乾式条件でのジアシルヒドラジンの酸化分解

(神奈川大院理) ○金子 卓弘 ・木原 伸浩

Oxidative Degradation of Diacylhydrazines under Dry Conditions (Graduate School of Science, Kanagawa University) OTakahiro Kaneko, Nobuhiro Kihara

Poly(diacylhydrazine) is a useful oxidatively degradable polymer. Although water is necessary for the oxidative degradation of diacylhydrazine, alternative oxidative degradation reaction without water will extend its range of application. Therefore, the reaction of diacylhydrazine with nitrogen oxide as an oxidizing gas was examined. A mixture of NO and NO₂ was generated by the reaction of concentrated sulfuric acid and sodium nitrite. When diacylhydrazine **1** was treated with nitrogen oxide gas mixture, **1** was quantitatively decomposed to carboxylic acid **2** and acyl azide **3**. When poly(diacylhydrazine) **4** (M_n 1.50 × 10^6) was oxidized under the similar condition, 13% of methanol-insoluble part was recovered as low molecular weight polymer fraction (M_n 3.67 × 10^4). Therefore, poly(diacylhydrazine) can be oxidatively degraded without using water by the treatment with nitrogen oxide gases.

Keywords: oxidative degradation; degradative polymer; diacylhydrazine; nitrosation; NO_x

ポリ(ジアシルヒドラジン)は酸化分解性ポリマーであるが、酸化分解には、水を必要とする。酸化性の気体を用いた乾式条件で酸化分解が可能であれば、ポリ(ジアシルヒドラジン)を酸化分解性ポリマーとしてさらに応用することが可能になる。そこで、酸化性の気体として窒素酸化物を用いることを検討した。 亜硝酸ナトリウムに濃硫酸を作用させて NO と NO2 の混合気体を発生させた。これをジアシルヒドラジン $\mathbf{1}$ の粉末に吹き付けたところ、 $\mathbf{1}$ は定量的にカルボン酸 $\mathbf{2}$ とアジド $\mathbf{3}$ に分解した。そこで、ポリ(ジアシルヒドラジン) $\mathbf{4}$ (M_n 1.50 × 10%)に同様に NO と NO2 の混合気体を作用させたところ、回収されたポリマー分画は 13%のみで、分子量も M_n 3.67×104 に低下していた。このことからポリ(ジアシルヒドラジン)は窒素酸化物により乾式で酸化分解できることがわかった。

MeO 1 NO + NO₂

NO + NO₂

NO + NO₂

NO + NO₂

Polymer Fraction 13%

$$M_n 3.67 \times 10^4$$