総説

ポリアミド生成反応の体系化の試みについて

今井 淑夫*・上田 充**

1. はじめに

高分子化学および高分子化学工業の中で重縮合系高分子の占める割合は、ポリアミド、ポリエステルなどの合成繊維をはじめとして、最近活発に開発が進められている各種工業用樹脂、耐熱性高分子など、非常に大きなものを持っている。そして、これらの合成に関してすでに多くの蓄積がなされ、また個々の高分子について学術的、かつ工学的に多くの寄与をしてきた。しかし残念なことに、これら重縮合系高分子の合成を全体的にとらえ、これを体系化しようとする試みは行なわれていない。ここで著者らの企図するところは、この分野の体系化について、思い切った簡略化をとおして一試案を示すことである。具体的には、重縮合系高分子の合成化学をできる限り一貫して概観し、基礎となる有機化学との関連においてその特徴を見出すことにつとめ、各種の重合法などについてもなるべく統一的に論じようとすることである。ここでは手はじめにポリアミド生成反応に話を限定し、重縮合反応による場合をまづ浮き彫りにし、ついで著者らの行なっている開環重付加反応の場合について言及したい。これにより、これまでの成書¹⁻⁹⁾では見出し得なかったものが感知していただけたらと思っている。

2. アミド生成反応における反応試剤の構造と反応性

アミド生成反応の中で、カルボン酸誘導体とアミンの反応がもっとも重要である。その生成機構については、カルボニル炭素へのアミンの求核付加とそれに引き続く脱離よりなる、いわゆる“求核付加-脱離機構”が一般に受け入れられている。

このアミドの生成しやすさは反応試剤の構造に大きく

依存している。その要因をまとめると、

(i) R^1 に関しては、 R^1 が電子吸引性である方が、いいかえれば、 R^1COOH の酸性度の大きい方が、 R^1COX の求電子反応性が大きい。

(ii) X に関しては、 X が電子吸引性である方が R^1COX の求電子反応性が大きい。このことは、脱離成分 HX の酸性度の大きいもの程、高反応性であることを示す(表1参照)

(iii) R^2 と R^3 に関しては、これらが電子供与性である方が、すなわち、 $\text{R}^2\text{R}^3\text{NH}$ の塩基性度の大きいもの程、アミンの求核反応性が大きい。

脂肪族アミン > 芳香族アミン

表1 カルボン酸誘導体の求電子反応性

カルボン酸誘導体	脱離成分 HX	HXのpKa	反応性
$\text{R}^1-\text{C}(=\text{O})-\text{Cl}$	HCl	-6.3	大
$\text{R}^1-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$	CH_3COOH	4.7	↑
$\text{R}^1-\text{C}(=\text{O})-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$	6.5	
$\text{R}^1-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	10	
$\text{R}^1-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	17	
$\text{R}^1-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$	NH_3	42	小

ポリアミド生成反応に上述の考え方を当てはめると、同様に(i)~(iii)の要因が入ってくるはずである。ここでは話を簡略化するために(i)と(iii)の要因をひとまず抜きにして、一番影響の大きい(ii)の脱離成分 HX に焦点を絞って考えを進めることにする。

An Approach to Systematization of Polyamide Formation

YOSHIO IMAI* and MITSURU UEDA**

Department of Polymer Chemistry, Yamagata University

山形大学工学部高分子化学科 教授・工博*, 助手**

3. 重縮合反応によるポリアミドの生成

ジカルボン酸誘導体とジアミンの重縮合反応によるポリアミドの合成に関しては、いかにしてジカルボン酸の活性化を計るかに研究の中心がある。古典的なナイロン塩の熔融重縮合では熱の作用により反応性を高めている。その後1959年にDu Pont社研究陣により発表された界面重縮合と、これに引き続いて開発された低温溶液重縮合は、酸クロリドのような高活性モノマーをうまく利用した点で、重縮合系高分子の合成分野に画期的な進歩をもたらした¹⁾。その後は、活性誘導体の探索のために、一歩先んじているペプチド合成化学における知見がこの分野で生かされ、利用されてきた²⁾。しかし、これらの“活性化”なる概念をある適当な一つの尺度をもってとらえ、整理しようとした試みはない。ここでは、アミド生成反応の推進力を脱離成分と考えて、ポリアミド生成反応を見なおしてみよう。

まず、ポリアミド生成反応を一般式で示す。

いくつかの代表例について、脱離成分HXを重縮合法と関連させてまとめると表2のようになる。ここで、加熱溶液法と低温溶液法は厳密な区分ではなく、相対的なものと考えていただきたい。ごく大ざっぱに加熱溶液法は主として200℃以上の場合とし、100℃以下、あるいはさらに限定して室温付近の場合を低温溶液法として分類した。

表2によると、ジカルボン酸活性誘導体と好適な重縮合法との間には密接な関連があり、脱離成分HXの酸性度を尺度として整理されることを示している。さらに、“活性化”の目的を達するには脱離性のよい、すなわち脱離成分の酸性度の大きい成分を導入してやればよいことが結論できる。

脱離成分の酸性度により反応性の著しく変化する例を一つ付け加えよう。ビスアシルイミダゾールとジアミンの重縮合の場合である(表3)⁹⁾。

表2 ジカルボン酸誘導体と重縮合法の関係

ジカルボン酸誘導体	脱離成分HX	HXのpKa	重縮合法			
			溶液法	加熱溶液法	低温溶液法	界面法
$\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$	H_2O	14	○	○		
$\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	17	○	○		
$\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$ ⁸⁾	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	10.0	○	○		○
$\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{CO})_2$ ⁹⁾	[CO]NH[CO]	9.7				○
$\text{C}(=\text{O})-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5$ ⁸⁾	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$	6.5		○	○	
$\text{C}(=\text{O})-\text{F}$ ⁷⁾	HF	3.2			○	○
$\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CCl}_3$ ⁸⁾	CCl_3COOH	0.7			○	○
$\text{C}(=\text{O})-\text{Cl}$ ¹⁾	HCl	-6.3			○	○

表3 ビスアシルイミダゾールからのポリアミドの合成⁹⁾

添加剤	脱離成分	脱離成分のpKa	ポリアミドの η_{sp}/C	
			25℃ 30分	100℃ 60分
なし		14.2	—	0.29
HCl		7.0	2.17	2.26

この場合に、添加剤(あるいは触媒)が存在しないと単なるイミダゾールとアミンの交換反応になるため、室温ではほとんど反応しない。ところが反応系にプロトン酸を加えると、中間に高活性のアシルウムイオンを生成するため、反応が大巾に加速されることがわかる。

もう一つの特異な例として、イソプロベニルエステルの場合をみよう¹⁰⁾。

本反応によると、見かけ上、イソプロベニルアルコールを脱離する。しかし、このものはエノール型ではほとんど存在せず、異性化してより安定なアセトン(ケト型)として存在する。イソプロベニルアルコールのpKaは不明であるが、かなり強い酸であると考えられ(アセトンのpKaは20で極めて弱い酸)、したがってこの強い酸性度が本反応のおもな推進力になっていると推測される。と同時に、エノール型よりもむしろケト型をとろうとする互変異性の効果も相乗的に反応を加速していると考えられる。

この特異例に類するものは単純な重縮合反応ではこのほかに見当たらないように思うが、次項の開環重付加反応の場合にこの考え方の拡張が大いに真価を発揮することになる。

4. 開環重付加反応によるポリアミドの生成

4.1 ヘテロ環状化合物の反応性

まず、ヘテロ環状化合物の歪エネルギーを表4に示す。

表4 ヘテロ環状化合物の歪エネルギー
(kcal/mol)¹¹⁾

環の大きさ	アルカン (CH ₂)	エーテル (O)	イミン (NH)	チオエーテル (S)
3	27.6	27.3	26.9	19.8
4	26.4	25.1	—	19.6
5	6.5	5.6	5.8	2.0
6	0	1.2	-0.1	-0.3

開環重付加反応を研究するに際しては、大きな歪をもつ3員環、4員環のヘテロ環状化合物を対象にすると、比較的歪の小さい5員環、6員環を対象にする場合に大別して考えるのがよい。前者では、ヘテロ小員環のもつ歪エネルギーがもっぱらその開環重付加反応の推進力となっているので、割合に話が簡単である。これに対して後者では、比較的安定なヘテロ中員環をとり扱うため、先の重縮合反応によるポリアミドの生成の場合と同様に、いかにしてその活性化を計るかに研究の中心がある。そして後者の場合に、開環重付加反応により生成する分子内脱離基の酸性度を大きくする方向、さらに互変異性による相乗効果をねらう方向に置換基を導入すれば活性化の目的を達することができることを知った。以下に、著者らの研究成果をもとにして、主として4員環と5員環のヘテロ環状化合物の場合について述べる。なお、ヘテロ3員環化合物の開環重付加反応については成書^{3,12)}にくわしい。この中でポリアミド生成反応として利用で

きるものはほとんどないので、詳細は割愛する。

4.2 ヘテロ4員環化合物の場合

ヘテロ4員環化合物の中で、アミンと開環付加反応してアミドを生成する可能性のあるものをいくつかあげる。図1の中の矢印は活性化についての発想の展開の方向を示したものであって、化合物の合成経路でないことをおことわりしておく。

図1 ヘテロ4員環化合物の活性化系統図

β-プロピオラクトンおよび無水マロン酸をビス体に拡張し、ジアミンとの間で開環重付加反応を行なった例は、まだ知られていない。

N, N'-ジアシルビス(2-アゼチノン)とジアミンからはポリアミドが合成されている^{13,14)}。

in NMAc

η_{sp}/c : 0.47 (CHCl₃COOH)

著者らは、N, N'-ジ置換ビスマロンイミドとジアミンの開環重付加反応によりポリアミドを得た¹⁵⁾。

+ H₂N-(CH₂)₆-NH₂

in NMP
r. t./1 day

η_{inh} : 0.8 (H₂SO₄)

N, N'-ジアシルジスルタムの開環重付加反応に先立って、反応性の知られていないエタンスルタムの開環重合を試み、水触媒により容易に重合してポリスルホンアミドを与えることを見出した^{16,17)}。

$\eta_{\text{inh}} : 0.4 (\text{DMSO})$

引き続き、N, N'-ジアシルジエタンスルタムとジアミンの開環重付加反応を行ない、ポリアミド-スルホンアミドを得た¹⁸⁾。

$\eta_{\text{inh}} : 0.8 (\text{HMPA})$

以上にあげたヘテロ4員環化合物の高反応性が、いずれも環の歪エネルギーによっていることは明らかである。

4.3 ヘテロ5員環化合物の場合

代表的なヘテロ5員環化合物としてラクトンがあげられる。その一つ、フタリドは安定な化合物で、アミンとは苛酷な条件でなければ開環付加反応しない。このフタリドを活性化するためには、先の重縮合反応の項で得られた知見をもとにして分子設計を進めるとよい。すなわち、一つは、ラクトンカルボニル基からみて3位に脱離性のよい、いいかえれば酸性度の大きい脱離成分を導入することと、もう一つは、3位に酸性度が大きく、かつケト型をとりやすいエノール型脱離成分を導入することが効果的であろうと予測できる。図2にフタリドの活性化についての発想の展開の方向を矢印をもって示す。

図2 フタリドの活性化系統図

これらの中で、無水フタル酸とフタリイミドの場合をまずみよう。これらのビス体に対応するビロメリト酸誘導体とジアミンの開環重付加反応を一般式で示すと、

室温重合において、生成ポリアミドの重合度がほぼ一定値に到達するのに要する時間を重合時間としてまとめると、表5のようになる。

表5 ビロメリト酸誘導体の開環重付加反応性

X	重合時間	分子内脱離基	$\phi-\text{C}-\text{XH}$ のpKa
-S- ¹⁹⁾	-	$\text{C}-\text{SH}$ O	2.4
-O- ²⁰⁾	0.5-2時間	$\text{C}-\text{OH}$ O	4.2
-N- ²¹⁾ SO ₂ φ	1-2日	$\text{C}-\text{NHSO}_2\phi$ O	-
-N- ^{22,23)} COOC ₂ H ₅	5-10日	$\text{C}-\text{NHCOOC}_2\text{H}_5$ O	-
-N- H	(ほとんど 反応せず)	$\text{C}-\text{NH}_2$ O	>19

これによると、これらビロメリト酸誘導体の重合性は開環重付加反応により生成する分子内脱離基の酸性度の順にほぼ一致するとみられる。

なお余談になるが、これらの開環重付加反応に引き続いて行なわれるポリアミド酸誘導体のイミド化反応においても、脱離成分の酸性度が反応に大きな影響を及ぼしていることがわかる。

イミド化反応のしやすさは表6のとおりである。

N-フェニルスルホニルフタリイミド²⁶⁾の環外スルホニル基と環内カルボニル基を入れかえて得られるN-ベンゾイルサクカリン³⁰⁾も活性化化合物であって、重合反応に

表6 ポリアミド酸誘導体のイミド化反応

脱離成分HX	HXのpKa	イミド化反応性
H ₂ S ^{19, 24)}	7.0	大
φSO ₂ NH ₂ ^{21, 25)}	10	↑
H ₂ NCOOC ₂ H ₅ ^{23, 26)}	—	
H ₂ O ^{20, 27)}	14	
C ₂ H ₅ OH ²⁸⁾	17	
(C ₂ H ₅) ₂ NH ²⁹⁾	—	
NH ₃	42	小

拡張が可能である。すなわち、N, N'-ジアシルビスサッカリンはジアミンと反応して、中間に開環付加体を生成し、最終的にサッカリンを脱離してポリアミドを与える^{30, 31)}。

フタリドの3位に脱離性のよい成分を導入した好例は、ブソイドフタロイルクロリド類とジアミンの開環重付加反応の場合に見ることができる³²⁾。

もう一つの例は、フタリドを環外エノールラクトンに誘導して活性化を計る方法である。これらの重合例をつぎに示す。

N, N'-ジ置換ビスフタルイソイミド³³⁾：

ジベンジリデンベンゾジフランジオン³⁴⁾：

これら両者の場合とも、次式のように中間に生成するエノール型脱離基の酸性度が大きいことと、同時にケト型をとろうとする互変異性の効果とが相まって、反応の推進力になっていると結論できる。

なお、これら相互間の反応性の順序はヘテロ原子の電気陰性度、すなわち酸性度の順になっており、ここでもくり返し述べてきた脱離基の酸性度に着目することの重要性が再認識される。

電気陰性度：O(3.5) > N(3.0) > C(2.5)

これらの類似例として、ビスイソマレイミドの反応も知られている^{35~37)}。たとえば、

別の5員環ラクトン、γ-ブチロラクトンを活性化する方法としては、今までの考え方を拡張すると、環内に

二重結合を導入してエノールラクトンに誘導するのが効果的であろうと予測できる。

(γ -ブチロラクトン) (α -アングリカラクトン) (5-オキサゾロン)

これらのビスエノールラクトンを用いるポリアミドの生成例を次に示す。

ビス- α -アングリカラクトン^{38,39)} :

ビス-5-オキサゾロン^{40,41)} :

これらの例ではいずれも、脱離基の酸性度とともに開環付加体のエノール型からケト型への互変異性が反応の推進力となっている。以上に関連して、環外二重結合による活性化の興味ある例として、2-メチレン-3-フェニルオキサゾリジノン-4,5-ジオンの場合を次に示す⁴²⁾。

この反応では、開環付加反応の段階で脱離基の酸性度とともにエノール型からケト型への異性化が反応の推進力として利用されており、後段階ではアセトアニリドの脱離をともし縮合反応が行なわれて、ポリオキサミドを生成する。

5. おわりに

以上のように、ポリアミド生成反応を反応の推進力、結果的には脱離成分の酸性度に着目して分類を進めると、重縮合反応のみならず開環重付加反応も整理され、体系化され得ることを示した。しかし、まだ完全なものとはいえず、たたき台のつもりで提案した一試案にすぎない。それ故、大方の御批判をいただいて一層充実したものにできたらと願っている。それでも、この程度の大まかな体系化によってさえも、新しい活性単量体の分子設計、反応工程、条件の設定などに関して、かなりの予測が可能になる。今後は、溶媒効果、触媒効果などを含めて、この体系をより充実させることが望まれる。さらにポリアミド生成反応だけにとどまらず、広く重縮合系高分子生成の体系化が行なわれることを期待したい。これによって、この分野の一層の発展が期待できるように思う。この小文がそのための一布石となりうるならば幸いである。

なお、本稿は繊維学会繊維素材の合成研究委員会(1974年10月28日、東京)における講演に若干の加筆を行なったものである。

文 献

- 1) P.W. Morgan: "Condensation Polymers by Interfacial and Solution Methods", Interscience, New York, N. Y. (1965)
- 2) 緒方直哉:「講座重縮合反応論, 第9巻, 重縮合」, 化学同人(1971)
- 3) 岩倉義男, 垣内 弘:「近代工業化学, 第17巻, 高分子工業化学Ⅱ」, 朝倉書店(1966)
- 4) 村橋俊介, 井本 稔, 谷 久也:「合成高分子Ⅴ」, 朝倉書店(1971)
- 5) N. Ogata, K. Sanui and K. Iijima; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **11**, 1095(1973)
- 6) N. Ogata, K. Sanui and T. Nohmi; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **12**, 1327(1974)

- 7) V.S. Naumov, L.B. Sokolov, D.F. Sokolova, and N.V. Novozhilova; *Polymer Sci. USSR*, **11**, 2437 (1969)
- 8) N. Ogata and K. Sanui; *J. Polym. Sci.*, A-1, **8**, 3661 (1970)
- 9) 久世勝朗; 工化, **72**, 1603 (1969)
- 10) R.W. Stackman and H.W. Steinmann; *ACS Polymer Preprints*, **9**, 628 (1968)
- 11) 秦 美輝; 「高ひずみ化合物の化学」, 化学同人, p. 96 (1972)
- 12) 宇野敬吉, 井本 稔; 「講座重合反応論, 第8巻, 重付加と付加縮合」, 化学同人, p. 96 (1972)
- 13) Höchst A.G.; Neth. Pat. 6507148 (1965); *Chem. Abstr.*, **64**, 17811b (1966)
- 14) H.R. Kricheldorf; *Makromol. Chem.*, **170**, 89 (1973)
- 15) Y. Imai and H. Hirukawa; *Polymer J.*, **4**, 93 (1973)
- 16) Y. Imai and H. Hirukawa; *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **11**, 271 (1973)
- 17) 今井淑夫, 蛭川 寛, 上田 充; 高論, **31**, 755 (1974)
- 18) 今井淑夫, 蛭川 寛, 上田 充; 第23回高分子学会年次大会講演要旨集, p. 172 (1974)
- 19) Y. Imai and K. Kojima; *J. Polym. Sci.*, A-1, **10**, 2091 (1972)
- 20) C.E. Sroog, A.L. Endrey, S.V. Abramo, C.E. Berr, W.M. Edwards and K.L. Olivier; *J. Polym. Sci.*, A, **3**, 1373 (1965)
- 21) Y. Imai and M. Ishimori; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, in press
- 22) Y. Imai; *J. Polym. Sci.*, B, **8**, 555 (1970)
- 23) 今井淑夫, 阿部 崇; 日化, **1972**, 1922
- 24) 今井淑夫, 高橋武義; 日化, **1973**, 627
- 25) 今井淑夫, 石森元和; 日化, **1973**, 1729
- 26) 今井淑夫, 阿部 崇; 日化, **1972**, 1872
- 27) J.A. Kreuz, A.L. Endrey, F.P. Gay and C.E. Sroog; *J. Polym. Sci.*, A-1, **4**, 2607 (1966)
- 28) 西崎俊一郎, 森脇紀元; 工化, **71**, 1559 (1968)
- 29) P. Delvigs, Li-Chen Hsu and T.T. Serafini; *J. Polym. Sci.*, B, **8**, 29 (1970)
- 30) 今井淑夫, 奥野山 輝, 大越正和; 日化, **1975**, 123
- 31) Y. Imai, H. Okunoyama and M. Ohkoshi; *Polymer J.*, **7**, 130 (1975)
- 32) M. Ueda, M. Ohkura and Y. Imai; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **12**, 719 (1972)
- 33) 今井淑夫, 上田 充, 菅野 進; 第23回高分子学会年次大会講演要旨集, p. 169 (1974)
- 34) M. Ueda, T. Takahashi and Y. Imai; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, received
- 35) Union Carbide Corp.; Neth. Pat. 6609466 (1967); *Chem. Abstr.*, **67**, 91252f (1967)
- 36) You-Ling Fan (Union Carbide Corp.); U.S. Pat. 3631005 (1971); *Chem. Abstr.*, **76**, 128035b (1972)
- 37) 今井淑夫, 上田 充, 菅野 進; 第22回高分子学会年次大会講演要旨集, p. 430 (1973)
- 38) 岩倉義男, 長久保国治, 林 勝美; 日化, **78**, 746 (1957)
- 39) 上田 充, 飯内正彦, 今井淑夫; 日本化学会第32春季年会講演予稿集 IV, p. 2103 (1975)
- 40) C.S. Cleaver and B.C. Pratt; *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 1541 (1955)
- 41) M. Ueda, K. Kino and Y. Imai; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, in press
- 42) Y. Imai, K. Kino and M. Ueda; *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, in press

(昭和50年1月13日受理)