活性化重縮合反応についての研究

緒 方 直 哉*

1. はじめに

重縮合反応による高分子合成は、ポリアミド、ポリエステル合成で代表されるようにカルボン酸とアミンあるいはアルコールとの間で段階的に縮合反応が繰り返されることによって進行し、ラジカル重合、イオン重合などの連鎖的重合反応と並んで高分子合成反応の中では代表的な反応の一つである。Carothers によるナイロンの合成は重縮合反応の典型的な例であるばかりでなく、高分子科学の歴史の中で輝かしい業績の一つでもある。

一般に縮合反応は本質的に化学平衡を伴う。したがって縮合反応の繰り返しによる高分子合成である重縮合反応では反応を完結させ、高分子量のポリマーを得るためには化学平衡を生成系側に移行させなければならない。このためには縮合反応の結果生成する水などの脱離成分を反応系外に除去する必要がある。

したがって一般に重縮合反応は 200°C 以上の高温下でモノマーあるいはポリマーの熔融状態で加熱し、場合によっては高真空あるいは加圧操作を伴いながら脱離成分を系外に除去しつつ進められている。このために重縮合反応は化学平衡によって支配されると考えられ、事実、重縮合反応の理論的研究では化学平衡に関する研究が多い。

一方、ポリペプチド、セルロースなどの天然高分子は縮合系高分子でありながら、その生成過程は生態系で進められているから、反応条件は極めて温和であり常温常圧で重縮合反応は進行している。もちろん生体内の反応では酵素が介在し、極めてたくみな操作によって反応が進行するが、アミド基、ホルマール基などの結合基ができる反応そのものは縮合反応であることに変わりはない。合成反応では重縮合反応は極めて過

酷な条件を必要とするのに、なぜ生体内反応では温和な条件で進行するのであろうか。このような素朴な疑問が本研究の出発点であった。

オレフィンモノマーの重合反応では、モノマーの化学構造と重合反応性について系統的な整理が行なわれており、モノマーの共鳴安定性、極性、立体効果などで重合性が支配されることがよく知られている。一方、重縮合反応では反応に関与するカルボン酸、アミンなどの官能基の反応性とモノマーの化学構造との間の関係については単に酸性度、塩基性度による比較がなされている程度であり、モノマーの化学構造と重縮合活性についての関係はほとんど知られていないと言ってもよい。そこで種々の化学構造のジカルボン酸、あるいはジアミンの重縮合活性を検討したところ、常温、常圧の極めて温和な条件下でも重縮合反応は進行し、しかも化学平衡に依存しない一群のモノマーを見だし、これらモノマーの関与する重縮合反応を活性化重縮合反応と名づけた。

2. ヘテロ原子を有するジエステルの重縮合活性

エステルカルボニル基に対して α あるいは β 位に酸素、硫黄、窒素などのヘテロ原子を有するジエステルは重縮合活性が大きく、温和な条件下でジアミンと

* Naoya OGATA 上智大学理工学部 化学科 (102 東京都千代田区紀尾井町 7) 副学長・教授・理博
Studies on Active Polycondensation Reactions

第1図 ヘテロ原子含有ジエステルとヘキサメチレンジアミンの重縮合 (濃度 1 mol/l, 30°C)

反応して相当するポリアミドを生成することを見いだした^{1),2)}。例えば 前頁下に示したジエステルはいずれも重縮合活性が著しく大きい。

これらのモノマーはいずれも相当するジオール、ジメルカプタンとモノクロル酢酸エステルあるいはアクリレートから容易に合成することができる。第1図にエーテルあるいはチオエーテル基を有するジエステルである α -O あるいは α -S₁, α -S₂ とヘキサメチレンジアミンとの溶液中における重縮合速度を示したが、いずれも溶液中で 30°C で反応は進行する。縮合反応の結果、メタノールが脱離するにもかかわらず、メタノール中でもすみやかに重縮合反応は進行し、一見平衡は著しく生成側に片寄っている。この条件下ではアジピン酸ジメチルなどの通常のジエステルはほとんど反応しないから、ヘテロ原子の導入によってエステルの縮合活性は著しく大きくなることがわかる。ヘテロ原子の活性化効果は一般に $-O->-S->-N-$ の順となり、エステルカルボニル基に対する位置による効果では $\alpha>\beta>\gamma$ の順となることが明らかとなった。

このようなヘテロ原子による活性化効果は環状モノマーにおいても見られる。例えば、次に示すモノマーはいずれも容易にジアミンと反応して相当する構造のポリアミドを生成する³⁾。

得られたポリアミドは一般に溶解性が大きく、また融点を持たず、加熱すると分解するものが多い。ホルマル基、エポキシ基を有するポリアミドはさらにその反応性を利用して種々の誘導体にすることができ、種々の官能基を有するいわゆる機能性ポリアミドを合成することができる。

このようなヘテロ原子によるエステルの縮合活性の増大の理由についてはまだ確証はないが、ヘテロ原子によるエステルカルボニル基の極性の増大、あるいは

第2図 ヘテロ環ジエステルとヘキサメチレンジアミンとの重縮合 (濃度 0.4 mol/l in HMPA 60°C)

反応の過程で接近するアミンとの水素結合の生成による局所濃度の増大などが考えられている。アミンの中にエーテルあるいはチオエーテル基を導入すると逆に縮合活性は低下するが、この場合にはアミンの塩基性の低下によるものであろう。ヘテロ原子を有するカルボン酸の重縮合活性はやはり通常のカルボン酸に比べると大きい。しかし、縮合反応の前にアミンとの塩の形成が優先するから、温和な条件下では容易には進行せず、やはりある程度の加熱を必要とする。

3. ヘテロ環ジエステルの重縮合活性

フラン、チオフェン、ピリジン、ピラジンなどのヘテロ環を有するジエステルは、通常のジエステルに比べるとジアミンとの重縮合活性が大きいことを見いだした⁴⁾。

第2図にこれらのヘテロ環ジエステルとヘキサメチレンジアミンとの HMPA 中における重縮合速度を示

第3図 ケリドン酸ジエチルと *n*-プロピルアミンの混合溶液のスペクトル変化 (濃度 DEC=0.027 mol/l, *n*-PrNH₂=0.054 mol/l in ethanol, 1: 9分, 2: 16分, 3: 64分, 4: 160分, 5: 450分, 6: 26時間)

したが、重縮合反応の初期速度は次の順となることがわかる。

ヘテロ環の塩基度と縮合活性に明らかな相関はないから、ヘテロ原子による活性化と類似の効果がこの場合にもあるものと考えられる。ヘテロ環ジエステルの反応性を検討するために、電子吸引性の大きい γ -ピロン核を有するケリドン酸ジエステルの重縮合活性について調べた⁵⁾。ケリドン酸ジエチルとヘキサメチレンジアミンのアルコール溶液を混合すると直ちに黄色に着色し、その色はしだいに暗赤色に変化してポリアミドが沈殿してくる。モデル反応によって溶液のスペクトル変化を調べると第3図に示したように 400 nm 付近に吸収が生じて、時間とともに変化する。このスペクトル変化は溶媒による差が大きく、ジオキサン中ではほとんど着色がなく、スペクトル変化がみられない。モデル反応におけるスペクトルを連続変化法で解析すると、第4図に示したようにケリドン酸ジエチルに対して2モルのアミンの場合に吸収極大が生じ、ケリドン酸ジエチルとアミンとの間で錯体形成が行なわれることを示している。

錯体形成とポリマー生成には溶媒効果が著しく大きく、アルコールのような極性溶媒中では早い、ジオキサンのようなエーテル系溶媒中では遅い。このようなことから電子吸引性の大きい γ -ピロン核とアミン

第4図 ケリドン酸ジエチルと *n*-プロピルアミンの混合溶液のスペクトルの連続変化 (全濃度 0.027 mol/l, I: 393 nm, II: 348 nm, III: 520 nm)

との間でまず錯体形成が行なわれ、次いで縮合反応が進んでポリアミドがすみやかに生成すると思われる。前述のヘテロ原子を有するジエステルでは縮合反応の過程での中間体は確認されていない。

γ -ピロンよりさらに電子吸引性の大きいキノン核を有するジエステルでは、キノン核へのアミンの付加反応も同時に進行するため反応は複雑になる。

4. 水酸基、チオール基を有するジエステルの重縮合活性

水酸基、チオール基を有するジエステルは著しく重縮合活性が大きく、ジアミンと混合するだけで常温で相当するポリアミドを生成することを見いだした。例えば、酒石酸⁶⁾、粘液酸⁷⁾などのエステルはアルコール溶液中で容易にヘキサメチレンジアミンと重縮合する。第5図に酒石酸ジメチルとヘキサメチレンジアミンとの重縮合速度を示した。

粘液酸のように水酸基を多数持つジエステルでは重縮合活性が大きく、容易にポリアミドが得られる。こ

る¹⁴⁾。また活性アミドではコハク酸イミドが反応性が大きく¹⁵⁾、次いでラクタムイミド¹⁶⁾であることを明らかにした。

いずれの反応においても溶媒によって重縮合速度はかなり影響を受け、イオンの性格が強いことが明らかにされた。

7. おわりに

重縮合反応におけるモノマーの化学構造と重縮合活性の関係を明らかにする目的で研究を始め、通常のエステルであってもその化学構造によっては温和な条件下で加熱を伴わずに重縮合反応が起こることを見だし、これら一連の活性化重縮合反応の研究成果の一端をまとめた。これらの活性化重縮合反応によって温和な条件下でポリアミド、ポリエステルが生成することがわかったが、その反応機構についてはまだ不明の点が多い。活性基の導入による反応性の増大によって単に重縮合反応が温和な条件下で起こることが明らかにされただけでなく、生成するポリマーはその構造単位中に活性基を有するから、これから多くの官能基を有する、いわゆる縮合系機能性高分子の合成が可能となった。

さまざまな仕事を行なう能力を持った機能性高分子の合成については、現在、主として機能団を有するオレフィンモノマーの重合あるいは高分子反応によって行なわれており、その骨格構造はオレフィンポリマーが主体である。一方、優れた機能性を有する天然高分子はすべて縮合系高分子である。したがって縮合系機能性高分子の合成は単に新しい高分子素材を提供するばかりでなく、天然高分子の合成につながる可能性を含んでいると言える。

重縮合反応についてはこれまで反応そのものは比較

的単純であると考えられ、むしろ耐熱性高分子の合成に代表されるように新しいモノマーから新しいポリマーの合成という、有機化学的色彩が強かった。しかし重縮合反応にはさまざまな新しい反応がこれからも見いだされるであろうし、新しい高分子合成への無限の可能性を秘めている。多くの研究者の関心が寄せられることを期待している。

本研究は、讃井浩平助教、東 千秋、田中穂積、下里康之助手および多数の大学院生、卒業研究学生の協力の下で行なわれた。これらの方々に深く感謝の意を表する。

文 献

- 1) N. Ogata, K. Sanui, K. Ohkouchi: *Polymer J.*, **5**, 186 (1973)
- 2) N. Ogata, Y. Hosoda, G. Suzuki: *Polymer J.*, **6**, 416 (1974)
- 3) N. Ogata, Y. Hosoda: *Polymer Letters*, in press
- 4) N. Ogata, K. Shimamura: *Polymer J.*, **7**, 72 (1975)
- 5) N. Ogata, K. Shimamura: *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, **13**, 1711 (1975)
- 6) N. Ogata, Y. Hosoda: *ibid.*, **13**, 1973 (1975)
- 7) N. Ogata, K. Sanui, Y. Nakamura: *ibid.*, in press
- 8) 緒方直哉, 讃井浩平, 石川恵一: 高分子論文集, **32**, 678 (1975)
- 9) N. Ogata, K. Sanui, K. Kanasugi, N. Ohira: *Polymer J.*, **7**, 544 (1975)
- 10) 総説として, 緒方直哉: 高分子化学, **27**, 1 (1970)
- 11) N. Ogata, K. Sanui: *J. Polymer Sci., A-1*, **7**, 889 (1969)
- 12) N. Ogata, K. Sanui, K. Iijima: *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, **11**, 1095 (1973)
- 13) N. Ogata, S. Okamoto: *ibid.*, **11**, 2537 (1973)
- 14) 緒方直哉, 讃井浩平, 田中佐江子: 日化第 34 春季年会講演予稿集 II, (1976) p 1010
- 15) N. Ogata, K. Sanui, T. Nohmi: *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, **12**, 1327 (1974)
- 16) 緒方直哉, 讃井浩平, 小西喜美男: 高分子化学, **30**, 202 (1973)