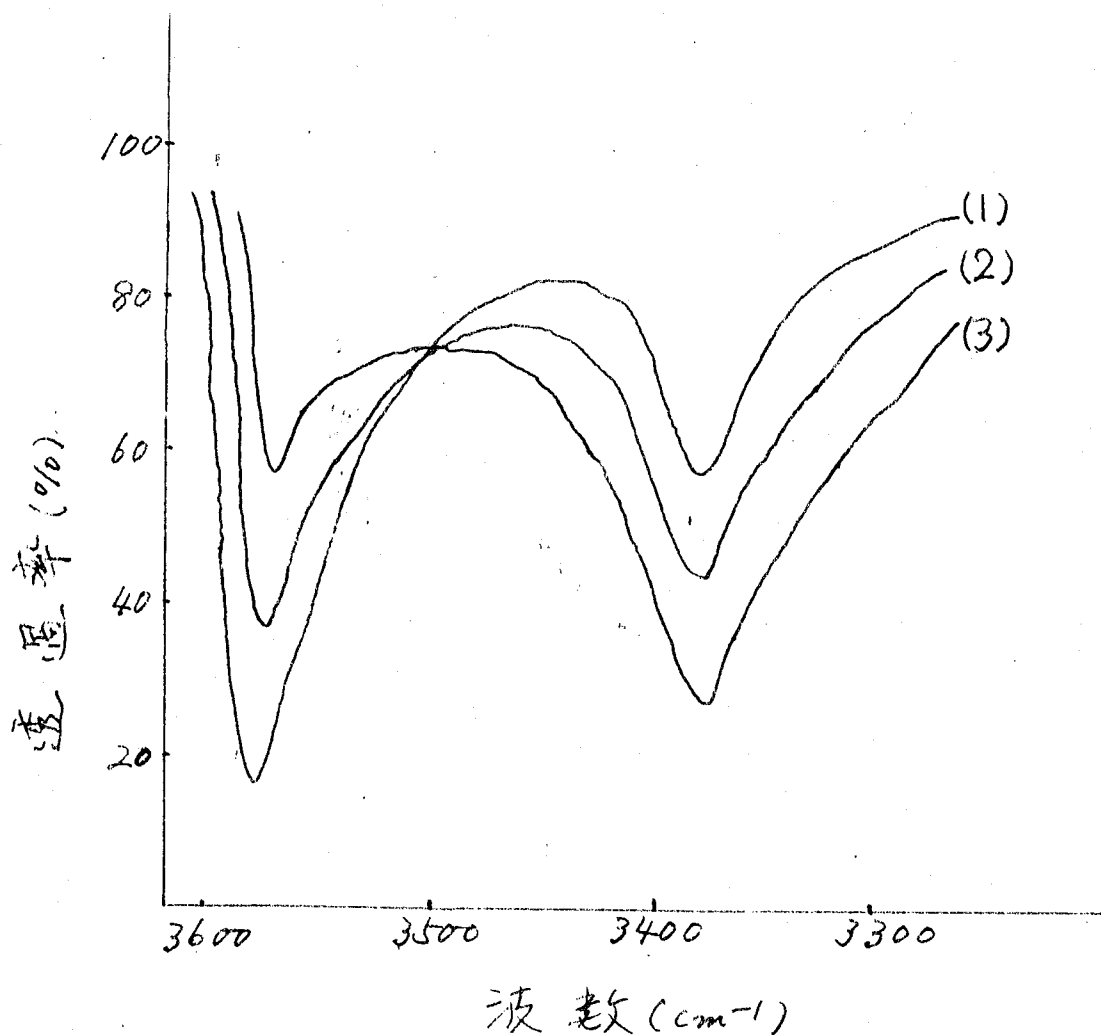


図2-4. フェノール—*N*-アセチル-2-オキサリドンコンプレックスの赤外スペクトル(塩化メチレン中)

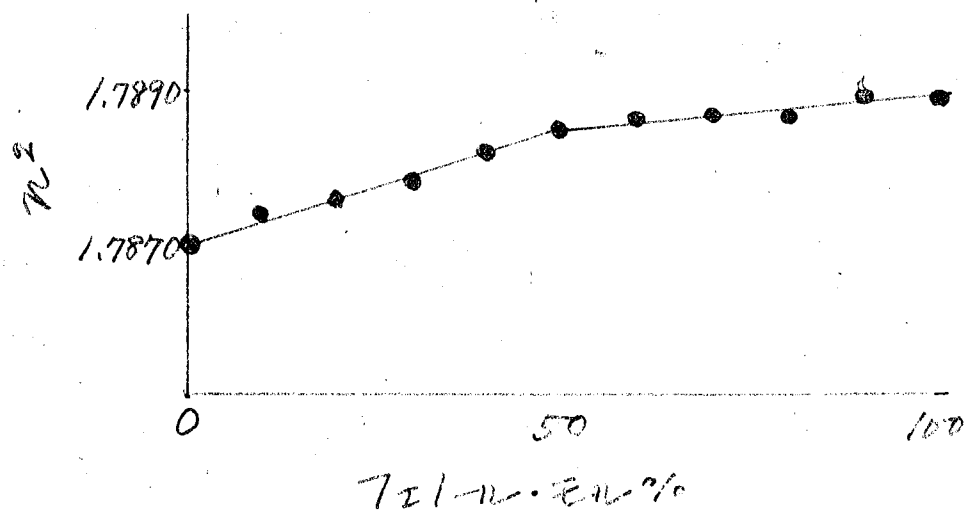


フェノール; (1), (2), (3), 0.1 モル/l

N-アセチル-2-オキサリドン; (1) 0, (2) 0.1 モル/l
(3) 0.3 モル/l

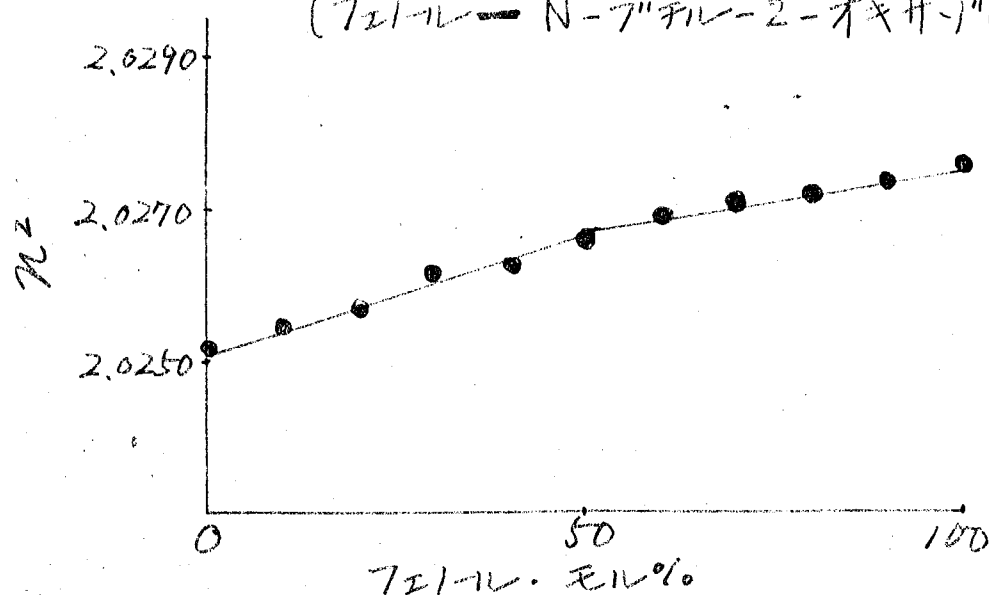
次に屈折率測定により 2-オキサゾリドンとフェーールの相互
 作用を検討した。Giles⁵⁰⁾ は溶液中 溶質間の相互作用の
 存在は溶質の全濃度を一定に保ちながら、種々の異なった相
 対濃度の溶液の屈折率を測定することによって示される
 ことを報告している。すなわちその溶質間に相互作用がない場合
 は屈折率の二乗(n^2)と溶質のモル分率間に直線関係があ
 るはずであるが、分子間相互作用が存在する場合は変曲点か
 現われ、その変曲点からコンプレックスを形成する溶質のモル比
 が決定できるのである。例えばデカリン-エタール系では n^2
 とモル分率の関係に直線関係が成立するか、ベンゼン-エタ
 ルではモル分率50モル%のところに変曲点が見られる。従って
 ベンゼン-エタール1:1のコンプレックスを生成していることを示
 すわけである⁵¹⁾。著者は2-オキサゾリドン、N-ブチル-2-オキサ
 ゾリドンとフェーールの相互作用を検討するため、オキサゾリドン類
 とフェーールの全濃度をそれぞれ0.1モル/l, 0.2モル/lに保ち
 ながら、異なった相対濃度の溶液の屈折率を測定し、図2-5,
 図2-6に示すように、両方とも50モル%付近に変曲点があり、これ
 からフェーールと2-オキサゾリドン環の間で1:1のコンプレックスが

図2-5. 屈折率の二乗(n^2)とフェール含有量(モル%)の関係.
(フェール—2-オキサリリドン系)



測定温度, 25°C; 全濃度, 0.1モル/ℓ
溶媒, 水

図2-6. 屈折率の二乗(n^2)とフェール含有量(モル%)の関係.
(フェール—N-ブチル-2-オキサリリドン系)



測定温度, 25°C; 全濃度, 0.2モル/ℓ
溶媒, 水

形成されていることがわかる。

2.6 実験

2.6.1, 均一系での2-オキサリリドンポリマー-フェーラルコンプレキスの分離

150 mlの水に10 gのフェーラルをとけた溶液に10 mlの水に1 gのポリマーをとけた溶液を徐々に滴下する。沈澱が溶液から分離してくる。これを分離して減圧で乾燥した。コンプレックス中のフェーラル含有量は bromite-bromate 法で定量した。III-フェーラルの場合はコンプレックスが分離してくるだけで、この溶液に少量のアルカリを添加して分離させた。

2.6.2, ポリ-N-グリシジル-2-オキサリリドン(IV)-フェーラルコンプレックス生成

20 mlの水に0.874 gのフェーラルをとけた溶液に10 mlの水に0.05 gの IV ($[\eta] = 0.25$) ととけた溶液を徐々に加え、分離してくる沈澱を減圧で乾燥し、コンプレックス中のフェーラル含有量は bromide-bromate 法で定量した。一方、水にとけぬ IV ($[\eta] = 0.44$) では10 mlの水に0.437 gのフェーラルをとけた溶液に0.1 gの IV を加え、室温で3時間攪拌した後、コンプレックス

中のフェノールの含有量は溶液中のフェノールの減少量から決定した。

2.6.3. ポリ-N-アクリル-2-オキサリリドン(V)-フェノールコンプレキス生成

10mlの水に0.44g (4.7mmole)のフェノールを溶かした溶液に0.1g (0.7mmole)の(V)を分散させ、室温で3時間攪拌する。

コンプレキス中のフェノール含有量は溶液中のフェノール減少量から計算した。(V)-フェノールコンプレキスを生成した後、その溶液

の2mlを10mlの水に入れ、この溶液に0.1NのKBr-KBrO₃

溶液25mlを加え、次に濃塩酸1mlを加え、15分間、

時々攪拌しながら放置する。その後KIを1g加えて遊離した

I₂を0.1Nのチオ硫酸ナトリウムで滴定する。水に不溶性のポリ2-は全てこの方法に従った。

2.6.4. ポリ-N-タアクリル-2-オキサリリドン(II)に対する核酸塩基、ヌクレオシドの吸着

所定濃度の核酸塩基、ヌクレオシドの溶液50mlに(II)を50mg加え、室温で約3時間振とうし、溶液中の核酸塩基、ヌクレオシドの減少量から吸着量を計算した。減少量は紫外

スペクトルから求めた。

2.6.5 紫外吸収スペクトルと屈折率の測定

紫外吸収スペクトルに対する色素結合の研究は Perkin-Elmer 125 spectrophotometer を用い、屈折率は Erma-refractometer を用いた。

2.7 ポリ-N-セニル-5-メチル-2-オキサゾリドン(II)と活性水素化合物との平衡定数の決定

水溶液系中での2-オキサゾリドンポリマーと活性水素化合物との平衡定数を検討し、さらに結合状態についての知見を得るために異なった温度で平衡定数を決定した。

ここで透析平衡のデータはすべて蛋白質による酸、塩基の吸着平衡に対し、Klotzら⁵²⁾によって与えられた式(1)を用いて評価した。そしてMolyneuxら⁵³⁾はポリ-N-セニル-5-メチル-2-オキサゾリドン(prop)の吸着平衡において式(1)の関係が成り立つことを明らかにしている。

$$\frac{1}{Y} = \frac{1}{nKa} + \frac{1}{n} \quad \text{---- (1)}$$

式(1)においてYは種々の濃度においてポリマーの基本単位(モノマー単位)あたりに結合する活性水素化合物のモル数、nはその最大値、aは平衡時において結合しているモノモル濃度、Kは平衡定数である。この場合、縦軸に $\frac{1}{Y}$ と $\frac{1}{a}$ をプロットし、図2-7に7E1-ル、図2-8に安息香酸を示したかゝる濃度に比例なく直線関係が得られる。他の場合(アニリン、パーヒドキシ安息香酸、レドールニール)も同様に直線関係が得

図2-7 ホリ-N-ビニル-5-メチル-2-オキサリリドン(II)-7エーテル
における $1/r$ と $1/a$ の関係

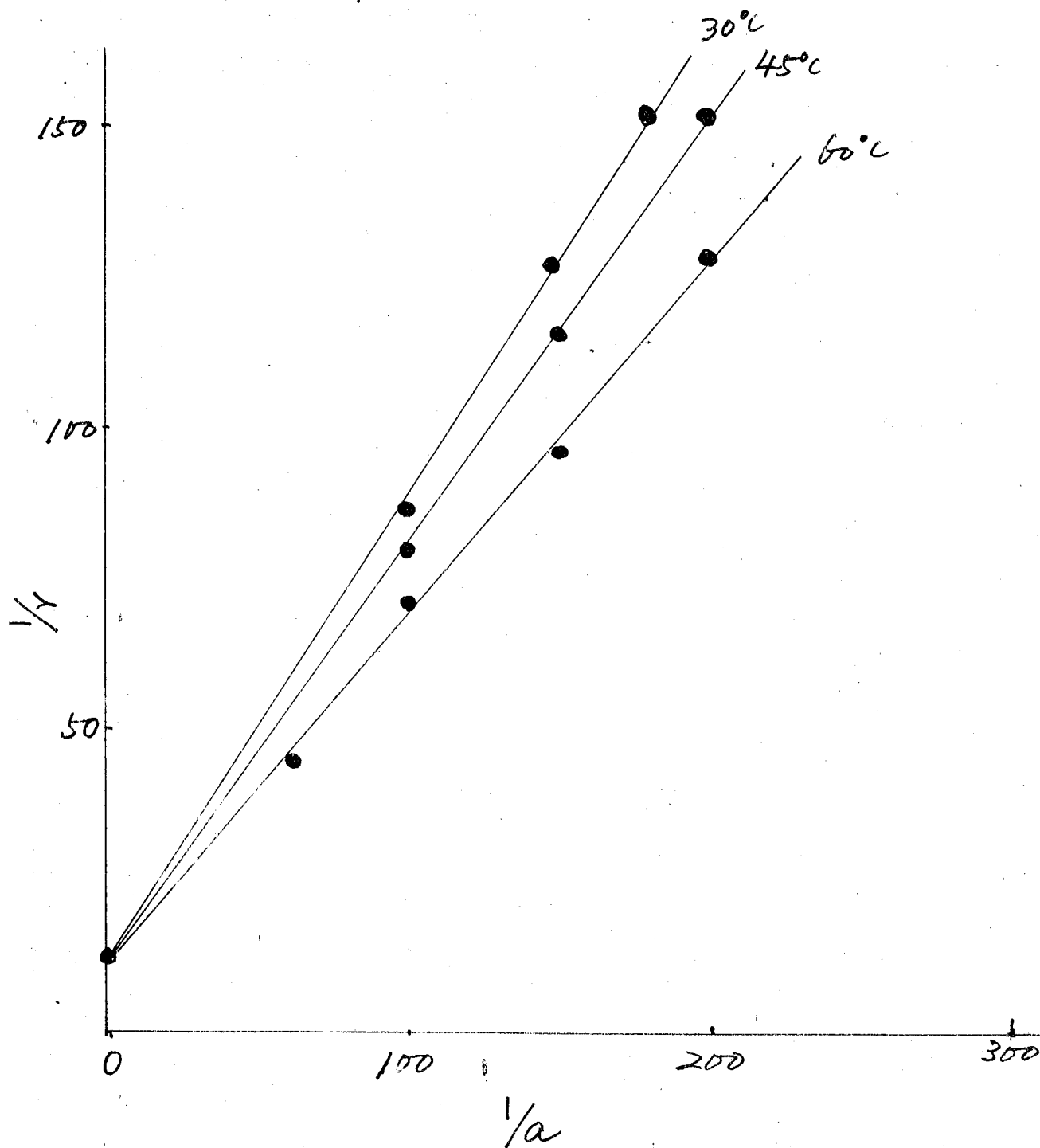
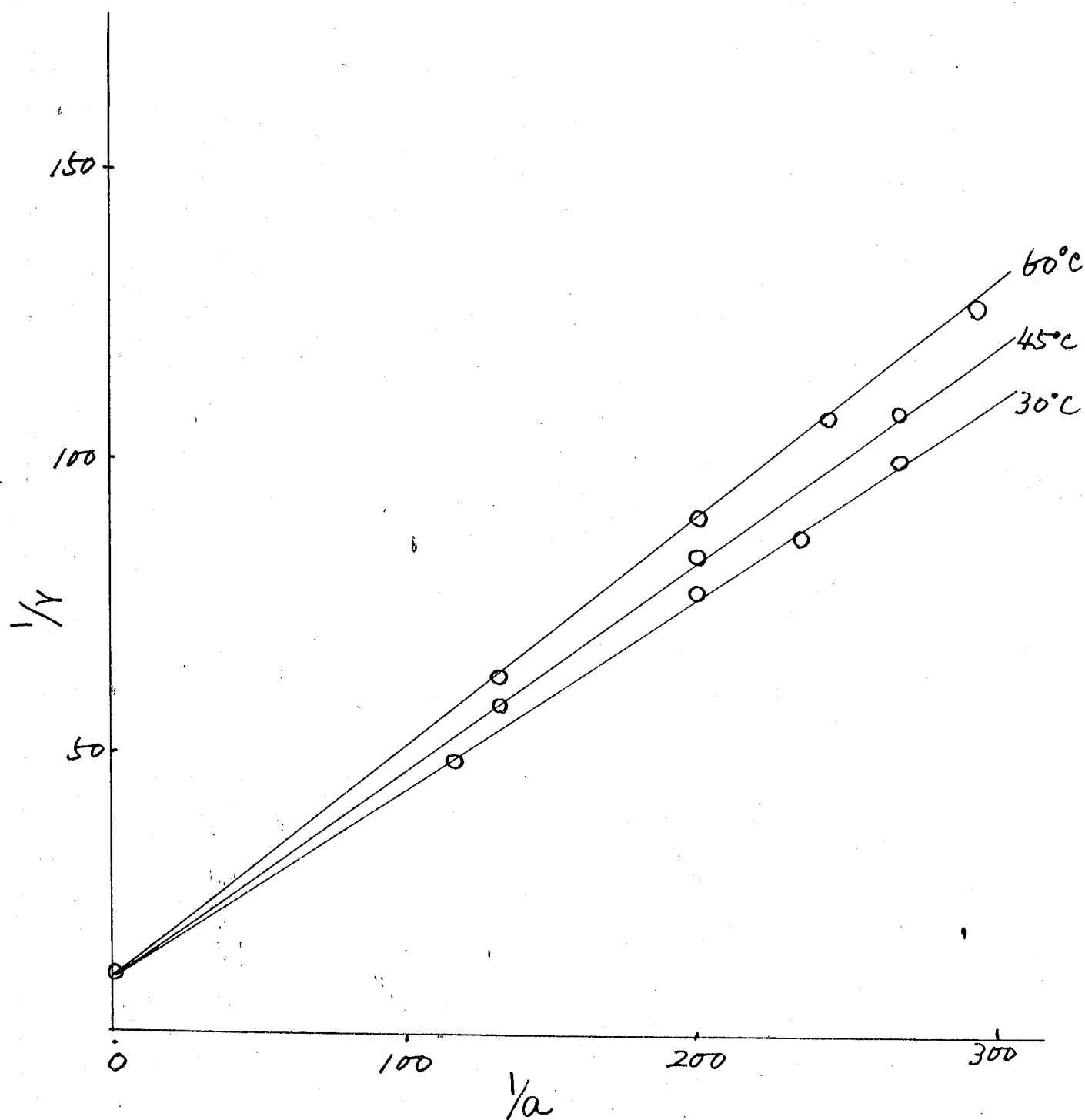


図2-8 ポリ-N-ビニル-5-メチル-2-オキサリリドン(II)-安息香酸
酸における $1/r$ と $1/a$ の関係



られる。勾配から $1/nK$, 切ペンから $1/n$ が決まる。 $1/n$ は基本単位あたりの結合位置の数の逆数 (= 2 では 1 分子の活性水素化合物を収容できるモル 2-単位の最小の数) である。これらの直線関係から平衡定数 K を求めると表 2-7 のようになる。

表 2-7 の値を用い $\Delta F = -RT \ln K$ から自由エネルギーを、

$\Delta H = RT^2 d \ln K / dT$ から エンタルピー変化を計算すると表

2-8 のようになる。表 2-8 の熱力学データを考察してみると

全てのエントロピー変化は正で、エンタルピー変化はフェーイル

の場合は正 (吸熱) で他は負 (発熱) である。一般に ΔF には

この系では 2 分子から 1 分子のコンプレックスを生成するのである

から、エントロピー変化は減少する方向へ向うはずであるが、

逆に増大の方向にあるのは原系より生成系のほうがより不規則

(disordering) していることとなる。Evans⁵⁴⁾ の "iceberg"

の概念を入れて考えると最初ポリマー、フェーイル、安息

香酸などのような分子 (特にその親油性部) に水分子があ

たかも氷晶の形成のようには多層にわたって "iceberg" を形成し、

規則的に水和配列していると考えるのである。この規則的

配列が各分子のコンプレックス形成によりおこされ、全体とし

表2-7. ポリ-N-ビニル-5-メチル-2-オキサゾリドン
(II)と活性水素化合物との平衡定数 K (ℓ/mole)

活性水素化合物	平衡定数 K		
	30°C	45°C	60°C
フェニール	16.5	17.6	18.8
安息香酸	38.0	34.2	31.5
アニリン	14.2	11.5	8.7
p-ヒドロキシ 安息香酸	74.5	69.2	62.3
レゾルシール	29.0	22.5	17.4

表2-8 ポリ-N-セニル-5-ナチル-2-オキサリリドン(II)
と活性水素化合物との平衡における熱力学的定数

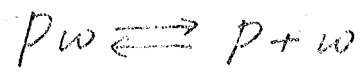
活性水素化合物	ΔG (Kcal/mole)	ΔH (Kcal/mole)	$\Delta S_{303^\circ K}$ (e.u.)
7エー-ル	-1.70	0.09	6.04
安息香酸	-2.19	-1.10	3.60
アニリン	-1.41	-0.31	3.63
p-ヒドロキシ 安息香酸	-2.29	-0.13	17.20
レゾルシン	-1.80	-0.40	4.62

表2-9 7エー-ル、安息香酸の溶媒(水)和熱

	昇華熱 (蒸発熱)(Kcal/mole)	溶解熱 (Kcal/mole)	溶媒和熱 (Kcal/mole)
7エー-ル	11.6	-2.6	14.2
安息香酸	11.7	-6.5	18.2

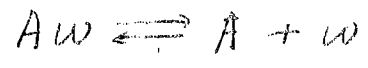
で disordering の方向へ向うと表せるのは是当であらう。一方
 エンタルピーの項を考察すると次の4つに分けられると表せる。
 すなわち $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4$ で各項は次の如うな
 内容をもつものである。

(1) ポリマー分子から脱溶媒する項(吸熱) ---- ΔH_1



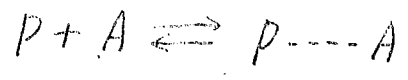
P; ポリマー分子
 w; 水分子

(2) 活性水素化合物分子から脱溶媒する項(吸熱) ---- ΔH_2

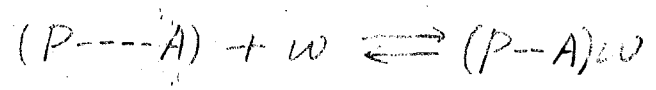


A; 活性水素化合物分子
 w; 水分子

(3) 脱溶媒した水分子同士が結合する項(発熱) ---- ΔH_3



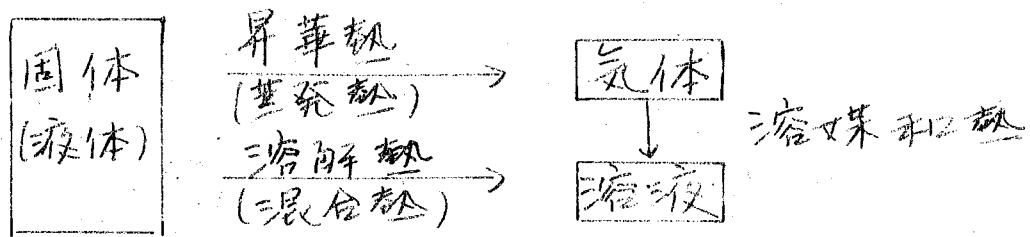
(4) コンプレックスをつけたもの ($P \cdots A$) からさらに溶媒和する
 項(発熱) ---- ΔH_4



今フェノールと安息香酸の場合について考えるとフェノールの場合
 は吸熱で安息香酸の場合は発熱である。

一方溶媒和熱は次のサイクルでわかるように昇華熱(蒸発

熱)と溶解熱(混合熱)の差で表わされる。



従ってフェール、安息香酸の溶解熱を算出して表2-9のようになる。

フェールと安息香酸では(1)の項は共通である。表2-9で示したように安息香酸の溶解(水)熱の方がフェールより4 kcal/mole ほど大きいから、(2)項の ΔH_2 もフェールの方がより大(吸熱)であるはずである。しかし ΔH は実際には逆にフェールが吸熱で、安息香酸が発熱となって表われてくるから両者の ΔH の差には $\Delta H_3 + \Delta H_4$ の差が大きく寄っていることになるだろう。その中 ΔH_3 はフェールより強酸である安息香酸がより大(発熱)であるのは当然である。またフェールのコンプレックスが沈澱して水溶液から析出し易いのに対し、安息香酸のコンプレックスは水への溶解性が高いことはコンプレックスへの水和が後者においてより大きく、それだけ ΔH_4 (発熱)も大きいものと考えるのは妥当

である。またエントロピー変化はフェールから $6.04(e.u)$ 、安息香酸から 3.60 でありフェールの方が生成系で *disordering* (不規則化) の度合いが大きいことがわかる。エントロピーの項でもエントルピー項で説明した(1), (2)の項が大きいと寄与しているのは確かであるが、 ΔS の値から言うと安息香酸の方がフェールにくらべて *disordering* の度合いが小さい、すなわち生成系で安息香酸コンプレックスの方がフェールコンプレックスに比較してより多く溶媒和していることが言え、エントルピーの項で述べたように(4)の項が寄与していることは推定できる。

この透析平衡の実験は次のように行なった。半透膜でできた包をかくても4日間 $60-70^{\circ}\text{C}$ に保った温水に浸し、溶解性物質を除去した。この包の中はポリマーと活性水素化合物の溶液を 30ml 入れ、出口を封じ、 100ml の蒸留水に浸す。内側と外側の液が平衡に達するまでかくても5日間一定温度で、時々振とうさせながら放置する。実験は $30, 45, 60^{\circ}\text{C}$ で行なった。外側の溶液中にはある活性水素化合物を定量した。フェール類の定量は *bromide-chroma* 法で、安息香酸はアルカリ滴定で、アニン酸は酸滴定法で行なった。

第3章. 2-オキサゾリドン環をもつ高分子に対するハロゲンアルキル、ハロゲン類の吸着

3.1. 2-オキサゾリドン環をもつ高分子に対するハロゲンアルキルの吸着.

2-オキサゾリドン環をもつ種々のポリマーに対する臭化メチル-固-気相系の吸着量を室温、1気圧で測定した。吸着量は時間と共に増加し、ある一定時間で一定値に達する(飽和状態となる)。その一定値に達したときの吸着量の値は表3-1に示した。この表でわかるように2-オキサゾリドン環をもつポリマーは臭化メチルをよく吸着するけれども、ポリエチレンイミン、ポリスチレン、フエーイルとコンプレックスをついた2-オキサゾリドン環をもつポリマーは臭化メチルを吸着しない。従って2-オキサゾリドン環がこの吸着に大きな働きをしていることがわかる。

またN-グリシジル-2-オキサゾリドン-スチレン、N-アクリル-2-オキサゾリドン-スチレンの共重合体に対する臭化メチルの吸着量を測定した結果を表3-2, 表3-3に示した。それ以外の共重合体中の2-オキサゾリドンの含有量が増大すると吸着量も増大していることから、やはり2-オキサゾリドン環が重要な役割を

表3-1. 2-オキサリリドン環をもつ種々のポリマーに
対する異化メチルの吸着

番号	ポリマー	吸 着 量		吸着割合 ⁸⁾ (%)
		実験値 (mmole)	理論値 ⁷⁾ (mmole)	
I	I ¹⁾	0.23	1.77	12.6
2	II ²⁾	0.50	1.57	31.8
3	III ³⁾	0.40	1.07	40.3
4	IV	0.03	0.80	4.2
5	V	0.51	1.42	36.0
6	VI	0.40	1.92	20.5
7	PVP ⁴⁾	0.48	1.80	26.6
8	2-オキサリリドン	0	2.29	0
9	(II)-7エーテル ⁵⁾	0	1.75	0
10	ポリエチレン ⁶⁾	0	4.65	0
11	ポリスチレン	0	-	0

1) Dreisbachの法⁴⁾に合成

5) 7エーテル含有量 42.6 重量%

2) 分子量 1.65×10^5

6) 分子量 3060

3) ポリエチレン (M.W. 3060) から
合成. 置換率 55 重量%

7) 2-オキサリリドン環1つにつき異化メチル
1分子吸着すると仮定、これを理論値とする

4) 分子量 4×10^4 (BASF社)

8) 実験値/理論値 $\times 100$

表3-2. N-グリシジル-2-オキサリリドン(M_1)とスチレン(M_2)
の共重合体に対する臭化メチルの吸着

番号	共重合体 (g)	$\frac{m_1}{m_1+m_2} \times 100$	吸着量	
			実験値 (10^{-5} モル)	理論値 ¹⁾ (10^{-4} モル)
1	0.1	0	0	0
2	"	4.1	0.20	0.30
3	"	11.7	0.60	0.89
4	"	16.7	0.70	1.15
5	"	31.7	1.30	1.27
6	"	68.1	1.70	4.76
7	"	100	2.70	6.45

1) 2-オキサリリドン環12に1分子臭化メチル分子吸着すると
極定にこれと理論量と等しい。

表3-3 N-アクリル-2-オキサリリドン(M_1)とスチレン(M_2)
の共重合体による臭化ナールの吸着

番号	共重合体 (%)	$\frac{m_1}{m_1+m_2} \times 100$	吸着量	
			実験値 (10^{-4} g/g)	理論値 ¹⁾ (10^{-4} g/g)
1	0.2	0	0	0
2	"	7.6	0.66	0.98
3	"	18.3	1.30	2.61
4	"	41.0	1.40	5.85
5	"	48.9	3.33	6.97
6	"	100	5.10	14.20

1) 2-オキサリリドン環1分子につき臭化ナール1分子吸着すると仮定し、これを理論値とする。

12113 二つかわかる。

2-オキサゾリドンポリマーと臭化ナチル間の結合力は明らかであり、臭化ナチル、 α -ブチルブロマイドのようなハロゲンアルキルと、これらのポリマー間の相互作用では固体状態、あるいは溶液中でもIRで認められるような変化を与えない。この結合力は化学的性質のものではなく、双光子-双光子相互作用のような弱い物理的性質のものであると考えられる。Martin⁵⁵⁾はトリクロロボロンとハロゲンアルキル間のコンプレックス生成を研究し、ハロゲンアルキルの双光子能率が2.00D以下からコンプレックスをつくるが、以下ではつくじたいことを報告している。臭化ナチルの双光子能率は1.8D⁵⁶⁾であることは大きいから、表3-4で示すように(I)のモデル化合物(N-メチル-2-オキサゾリドン)は5.04D、PVPのモデル化合物(N-メチル-ピロリドン)が4.06という大きな双光子能率をもつためハロゲンアルキルを吸着するものと考えられる。一方ポリスチレンは(モデル化合物はトルエンでその双光子能率0.37である)小さい双光子能率のために吸着しないと考えられる。また2-オキサゾリドンはその自身、固体状態で双光子-双光子相互作用、あるいは水素結合で会合しているので臭化ナチルを吸着するのを邪魔して

表3-4 モデル化合物の双極子能率

化合物	双極子能率 (D)	文献
N-メチル-2-オキサゾリドン	5.04	57
N-メチル-2-セオロリドン	4.06	58
トルエン	0.37	59
2-オキサゾリドン	5.07	60

いるものと考えられる。ポリマーでは2-オキサゾリドン環の会合は立体的に障害されるため、臭化メチルを強く吸着するものと考えられる。

3.2 ポリ-N-アクリル-2-オキサゾリドン(Ⅶ)によるハロゲン類の吸着

(I)および(II)からハロゲン類を吸着することは Dow Chemical 社の特許として知られ、さらにハロゲン類の吸着により2-オキサゾリドン環のカルボニル基の吸収が低波数にわずかに移動することから記述されている。⁶¹⁾ ここでさらにポリ-N-アクリル-2-オキサゾリドン(Ⅶ)を酸素、臭素のコンプレックス生成を検討した。(Ⅶ)を4塩化炭素に溶かしたハロゲン溶液に分散させて5時間室温で振とうした後、分注して乾燥すると水に不溶の黄褐色の粉末を得た。コンプレックスの収率、臭素の量を重量増加で計算すると、モノ単位あたり収率は0.15、臭素では0.95原子吸着することからわかった。この値は(I),(II)の場合とほとんど変わらない。このコンプレックス中のハロゲンは極性溶媒ではポリマーからはずれてくるが非極性溶媒でははずれない。また減圧(2mm/Hg)でもハロゲンははずれていないでポリマーに安定に結合している。紫外吸収スペクトルでは二つのカルボニル基(ウレタンとアミド)の吸収はコンプレックスをつくらない場合

合とイオンと一変化がなしか、これは前に述べた (V)-フェーレンツ
ンアレークスと同様、二つのカルボニル基がコンアレークス生成に
関与している結果と考えられる。

3.3 実験

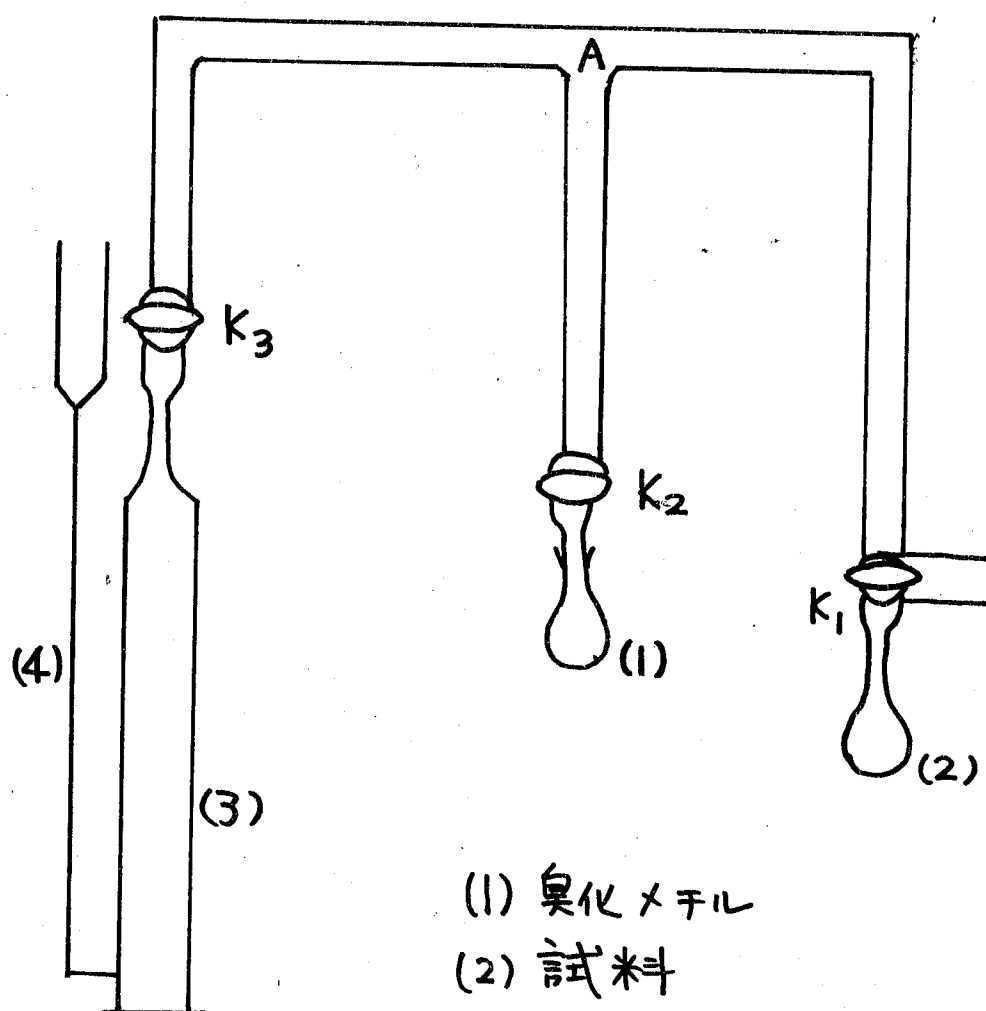
3.3.1 臭化メチルの吸着量の測定

臭化メチルの吸着量の測定は図3-1で示す装置を用いて行なった。容器(1)に臭化メチル、(2)に試料(0.2g)を入れ、コック K_2 , K_3 を開いて、コック K_1 よりAを減圧(2 mmHg)にする。それから K_2 を開いてAを臭化メチルで飽和した後、閉じる。その後 K_3 を開いてガスビュレット(3), (4)で1気圧に保ちながら、系の容積の減少を測定することによって臭化メチルの吸着量を評価した。測定は室温で行なった。

3.3.2 ポリ-N-アクリル-2-オキサリリドン(D)と沃素、臭素との コンプレックス生成

ポリマー(D) 0.1g (0.4 mmole) を 30 mL の 4 塩化炭素に 4.4g (35 mmole) の沃素を含む溶液に分散させ、室温で 5 時間、攪拌する。(D)-沃素コンプレックスを数回 4 塩化炭素で洗浄し、減圧で恒量になるまで乾燥する。コンプレックス中の沃素の量は重量増加から決定した。臭素の場合も同様の方法で行なった。

図3-1 臭化メチルの測定装置



(1) 臭化メチル

(2) 試料

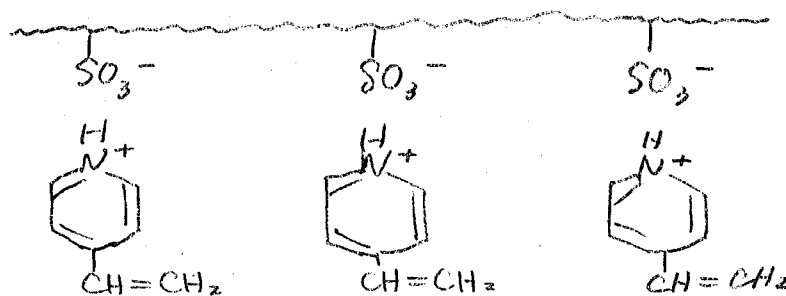
(3) 水

K_1, K_2, K_3 ストッパ

第4章 2-オキサゾリドン誘導体存在下での重合

最近、モノマーが重合前にある種の添加物と相互作用を起して規則的に配列(組織化)することによって重合が促進あるいは規制される例が見いだされた。このようにモノマーを組織化(配列)させるための相互作用には van der Waals 結合、水素結合、静電結合、共有結合などがある。先に著者が合成した ~~合成した~~ 2-オキサゾリドン誘導体は活性水素をもつ化合物と相互作用(水素結合)をすることからわかったので、ここには p-ヒドロキシスチレン (PHS)、メタクリル酸 (MAc) などと 2-オキサゾリドン誘導体の存在下で、水素結合で配列させれば新しい型の組織化重合が起る可能性が考えられる。組織化重合はいくつか報告されているが、例えば Kämmerer⁵⁶²⁾ は、線状ノボラックの OH 基を用いてアクリル酸エステルとして、これをラジカル重合させてからこれを加水分解でノボラックからはずす方法で一定の構造をもつアクリル酸オリゴマーを合成する方法を提案した。これによれば一定の長さのノボラックを用いると、一定長さのアクリル酸オリゴマーが生成できることになる。しかしこの配列は共有

一方 Kabanov⁶⁴⁾ はポリスチレンスルホン酸の存在でビニルセロジンの重合が促進され、その重合速度は両者加 1:1 の存在比のとき最大になる事実を認め、この現象をビニルセロジンから下を示すようにポリマー上に静電的に吸着せられ配列された上で重合するという考え方で説明している。



このような考え方は核酸化学をはじめ、多くの生化学的現象との関連においても重要である。デオキシ核酸の上には水素結合によりヌクレオチドが規則的に配列され、酵素の作用でそれらが結合していわゆる核酸増殖が行われる生合成は template 合成という形で人為的に模倣されはじめて来た。ここに得られたオリゴリブドゥンポリマーの持つ強力な水素結合性のポリマーはそのような template として格好のものと考えられる。もちろん, template を用いるビニル重合のためには欠如部分からの完全に近い吸着が必要であり、また重合を開始させるための工夫などには大きな問題点があるが、著者はまずビニルモノマーを吸着さ

せて重合させる素朴な系から出発して、この興味ある領域に接近することを試みられていくのである。

4.1. p-ヒドロキシスチレンの重合

ヒドロキシスチレンの重合に関する研究は数多く行なわれ^{65, 66}、最近の加藤ら⁶⁷の重合機構の検討によれば、p-ヒドロキシスチレン(PHS)の場合には普通のラジカル重合することから明らかならされている。

モデル化合物 N-ブチル-2-オキサリリドン(NBOx)の存在で重合を行った結果は表 4-1 に示す通りであり、NBOx の存在量が増大していくと収率は減り⁶⁸、分子量は存在量に比例関係がな⁶⁹い。またポリ-N-ブチル-2-オキサリリドン(PNBOx)の添加の場合もモデル化合物の場合と同じ傾向にあり、存在量が増える、特殊なポリマー効果は現われていない。これらの物質は塩基性物質として働き、フェニル性OHを解離させ PHS の α, β 値が変化して、反応性(ラジカル反応性)が低下した結果と考えられる。

4.2 メタクリル酸の重合

PHS の場合と同様、2-オキサリリドンポリマーを添加して、溶媒として塩化メチレン、反応温度 40℃ で開始剤としてジイソプロ

表4-1. N-ブチル-2-オキサリリドン(NBOx)存在下での
p-ヒドロキシスチレン(PHS)の重合

番号	NBOx/PHS (モル比)	収量 (g)	$[\eta]$ ¹⁾
1	0	0.496	0.110
2	0.3	0.424	0.108
3	0.6	0.410	0.109
4	1	0.400	0.101

1) 30°C, THF

ポリ-N-ブチル-2-オキサリリドン(II)存在下でのp-ヒドロキシスチレン(PHS)の重合

番号	(II)/PHS (モル比)	収量 (g)	$[\eta]$ ¹⁾
1	0	0.496	0.110
2	0.3	0.300	0.120
3	0.5	0.250	0.118
4	1.0	0.220	0.130

重合条件; PHS 0.5g, CH₂Cl₂ 10ml,
開始剤: IPP 1% (2/2-1-2-12)
重合条件; 25時間

1) 30°C, THF

ビルパーオキシジカルボネイト(Epp)を用いて行った。その結果は
 表4-2, 表4-3に示した。これからわかることは添加剤の量が増加すると収率は減り、粘度も低くなるか、減りかっている
 傾向にある。またNBOxが5倍モルになると全然重合は起らず、
 さらにNBOxを30倍量として用いても全然重合が起らないのは
 興味深い。一方生成したポリメタクリル酸をジブチルチンでエステル
 化してメタクリル酸メチル(MMA)としそのNMRからタフチ
 シティを決定したか、それほど大きな違いがたいていなかかった。
 またN-アセチル-2-オキサゾリドンモル比を1:1で加えて重
 合させると収率は42.8%でそのタフチシティはシンジオタフチ
 75.6, ヘテロタフチ7.37.6, アイソタフチ7.68%のポリマー
 が得られた。一方ポリマー(ポリ-N-アセチル-2-オキサゾリドン)存
 在下での重合結果は表4-4に示したか、やはりNBOxの場合
 と大体同様の結果を得た。図4-1に示すように重合率とNB
 Oxの量の関係はNBOxの量が増すと重合率は減りかある。さらに
 塩基性物質トリエチルアミン存在下での重合率とその量関係につ
 いては図4-2に示すように大体同じ傾向を示した。一方重合率
 と重合時間の関係は添加物の量にかかわらず、NBOx, トリエチルアミン

表4-2 N-ブチル-2-オキサゾリドン(NBOx)存在下での
メタクリル酸(MAc)の重合

番号	NBOx/ MAc (E12%)	収率 (%)	[η] ¹⁾	タクトイシテイ (%)		
				S	h	i
1	0	45.5	0.231	52.4	39.5	8.1
2	0.1	30.2	0.230	48.2	41.9	9.9
3	0.3	29.2	0.230	53.6	33.9	12.5
4	1.0	25.0	0.228	63.4	28.4	8.2
5	2.0	18.0	0.225	62.5	18.4	19.5
6	3.0	14.5	0.221	61.3	18.2	20.5
7	5.0	0				
8	NBOxを溶媒 として使用 0					

重合温度: 40°C 溶媒: 塩化メチレン(E12-2gに対して10ml)

触媒: IPP 1モル% (E12-1に対して), 重合時間 39hr.

1), 30°C, MeOH中.

存在下(モル比1:1)の場合については図4-3に示した。C. G. Overberger⁶⁸⁾

はメタアクリル酸とアクリロニトリルの共重合における反応性のpH依存性につ

いて検討して次の結果を得た。

メタアクリル酸(pH 2)	モノマー反応性比			
	r_1	r_2	Q_2	e_2
	0.98 ± 0.16	0.90 ± 0.23	2.0	+0.7

メタアクリル酸アセトン(pH 7.2)	0.08 ± 0.05	0.65 ± 0.03	0.9	-1.0
---------------------	-----------------	-----------------	-----	------

アクリロニトリル (M_1) メタアクリル酸 (M_2)

このようにメタアクリル酸の e 値はpHがアルカリ側になるにつれて正

から負に変化し、 Q 値も減小している。またアクリル酸の単独重合でも

pHが大きくなると、その重合性はおちる⁶⁹⁾ ことなどが知られている。著

者の上記の結果では添加物なしで2-オキサリリドン(Et₃N)の存在で

重合性はおちている。しかし2-オキサリリドンと相互作用しないフリーのメタ

アクリル酸と相互作用しているメタアクリル酸の共重合反応を考えると、Over

bergerの結果(e 値の変化)と同様重合速度は増加するはずで

あるが、実際は減小しているのは相互作用しているメタアクリル酸の Q 値は減小

し、さらにフリーのメタアクリル酸が bulky になっているために、 e 値の変化が

これらの効果からして重合性が減小したのかと思われる。また NBOx が5倍モル

以上になるとほとんど重合しないのは、この濃度になるとほとんど

メタアクリル酸が NBOx と相互作用していて、ほとんど重合開始能力がな

いものと考えられる。従って2-オキサリリドン類の存在量が少ないことは相互作用

表4-3 ポリ-N-ベンジル-2-オキサリリドン(I)存在下での
メタクリル酸(MAc)の重合

番号	(I)/MAc (モル%)	収率 (%)	粘度, [η] ¹⁾	タクトイシテイ (%)		
				S	R	i
1	0	45.5	0.23	52.4	39.5	8.1
2	0.3	28.8	0.22	62.5	28.0	9.5
3	0.5	22.0	0.23	63.2	27.5	10.3
4	1.0	15.2	0.24	63.0	27.5	9.5

重合温度: 40°C 溶媒: 塩化メレン(モル2-2gに対して10ml)

触媒: IPP 1モル% (モル2-1に対して)

1) 30°C, MeOH中

表4-4 ポリ-N-ベンジル-2-オキサリリドン(I), ポリ-N-ア
ルキル-2-オキサリリドン(IV) - ポリベンジルアルコール(PVA)
存在下でのメタクリル酸メチル(MMA)の重合

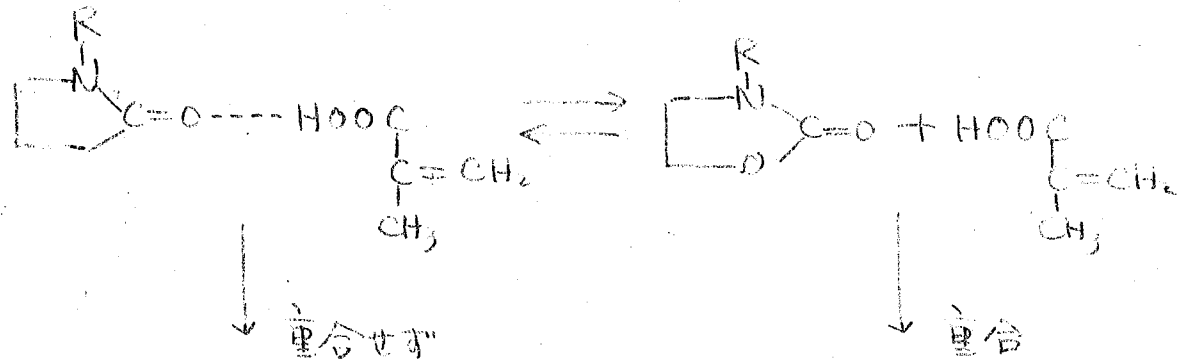
番号	(I)/ ¹⁾ PVA	収率 (%)	タクトイシテイ (%)		
			S	R	i
1	1.0	85	62.3	33.8	4.1
2	(IV)/PVA 1.0	83	62.0	33.9	4.2

1) モル2-1に対して0.2モル%

重合条件: 時間: 20hr, 温度: 60°C, 溶媒: DMF,

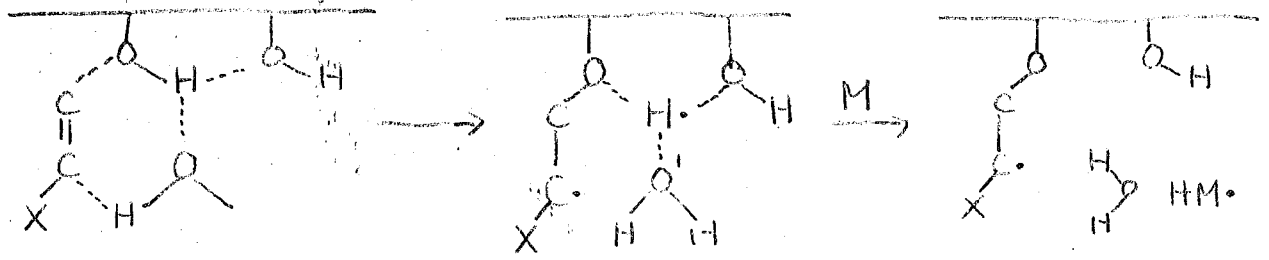
モル2-濃度 10 vol%.

120 以下の温度のメタクリル酸が重合することになり、規則性にも変化が現れた結果と考えられる。



この相互作用によりそのが重合する条件を見い出すことが組織化重合には重要である。またこの実験で「2-オキサソリドン」誘導体は非極性溶媒には不溶なので、この相互作用で均一相として生かすことができない。極性溶媒では均一相が得られるが相互作用は切れてしまふ、組織化できない。極性溶媒中ではその相互作用が保持される極低温において重合させる方法を考察する必要がある。

次に2-オキサソリドンポリマーとポリビニルアルコール存在下でのメタクリル酸メチルの重合を行った。その結果は表4-4に示した。このように開始剤なしで重合するのは極めて興味深いことである。井本⁷⁰⁾は最近ポリビニルアルコール-H₂O (オレは CCl₄) で MMA, その他でアルコールが自然重合することを見い出し、次のようなラジカル機構を提している。



M; E12-

著者の場合もオキサリリド>ポリマ-がポリセニルアルコールのOH基と相互作用してラジカルが生成するのであるといふことが考えられる。従って新しい型の組織化重合の可能性を示唆するが、詳細は今後の検討を要すると思われる。

図4-1. メタアクリル酸 (MAc) の重合における添加物の影響

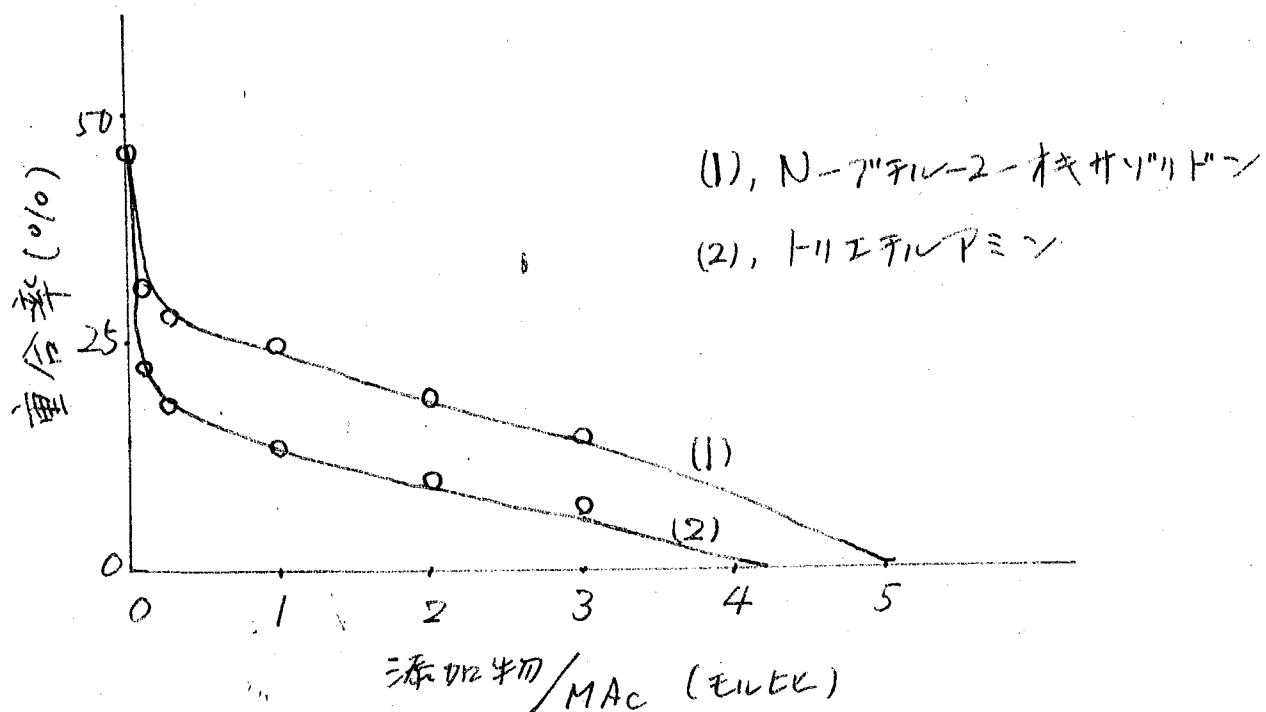
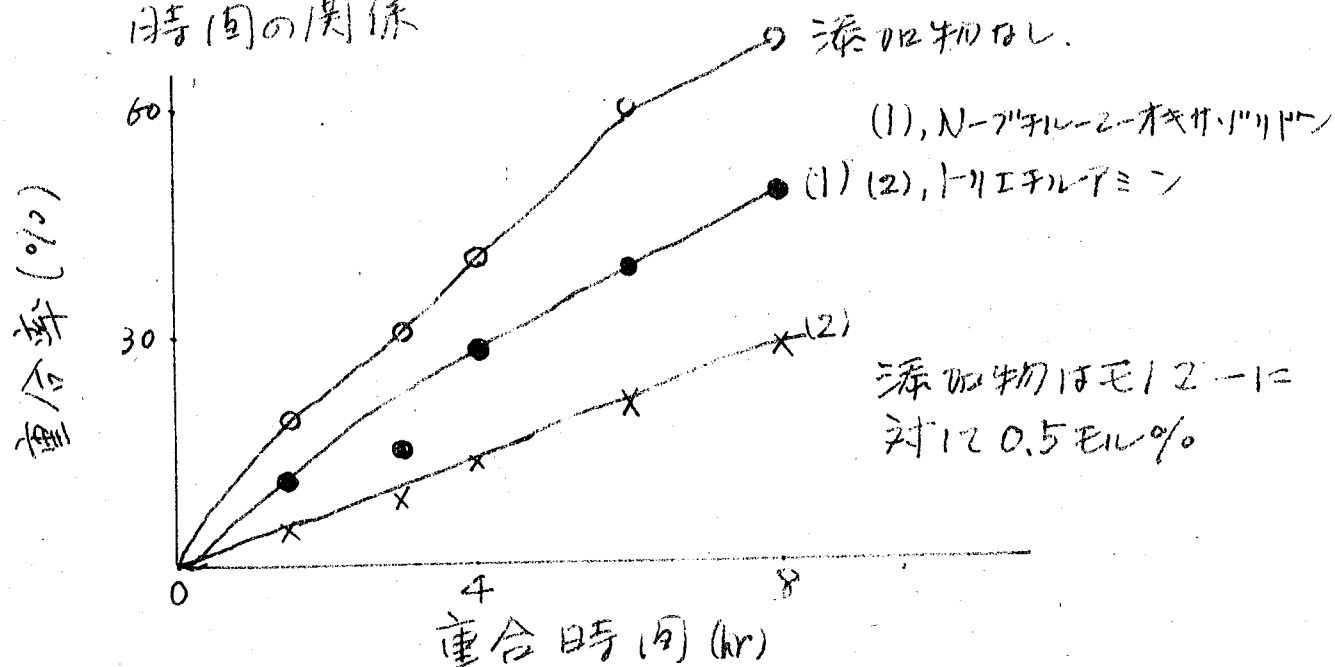


図4-2. メタアクリル酸 (MAc) の重合における重合率と重合時間の関係



4.3 実験

4.3.1 p-セドロキシステレンの重合と合成

合成;

2,4-ジクロロベンズ酸 9.2g, p-セドロキシベンズアルデヒド 10.8g, 酢酸と
17アクリン 1.2ml を 150ml のセリジンは溶解し、一晩放置、
得られた濃赤色の澄んだ溶液を塩酸水溶液に投入
すると p-セドロキシ桂皮酸が生じている。収率は 76% であった。
精製した p-セドロキシ桂皮酸 10g を キリリン 50g にとらし、重合
防止剤として ハイドロキノン 0.2g を添加する。この溶液を クラ
イゼンフラスコ内の銅粉 3g に滴下する。滴下速度は滴下
液がフラスコ内にはけりこんでまっしろな程度にある。

浴温 220°C , 釜温 温度 $110 \pm 5^{\circ}\text{C}$ / 8-10 mm Hg, 釜液の後
釜にはハイドロキノン を添加しておく。釜液を 100ml のエ
ーテルにこり 200g の砕氷を 1000ml の 3N- H_2SO_4 に攪拌
10 分間から 15 分間加える。これを冷液にトに入れ、エーテル層を
とり、さらに水溶液層をエーテルで二、三回抽出する。エーテル
を降くと褐色の固体を得た。これをろ過エーテルで再結晶を
行い精製した (収率 20%) 融点 72°C (文献値⁷⁾ と一致)

4.3.2 重合;

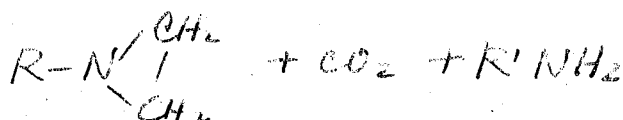
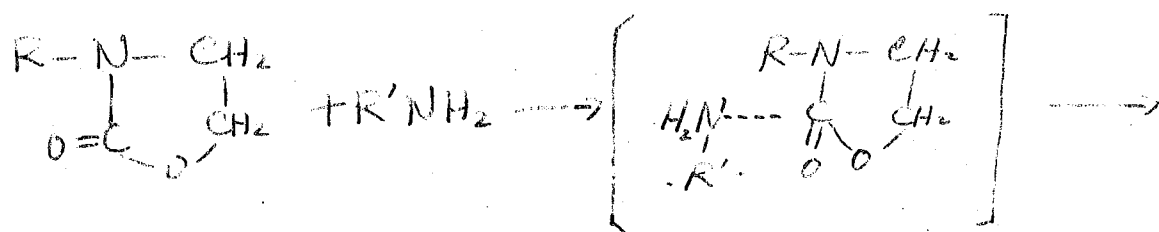
p-セドトロキンスチレン、メタクリル酸の重合とモ酸素を降して
 所定の温度で封管中で行なった。p-セドトロキンスチレン、
 メタクリル酸のポリマーはそれぞれエーテル、アセトン-エーテル
 で沈澱させて減圧乾燥した。

4.3.3 ポリメタクリル酸からポリメタクリル酸メチルへの変換

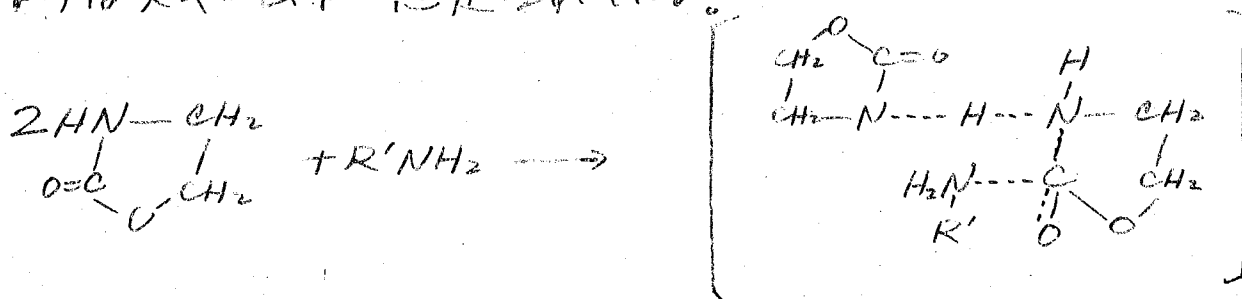
Katchalsky⁷²⁾の方法で行なった。すなわちニブ-ブタン
 のベンゼン飽和溶液にポリメタクリル酸を加え、室温で
 1時間攪拌する。溶液を口過し、その口液をメタノールに投入
 するとポリメタクリル酸メチルを定量的に生ずる。精製はこれを
 ベンゼンにとかしメタノールで再沈する。

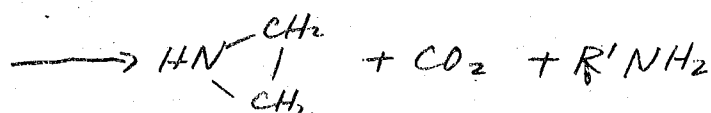
第5章. 2-オキサゾリドンの開環反応

2-オキサゾリドン是非常に安定な化合物であるが、高温で、は脱炭酸してオリエチレンジミンになること⁷³⁾ Jones⁷³⁾によって詳しく調べられている。また小田⁷⁴⁾は2-オキサゾリドンの熱分解生成物について詳しく調べている。またN-置換-2-オキサゾリドンの熱分解をアミン触媒で動力学的に取り扱い、N-置換基の電気吸引性の場合の方が分解は速く、分解速度は2-オキサゾリドン、アミンのそれぞれ各1次に比例することから次の反応のスキームを提した。⁷⁵⁾

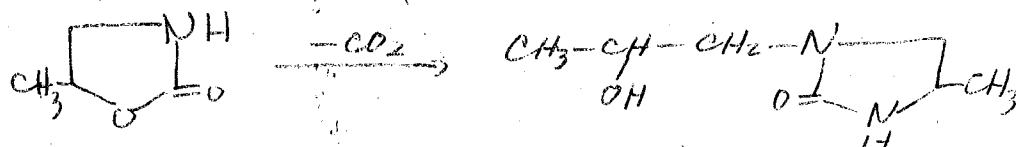


一方Nに置換基のない2-オキサゾリドンの場合は分解速度は2-オキサゾリドンの2次、アミンの1次に比例することから、次のようなスキームが想定されている。

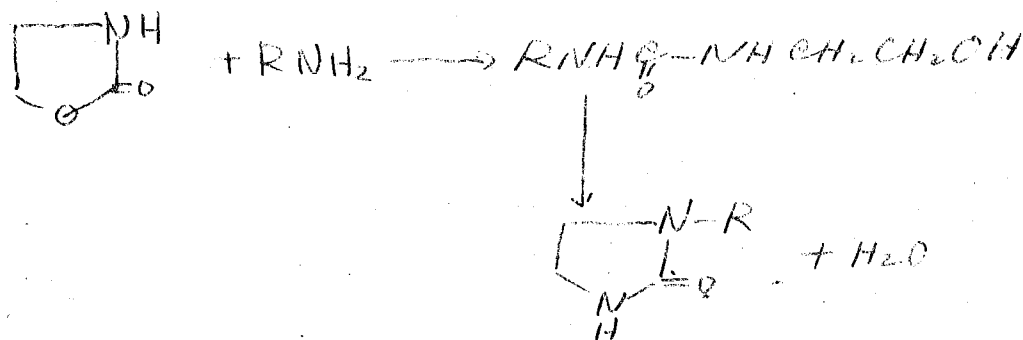




また5-メチル-2-オキサ-1,3-ジリドンの250℃の熱分解ではN-(2-ヒドロキシプロピル)イミダゾリジンを生ずるという報告もある⁷⁶⁾。

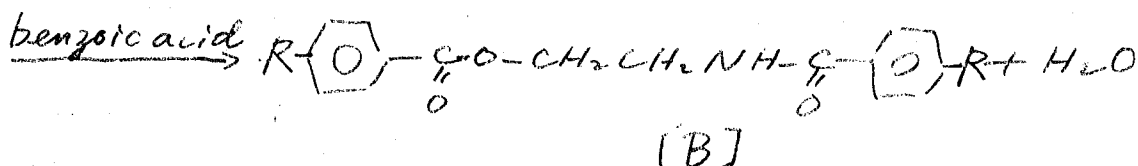
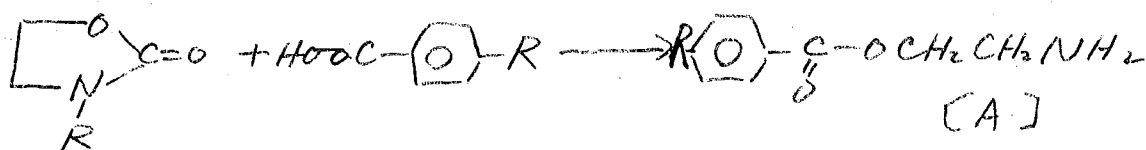
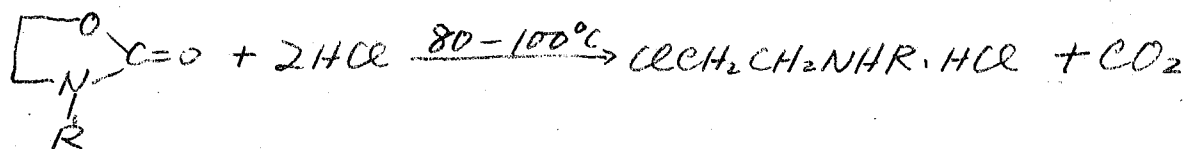


著者は種々の求核試薬例をあげれば R⁺, CN⁻, NR₃ のような試薬を用いて2-オキサ-1,3-ジリドン環を脱炭酸させずに開環することを試みたがいずれも反応温度100℃, 反応時間5時間の範囲では開環する能力がなかった。一方アミンでは90℃位の温度で開環して尿素誘導体とイミダゾリドン誘導体を与えることが報告されている⁷⁷⁾。



また2-オキサ-1,3-ジリドンは脱炭酸を伴わずに開環重合すればポリウレタンになるはずであるが、この例は報告されていない。またヒドロリドンが開環共重合してポリアミド、ウレタン

$\{(\text{CH}_2)_3\text{CONH}\}_x\{(\text{CH}_2)_2\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{ONH}\}_y$ を生成するという特許報告¹⁾がある。また2-オキサゾリドン⁷⁸⁾と塩酸⁷⁹⁾, 安息香酸⁷⁹⁾のほうた酸と反応して次のような生成物を与えることが特許¹⁾に出ている。



著者は2-オキサゾリドンに2官能性をもつと考へ、上記の諸反応を利用して、ジカルボン酸類と反応させて新しい高分子を合成することを検討した。

5.1 2-オキサゾリドンとカルボン酸との反応

著者はまずカルボン酸との反応を系統的に調べるために2-オキサゾリドンと置換安息香酸との反応を検討した結果、モル比が1:1の場合でも[A]型の化合物は得られず、すべて[B]型のものが得られることがわかった。そこで2-オキサゾリドンと置換安息香酸の反応をモル比1:2で行った結果を表5-1に示した。置換基が吸引基のものが収率は増加している。

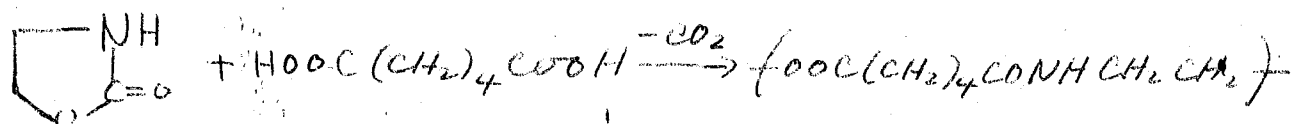
表5-1. 2-オキサソリドンと置換安息香酸との反応

置換基 (10%)	収率 (%)	融点 (°C)	C=Oの吸収 (cm ⁻¹)		元素分析(%)			
			エステル	アミド		C	H	N
OCH ₃	50	124.5-125	1726	1645	計算値	65.64	5.82	4.25
					実験値	65.50	5.90	4.28
CH ₃	55	114	1718	1630	計算値	72.70	6.44	4.71
					実験値	72.60	6.48	4.56
H	60	89-90	1695	1638	計算値	71.36	5.61	5.20
					実験値	70.82	5.70	5.32
Cl	70	141	1705	1628	計算値	56.80	3.84	4.14
					実験値	56.45	3.91	4.20
NO ₂	72	189	1710	1630	計算値	58.01	3.96	4.23
					実験値	57.95	4.01	4.25

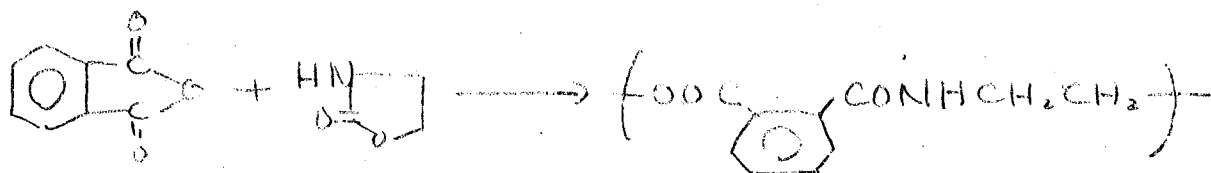
反応条件; 温度; 230°C, 時間; 6時間.

化傾向にある。

次に二官能性のアジピン酸を 230°C , 5時間反応させると期待通り高分子が生成した。これは融点 150°C の固体で、粘度はギ酸中 (30°C) で 0.11 のものであった。



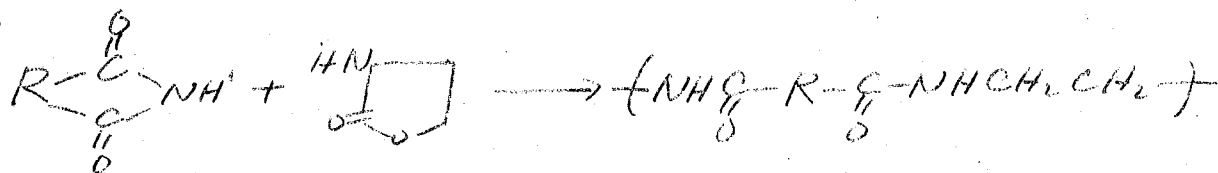
これは最近酸無水物と2-オキサゾリドンとの反応でLiClを触媒として用いるとポリアミド、エステルを生成する報告⁸⁰⁾があるが、著者の実験でも無水フタル酸との反応で下のような構造をもつ高分子が得られることを赤外スペクトル、元素分析より確認した。ただしこのものは重合度は低く融点は 146°C で、粘度は 0.024 (ギ酸中, 30°C) であった。



5.2 2-オキサゾリドンとイミド類との反応

イミドとエチレンイミンとの反応から無触媒でポリアミドが生成する^{81), 82)}ことは検討されている。

著者はイミドと2-オキサゾリドンを加熱するだけでポリアミドを生成する⁸³⁾ことを見いだした。その結果は表5-2に示した。



次にスクシニドとの反応の場合、仕込み量の比を変化させ、その収率、共重合体組成を検討した。この範囲では仕込み比が変化しても収率、共重合組成はほとんど変化しないことがわかった。(表5-3)。

このように酸、酸無水物との反応からポリアミド、エステルを合成でき、またイミドとの反応からポリアミドを合成できることは工業的にも意味があり、先に報告されたエチレンジアミンを用いる方法に比べて危険性の少ないで、2-オキサリリドンを用いる方が有利である。

表5-2. 2-オキサリリドンとイミド類との反応¹⁾

R	収率(%)	融点(°C)	[η] ²⁾
-CH ₂ -CH ₂ -	58.3	246	0.067
	60.7	229-230	0.107
-CH=CH-	65.5	330-335	0.065

1) 反応温度: 230°C, 反応時間: 6時間

2) 酢酸中, 30°C で測定

表5-3 2-オキサリリドンとスクシイミドの反応

スクシイミド g (モル)	2-オキサリリドン g (モル)	収率 (%)	[η] ¹⁾	融点 (°C)	共重合体組成 ²⁾ C ₂ H ₅ N (モル%)	C ₄ H ₅ NO ₂ (モル%)
2 (0.02)	0.87 (0.01)	40.5	0.06	230	48.0	52.0
"	1.74 (0.02)	57.0	0.07	249-253	50.5	49.5
"	3.48 (0.04)	60.7	0.05	240	51.0	49.0
"	5.22 (0.06)	68.3	0.04	238-241	50.8	49.2

1) 酢酸中, 30°C で測定

2) 元素分析より決定

5.3 実験

5.3.1 2-オキサゾリドンと置換安息香酸との反応

2-オキサゾリドンと置換安息香酸をモル比で1:2でフラスコにはけ出し、230℃に加熱する。CO₂の発生が止まるまで約6時間固加熱を続ける。反応後、反応混合物を希炭酸ナトリウム水溶液に投入し、この液をエーテルで抽出する。エーテル層を分離し、Na₂SO₄で乾かした後、エーテルを除去、目的化合物を得た。ベンゼンで再結晶。

5.3.2 2-オキサゾリドンとアジピン酸、無水フタル酸との反応

等モルの2-オキサゾリドンと酸または無水物をはけ出し、CO₂の発生が止まるまで加熱を続ける。アジピン酸の場合は反応後、反応混合物をメタノールに注ぎ、エーテルでポリマーを沈降させる。無水フタル酸の場合は反応混合物をメタノール、アセトン、エーテルの順で数回洗浄する。

5.3.3 2-オキサゾリドンとイミドとの反応

2-オキサゾリドンとイミドを等モルフラスコにはけ出し、CO₂の発生が止まるまで約6時間加熱する。反応後、その反応

混合物を繰り返しメタノール、アセトン、エーテルの順で洗浄した。

粘度は30°Cでギ酸中で測定した。

第4篇 結 論

この論文は4篇からなり詳述した結果を要約すると次のようになる。

第1篇では吸着樹脂の背景と意義、本研究の目的について論じた。

第2篇は「2-オキサゾリドン環をもつ高分子、および2-オキサゾリドン誘導体の合成」である。第2章では水中、室温というおたやかな条件で ポリエチレンイミン、ホルムアルデヒド、2-オキサゾリドンのマンニッヒ型反応により、主金属にポリエチレンイミンを側金属に2-オキサゾリドン環をもつポリマーを収量よく得ることをかでき、その構造、反応率などについて検討した。またポリエチレンイミンの代りにエチレンイミンを用いるとN-(1-アジリルメチル)-2-オキサゾリドンも合成し、これを開環重合しても同じ型のポリマーを得ることをかできた。またN-ヒドロキシメチル-2-オキサゾリドンの単離に成功し、これとポリエチレンイミンとの反応により、同様の型のポリマーを得ることをかできた。第3章ではN-ヒドロキシメチル-2-オキサゾリドンは酸触媒で、フェール、安息香酸、フタルイミドと反応し、これらの活

性水素を N -メチレン-2-オキサゾリドン基で置換する二つから、非常に強い親電子試薬である二つが示され、これをポリエチレンイミン、フェノール樹脂などに適用するとそれら高分子中に2-オキサゾリドン環を適当に導入することからできる新しい試薬である二つが示された。第4章では N -ナトリウム-2-オキサゾリドンとエポクロールヒドリンとの反応により、 N -グリシジル-2-オキサゾリドンが簡単に好収率で得られ、これをカチオン重合すると高粘度の白色粉末状のポリマーを得た。一般にカチオン触媒では低分子量のものが得られ、エポキシドの開環重合で、このように高分子量のものが合成できた二つは興味ある二つである。また N -グリシジル-2-オキサゾリドンと4塩化スズとのコンプレックスを単離し、その性質を検討した。

第5章では N -アクロイル-2-オキサゾリドンの合成と重合を検討し、また共重合反応などでモノマーの反応性について考察した。またタクティシティーの異なるポリマーを得る目的で N -メタアクロイル-2-オキサゾリドンの合成と重合も検討した。同様の目的で $BuLi$ などの触媒でアニオン重合させると2-オキサゾリドン環が開環することからわかった。

第6章では2-オキサゾリドン環は大きい双極子能率をもつ親水基であるので新しい表面活性剤を開発する目的で長鎖のN-アルキル-2-オキサゾリドン誘導体を合成した。溶解度の点で現在のところ界面活性剤としては無理のようである。また今まで合成したポリマーはポリ2-主鎖に2-オキサゾリドン環がNの位置で結合したものであったが、N以外の位置で2-オキサゾリドン環が結合したポリマーをアクリル酸と3-フェニル-5-クロロメチル-2-オキサゾリドンから合成することになった。

第3篇は「2-オキサゾリドン環をもつ高分子および2-オキサゾリドン誘導体の性質」で第2章では第2篇で合成した2-オキサゾリドン環をもつ種々のポリマーによる活性酸素化合物の代表例としてフェールを調べ、その吸着能力を検討した。ポリマーが水溶性のものでも、水溶液からフェールとコンプレックスを生成し沈降しているのが観察できる。水に不溶性のものはポリマーを分散させて水溶液中のフェールを吸着させる方法をとったが、ポリスチレンはフェールによく吸着することが示された。

またポリ-N-メタアクリル-2-オキサゾリドンによる核酸塩

基、又クシオシドの吸着を行ない、特にウラシルなどにはよく結合することからわかったが、これは今後生化学方面へ利用できる示唆を与えている。一方赤外吸収スペクトル(IR)、屈折率などによる検討からその吸着結合力は水素結合であることが明らかとし、また水溶液中での2-オキサゾリドンポリマーと活性水素化合物の平衡定数を求め、熱・力学的に考察した。

第3章ではハロゲンアルキルの代表として臭化メチルの吸着を行なったが、確かに2-オキサゾリドン環をもつポリマーはよく臭化メチルを吸着するが、すでに7エーテル・セコンプレックスをつけたポリマー、ポリエチレンイミン、ポリスチレンなどには全然吸着しない。またN-アクリルミル-2-オキサゾリドンヒスチレン、N-アクリル-2-オキサゾリドンヒスチレンの共重合体に対する吸着ではその吸着量は2-オキサゾリドン環含有量が増加と共に増加したことから、その結合には2-オキサゾリドン環が重要な役割を果していることがわかった。その吸着結合力はピロリドン環、オキサゾリドン環のように大きい双極子能率をもっているものは臭化メチルを吸着するが、ポリスチレンのような双極子能率の小さいものは吸着能力がかなり小さいことから考えると、この場合の

結合は化学的而非のだけでなく、むしろ物理的而非の、すなわち
 双分子-双分子相互作用であるニて考えられる。ハロゲン
 類もこれらのポリマーに吸着されるが、この場合もやはり2-オキサ
 ソリドン環が吸着に大なる役目をしてゐるニてかわかった。

第4章では2-オキサソリドンあるいはそのポリマーの吸着性を
 用いて活性水をモノマー、例としてビニルフェニル、メタクリ
 ル酸を吸着させ、そのに配列(組織化)の場を作り、かわり
 る組織化重合を試みた。現時点では組織化による重
 合促進は認められず、これらの添加物は塩基として働き、
 モノマーの反応性、特に α, β 値を変化させ、その重合性を変化
 させるニてかわかった。

第5章では2-オキサソリドンを有機合成の原料として取扱
 い有用な価値のある化合物への誘導を試みた結果、イミド
 との反応で単に加熱するだけでポリアミドを生成するニとを見
 出した。イミドとエチレンジアミンとからポリアミドを合成でき
 ることはすでに報告されているが、著者の場合、毒性の強いエチレン
 ダイアミンを用いる必要がなく、たんに2-オキサソリドンと加熱する
 だけでポリアミドを生成するところから、実用的にみて非常に有利

である。同様に2塩基性酸との反応でポリアミド、エステルを合成できた。

また2-オキサリリドン環を含む多数の新しいポリマーの合成法を考察し、その反応、特に水素結合による各種有機物質の吸着能について検討した。

結論(案1篇)でも述べたようにDow Chemical社はポリ-N-セニル-5-メチル-2-オキサリリドンについて広範囲の用途の可能性を述べている。すなわちセニル、ニコチンなどの天然飲料物中のタンニン、パロチンなどのコロイド性物質を吸着分離し、もし食料品使用が許されれば、これだけで年間2000トンの用途が見込まれるという。さらに煙草に加えると、ニコチンを吸着除去する能力も高く評価されねばならぬ。

またフェニル、臭素、沃素を吸着し、粉末状の刺激性の殺菌、消毒剤となり、ガス状物質(臭化メチルなど)の揮発損失を抑え、ワニリンの香気を吸着するが保留を高め、アスセリンなどの効果、甘味を失わず、辛味、刺激性味を降くため興味ある応用の途がある。また2-オキサリリドン構造を他の高分子中に一部入れて親水性、接着性、分散性、帯電防止性、染

着性などの改善がはかられるはずである。そして殆んど未開の
分野—組織化反応の支台ポリマー—toは無限の興味をほらむ
ものといわねばならない。類似した構造の環状アミドであるピロリ
ドンのポリマーはブチロラクトンから単純に合成法をとらばならず、
2-オキサピリドンの経済的有利性は明瞭である。著者の研究は
まだ緒についたばかりであり、今後さらに化学的、物理的の詳
しい検討が加えられ、日をも早く新しい反応性高分子の一員として、
2-オキサピリドンポリマーが実用化される日のくることを願う次
策である。

引用文献

- 1) W. E. Waller, W. F. Tousignant, U.S. P. 2872321 (1959)
2941907 (1960)
- 2) Speranza G. P., W. J. Peppel, J. Org. Chem., 23 1922 (1958)
Y. Iwakura, S. Izawa, J. Polymer Sci., A-1 8 751 (1960)
- 3) W. E. Waller, W. F. Tousignant, U.S. P. 2891058 (1959)
- 4) T. K. Dreschel, J. Org. Chem., 23 849 (1957)
- 5) BASF, B. P. 728699 (1955)
- 6) R. G. Kostyanovskii, Doklady Akad. Nauk. U.S.S.R.
135 853 (1960). C. A. 58 12380 (1961)
- 7) W. J. Barbourn, W. L. Howard, J. Org. Chem., 27 1039 (1962)
- 8) 大城, 山本, 山森, 有機協誌 24 945 (1966)
- 9) Revertex Ltd. D. R. P. 1172681 (1964)
- 10) Dow Chemical Co. U.S. P. 3247218 (1966)
- 11) 大河原, 織入, 中井, 井本, ILC 69 174 (1966)
- 12) G. D. Jones, A. N. Langjoen, J. Org. Chem., 9 125 (1944)
- 13) J. M. Weaver, J. Org. Chem., 16 1111 (1951)
- 14) A. Einhorn, Ann., 361 113 (1908)

- G. Ziegner, S. W. Hoselmann, *Monatsh* 88 5 (1957)
- 15) H. E. Zangg, *Organic Reaction* 14 56 (1965)
(John Wiley & Sons. Inc.)
- 16) A. Einhorn, Ladisch, *Ann.* 343 264 (1905)
- 17) Arzneimittel-fabrik Krewel-Leuffen
Austrian Pat. 196391 (1958)
- 18) Hellmann, *Angew. Chem.* 69 463 (1957)
- 19) A. Einhorn, Bisshkopff, Szebinski, *Ann.* 343 223 (1905)
- 20) De Diesbach, *Helv. Chim. Acta.*, 23 1232 (1940)
- 21) N. B. Chapman, N. B. Isaacs, R. E. Parker, *J. Chem. Soc.*,
1959 1925
- 22) L. Shechter, J. Wynstra, R. E. Kurkij, *Ind. S*
Eng. Chem., 48 94 (19⁵⁶~~55~~) 49 1107 (1957)
- 23) R. E. Parker, N. B. Isaacs, *Chem. Rev.*, 59 737 (1959)
- 24) 三枝武夫, 高分子の合成 [I] (化学増刊) p. 139 化学同人 (1961)
- 25) Y. Minoura, M. Mitoh, *Makromol. Chem.*, 92 186 (1966)
- 26) M. Mitoh, Y. Minoura, *Makromol. Chem.* 110 197 (1967)
- 27) 遠藤, 垣内 第15回高分子学会講演 (1966年5月, 名古屋)
- 28) H. Homeyer, *U. S. P.* 2399118 (1946)

- 29) H. K. Hall, Jr., A. K. Schneider, J. Am. Chem. Soc. 80 6412 (1958)
- 30) M. Finemann, S. D. Ross, J. polymer Sci., Σ 269 (1950)
- 31) T. Alfrey, Jr., C. C. Price, J. polymer Sci. 2 101 (1947)
- 32) F. A. Bovey, G. V. D. Tiers, J. polymer Sci., 44 173 (1960)
- 33) A. Nishioka, H. Watanabe, I. Yamaguchi, J. polymer Sci., 45 232 (1960)
- 34) U. Johnsen, K. Tiesman, Kolloid - Z. 168 160 (1960)
- 35) Allen, C. F. H., Converse, S. "Organic Syntheses" col. Vol. I, II and Ed., p 188 (1941)
- 36) G. W. H. Scherff, R. K. Brown, Can. J. chem., 38 2450 (1960)
- 37) T. L. Gresham, F. W. Shafer, J. Am. Chem. Soc. 72 172 (1950)
- 38) R. Oda, M. Miyamoto, M. Okano, Bull. Chem. Soc. Japan 35 1309 (1962)
- 39) W. Close, J. Am. Chem. Soc. 73 95 (1951)
- 40) Bain - Gobain, Br. P. 1104065, 1104082 (1955)
- 41) W. F. Toussignant U.S. P. 3226372 (1965)

- 42) W. F. Trousignant, u. s. p. 3146107 (1964)
- 43) Dow Chemicals, u. s. p. 3033830 (1962)
- 44) Dow Chemicals, u. s. p. 5152141 (1964)
- 45) J. Gen. Chem. USSR 34 4149 (1964)
C. A. 62 10423 (1965)
- 46) G. P. Speranza, W. J. Peppel, J. Org. Chem., 23 1922 (1958)
- 47) W. Nekrassow, J. F. Komissarow, J. prakt. Chem., 123 163 (1929)
- 48) M. Tamboi, Bull. Chem. Soc. Japan, 25 60 (1952)
- 49) C. D. Schulbach, R. S. Drago, J. Am. Chem. Soc. 82 4484 (1960)
- 50) C. H. Giles, T. J. Rose, D. G. Vallance, J. Chem. Soc. 1952 3799
F. M. Arshool, C. H. Giles, 1955 67
- 51) 吉田, K 日化 87 507 (1966)
- 52) I. M. Klotz, F. Walker, R. Rivin, J. Am. Chem. Soc. 68 1486
(1946)
- 53) P. Molyneux, H. P. Frank, J. Am. Chem. Soc. 82 3169
(1961)
- 54) H. S. Frank, M. W. Evans, J. Chem. Phys. 13 507 (1945)
- 55) J. Martin, Phys. and Colloid Chem. 51 1400 (1947)
- 56) 化学便覧(日本化学会) p. 1227 (1966).

- 57) F. Fischer, J. Chem. Soc. 1952 4525
- 58) C. M. Lee, W. D. Kumler, J. Am. Chem. Soc. 82 4593 (1961)
- 59) 化学便覧 (日本化学会) p. 1228
- 60) C. M. Lee, W. D. Kumler, J. Am. Chem. Soc. 83 4596 (1961)
- 61) W. F. Toussignant, W. E. Waller, U.S.P. 3133904 (1964)
- 62) H. Kämmerer, S. Ozaki, Makromol. Chem. 91 1 (1966), 101 284 (1967)
- 63) Amerik, 国際高分子シンポジウム (東京, 要旨 I-30 (1966))
- 64) V. A. Kabanov, K. V. Aliev, J. Polymer Sci. C NO. 16 1079 (1967)
- 65) B. B. Corson, W. T. Heintzelman, J. Org. Chem. 23 544 (1958)
- 66) W. J. Pale, J. E. Rush, J. Org. Chem. 27 2592 (1962)
- 67) 加藤, 第17回高分子討論会講演予稿集 p. 123
- 68) T. Alfrey, C. G. Overberger, S. H. Pinner, J. Am. Chem. Soc. 75 4221 (1953)
- 69) 伊藤, 鈴木 IIC 58 627 (1955)
- 70) K. Takemoto, M. Imoto, Makromol. Chem. 112 31 (1967)
- 71) R. C. Seversh, J. Org. Chem., 24 1345 (1959)
- 72) A. Katchalsky, H. Eisenberg, J. Polymer Sci. 6 145 (1951)
- 73) G. D. Jones, A. N. Langjoen, J. Org. Chem., 9 125 (1944)

74) R. Oda, M. Miyanoki, M. Okano, Bull. Chem. Soc. Japan 35
1910 (1962)

75) R. Oda, M. Miyanoki, M. Okano, Bull. Chem. Soc. Japan 35
1915 (1962)

76) W. E. Waller, A. E. Platt, Ind. & Eng. Chem. 59 (NO. 6) 41 (1967)

77) Najer, H. Chabrier, P., Guidicelli, R. Mabille, P., Bull.
Soc. Chim. France 1957 1069

78) Viand, M., Bri. Pat. 693325 (1953), C. A. 48 1417 (1954)

79) G. D. Jones, J. Chem. and Ind. 1956 1454

80) S. Barkhardt, K-H. Reichert, K. Hamann, J. Polymer
Sci. A-1 4 1245 (1966)

81) T. Kagiya, S. Narisawa, K. Fukui, J. Polymer Sci.
A-1 4 1245 (1966)

82) 鋤谷, 伊津, 安達, 福井, 笑門回高分子討論会予稿集
P 319 (1968)

投稿報文

発表論文

- Syntheses and Some Properties of Polyethylenimines Containing 2-Oxazolidone Group.

T. Endo and M. Okawara, Makromol. Chem 112 49 (1968)

- Synthesis and Properties of Poly(N-glycidyl-2-oxazolidone)

T. Endo, R. Numazawa and M. Okawara, Bull. Chem. Soc. Japan (accepted)

- Synthesis of Poly(N-acrylyl-2-oxazolidone) and Complex Formation of Phenol, Methyl Bromide and Halogens with the Polymers Containing 2-Oxazolidone Group

T. Endo, R. Numazawa and M. Okawara, Makromol. Chem (accepted)

投稿準備中

- Synthesis and Reactions of N-hydroxymethyl-2-oxazolidone

T. Endo and M. Okawara

Bull. Chem. Soc. Japan (有機合成化学総合研究発表講演会, 東京 1967年11月)

- Polymerization of vinylphenol and methacrylic acid in the presence of 2-oxazolidone-derivatives

T. Endo and M. Okawara, Makromol. Chem

(第18回高分子学会発表予定, 1969年, 5月)
京都

- Synthesis and Properties of Poly(N-methacrylyl-2-oxazolidone)

T. Endo, R. Numazawa and M. Okawara, Makromol. Chem.
(第18回高分子学会発表予定 1969年5月京都)

- The Interaction of Poly(N-vinyl-5-methyl-2-oxazolidone) with active hydrogen compounds in aqueous solution. (Thermodynamics of the Binding Equilibria and Interaction Forces)

T. Endo and M. Okawara, Bull. Chem. Soc. Japan
(第18回高分子学会発表予定 1969年5月京都)

参考文献

- Solvent Effects in the Reaction of Benzoic Acid with phenyl Glycidyl Ether by a Basic Catalyst

H. Kakiuchi, T. Endo, Bull. Chem. Soc. Japan 40 892 (1967)

- エポキシ化合物とニトリル類の共重合

遠藤, 垣内 第15回高分子学会講演 (1966, 名古屋)

謝 辞

本研究を行なうにあたって終始懇切な御指導と御鞭撻を戴さうした本学資源化学研究所教授大河原信先生に厚く感謝致します。

また懇切な御指導と討論をして戴いた本学高分子工学科助教授飯島先生、繊維工業試験所の長谷川正木博士に深く感謝します。

さらに実験に際し種々の便宜と討論をして戴いた本学資源化学研究所助手、里崎寿一博士、秋山雅安博士、伊藤卓博士、栗栖安彦氏、中井武博士および大河原研究室の方々に心から感謝します。

本研究の一部に直接協力し、いろいろ討論していただいた東京工業大学大河原研究室の大学院学生(修士課程)沼沢亮三氏および同研究室の研究生山田頼信氏に心から感謝の意を表します。また元素分析をしていただいた本学資源化学研究所青藤豊治氏、nmrスペクトルをとっていただいた本学天然物研究施設吉村研究室の方々に厚く感謝致します。

貴重なる試料を提供していただいた製鉄化学 K K, 川研
ファインケミカル K. K, 久野島化学工業 K. K 三共化成 K K,
三菱レーヨン K K に深く感謝します。