β -アミノ酸誘導体の室温重縮合によるポリアミドの合成^{*1}

(昭和42年7月25日受理)

讃井 浩平・緒方 直哉^{*2}

アミノアルコールとアクリル酸エステルから得られる N -(オキシアルキル) β -アラニンエステルはアルカリ金属アルコキシドのような塩基性触媒の存在下で、室温で重縮合してポリアミドを生ずる。重合温度、触媒、モノマー濃度および溶媒効果を検討した結果、メタノール溶媒中では重縮合とともにポリマーは徐々に沈殿し、重合温度が高くなるにつれて重合速度、重合度は大きくなる。アルコキシドの触媒活性は、 $\text{Li} > \text{Na} > \text{K} > \text{Cs}$ の順となり、これはアミノアルコールとアクリル酸エステルの同時重縮合の場合とは正反対である。メタノールのような極性溶媒中では N -(オキシアルキル)ポリアミド、テトラヒドロフランのような無極性溶媒中ではポリアミドエーテルが主に生成するし、水は重縮合反応を加速する。溶媒は生成ポリマーの構造に重要な影響を及ぼす。これらの結果から、この反応機構を考察した。

1 緒 言

共役不飽和カルボニル化合物、たとえば、アクリル酸エステル類は塩基性触媒の存在下で、活性水素化合物を付加し、いわゆる Michael 型反応を起こすことが知られている。この反応を高分子合成に応用した例にはアクリルアミドからの 3-ナイロンの合成に始まる一連の転位重合がある。この反応で二官能性活性水素化合物を用いて付加と同時に重縮合を進めれば新たな高分子を合成する可能性がある。たとえば、エタノールアミンとアクリル酸エステルを塩基性触媒の存在下で混合すると、室温で付加と同時に重縮合してポリアミドまたはポリアミドエーテルを生ずることを見いだした^{1,2)}。

この反応において、溶媒は重縮合の過程に重要な影響をおよぼし、メタノール溶媒中では主として N -(オキシアルキル)ポリアミド、テトラヒドロフラン溶媒中ではポリアミドエーテルが得られた。本研究では、この反応機構を明らかにする目的で、アミノアルコールとアクリル酸エステルから得られる N -(オキシアルキル) β -アラニンエステルを単離し、その室温重縮合における重合温度、触媒、濃度および無機塩の効果について検討した。

2 実 験

2.1 アミノアルコールの合成

エタノールアミン、プロパノールアミンは市販品を精製して用い、他に次のようなアミノアルコールを合成した。

mp 38°C, bp 110°C/10 mmHg

文献値³⁾ [mp 38~39°C, bp 110~112°C/10 mmHg] bp 129°C/18 mmHg, 文献値⁴⁾ [bp 131~133°C/19 mmHg]2.2 N -(オキシアルキル) β -アラニンエステルの合成

アミノアルコールとアクリル酸エステルとをテトラヒドロフラン溶媒中、おのおの 1 mol/l の濃度で混合し、25°C で 24 時間保った後、減圧蒸留した。 N -(オキシアルキル) β -アラニンエステルは定量的に得られた。表 1 にその性状を示す。

表 1 N -(オキシアルキル) β -アラニンエステルの性状

R'	R	沸 点 (°C/mmHg)	分子量 (計算値)	元素分析値 (計算値)		
				C(%)	H(%)	N(%)
$-(\text{CH}_2)_2-$	$-\text{CH}_3$	107/3	148 (147)	48.0 (49.0)	9.09 (8.90)	10.00 (9.52)
$-(\text{CH}_2)_2-$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	135/3	165 (161)	48.2 (52.1)	9.08 (9.32)	8.98 (8.70)
$-(\text{CH}_2)_2-$	$-\text{C}_4\text{H}_9$	116/1	188 (189)	56.4 (57.1)	10.20 (10.12)	7.64 (7.40)
$-(\text{CH}_2)_3-$	$-\text{CH}_3$	102/2	162 (161)	52.2 (52.1)	9.48 (9.32)	8.80 (8.70)
$-(\text{CH}_2)_3-$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	137/3	180 (175)	54.5 (54.8)	9.83 (9.78)	8.50 (7.99)
$-(\text{CH}_2)_5-$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	140/2	207 (203)	— (59.1)	— (10.41)	— (6.89)
$-(\text{CH}_2)_6-$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	145/2	223 (217)	— (60.8)	— (10.67)	— (6.45)

2.3 N -(オキシアルキル) β -アラニンエステルの室温重縮合

N -(オキシアルキル) β -アラニンエステルを溶媒に一定濃度に溶解し、5 mol% のアルカリ金属を加えた。一定時間後にポリマーが沈殿するから、これをロ別、秤量し、ロ液は溶媒を蒸発して、残分ポリマーを秤量した。ポリマーの構造は元素分析と、赤外吸収スペクトルによって確認し、分子量は Vapor Pressure Osmometer^{*3} または末端基滴定法によって測定した。またアルコール以外の溶媒中での重縮合速度は、重縮合によって脱離したアルコール量をガスクロマトグラフ (DOP カラム) を用いることによって測定した。

3 結 果

3.1 アミノアルコールとアクリル酸エステルの同時重縮合

等モルのアミノアルコールとアクリル酸エステルを混合すると

3) G. F. Woods, H. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 2111 (1946).

4) 岩倉義男, 高分子化学, **4**, 93 (1947).

*3 Microlab 社製, Model 302.

*1 この報文を「付加重縮合の研究 (第1報)」とする。

*2 Kôhei SANUI, Naoya OGATA 上智大学理工学部化学科：東京都千代田区紀尾井町。

1) N. Ogata, T. Asahara, *J. Polymer Sci.*, **B**, **4**, 273 (1966).

2) N. Ogata, T. Asahara, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 1486 (1966).

表 2 エタノールアミンとアクリル酸エステルの重縮合

エステル 基の種類	溶 媒	モノマ ー濃度 (mol/l)	触 媒		温度 (°C)	時間 (day)	アルコール不溶性ポリマー			アルコール可溶性ポリマー		
			種 類	添加量 (mol%)			収率 (%)	融点 (°C)	分子量	収率 (%)	融点 (°C)	分子量
-CH ₃	ナ シ	1	CH ₃ OLi	5	30	10	1.0	160	925	98	粘稠物	530
		"	CH ₃ ONa	5	30	13	15	160	810	75	"	450
		"	CH ₃ OK	5	30	0.5	77	170	850	12	"	500
		"	K	5	-78	7	0	—	—	100	"	—
		"	"	"	0	7	5.6	160	900	95	"	500
		"	"	"	25	5	62	160	925	38	"	500
	CH ₃ OH	1	K/H ₂ O	5/5	64	1	1	—	—	92	"	—
		"	"	"	30	10	2.3	—	—	98	"	—
		"	Na	5	25	5	22	160	810	78	"	450
		"	"	"	64	0.5	0	—	—	100	"	—
		"	<i>tert</i> -BuONa	5	25	6	0	—	—	"	"	—
		1	Triton B	5	25	2	0	—	—	"	"	532
	<i>tert</i> -BuOH	3	"	3	"	7	0	—	—	"	"	—
		5	"	5	"	13	0	—	—	"	"	—
		1	CH ₃ OK	5	25	1	0	—	—	"	"	—
		"	Na	5	25	9	0	—	—	"	"	450
		"	"	5	84	1	0	—	—	"	"	—
		"	CH ₃ OK	5	25	8	0	—	—	"	"	400
-C ₂ H ₅	THF	2	CH ₃ OK	5	25	8	0	—	—	"	"	—
	"	1	CH ₃ ONa	5	25	9	0	—	—	"	"	—
	DMF	2	CH ₃ OK	5	25	8	0	—	—	"	"	—
	Heptane	0.9	AlEt ₃	0.6	20	6	41	204	—	43	216	—
	CH ₃ OH	1	K	5	30	6	23	180	860	75	粘稠物	450
	THF	1	ZnEt ₂	4.06	20	1	100	245	—	0	—	—
-C ₄ H ₉	CH ₃ OH	1	K	5	30	7	27.3	180	903	1	30	520
-C ₆ H ₅	DMF	1	CH ₃ OK	5	25	1	0	—	—	100	粘稠物	450

図 1 種々の塩基性触媒の存在下におけるエタノールアミンとアクリル酸エステルの反応速度 (THF 中, おのおの 1 mol/l, 20°C, 触媒 5 mol%)

—: アクリル酸エステル - - - : アルコール
触媒 ●: C₂H₅OK △: CH₃ONa ×: ZnEt₂ ○: BuLi

アミノ基側で付加が起こり, *N*-(オキシアルキル)β-アラニンエステルが定量的に生成するだけで, 重縮合は起こらない。このさい溶媒中にアルカリ金属アルコキシドのような塩基が存在すれば, 常温で付加と同時に重縮合が起こり, アルコールが系内に遊離する。図 1, 2 に, テトラヒドロフラン中におけるアクリル酸エステルの減少およびアルコールの生成速度を示す。触媒の塩基度の大きいほど重縮合速度は速くなり, アルコキシド金属が, K>Na>Zn>Li の順に速い。またアクリル酸エステルの反応性は, -CH₃>-C₂H₅>-C₄H₉ の順に小さくなる。種々の溶媒および触媒を用いて同時重縮合した結果を表 2 にまとめた。

種々の溶媒中におけるポリマー収量はほとんど定量的であり, その生成ポリマーはメタノールまたは水に溶ける。いずれの場合にも生成ポリマーの元素分析値は次のとおりである。

	C (%)	H (%)	N (%)
アルコール可溶性ポリマー	49.8	8.5	11.9
アルコール不溶性ポリマー	49.0	8.3	11.5

図 2 エタノールアミンとアクリル酸エステルの反応速度 (THF 中, おのおの 1 mol/l, 20°C, 触媒 K 5 mol%)

○: ブチルエステル, ●: エチルエステル, ×: メチルエステル

図 3 エタノールアミンとアクリル酸メチルの同時重縮合におけるアルコール不溶性ポリマーの生成速度 (メタノール中, おのおの 1 mol/l, 25°C, K 5 mol%)

アルコール不溶性ポリマーの生成速度を図 3 に示す。アルコール不溶性ポリマーは白色粉末状で一般に分子量 800~1000 であり, mp 160~180°C であるのに対して, アルコール可溶性ポリマーは粘稠物で, 分子量 400~500 である。アミノアルコールの

図4 エタノールアミンとアクリル酸エステルからのポリマーの赤外吸収スペクトル

—: アルコール不溶性ポリマー — — —: アルコール可溶性ポリマー

炭素鎖が長くなるとアルコール溶媒中でも、アルコール不溶性ポリマーは生成せず、C₃, C₆, C₈ともに粘稠物である。

両者の IR スペクトルは図4に示すように、アルコール可溶性ポリマーは第二アミドとエーテル基による吸収があり、アルコール不溶性ポリマーは第三アミドによる吸収を示した。不溶性ポリマーをアセチル化すると水酸基による 3430 cm⁻¹ の吸収が消失して新たに 1750 cm⁻¹ にエステルカルボニルによる吸収が現われた。さらに、エタノールアミンとアクリル酸エステルの同時重縮合物（アルコール可溶性ポリマー）および *N*-(2-オキシエチル)β-アラニンエステルからのポリマー（アルコール不溶性ポリマー）を 2N 硫酸で加水分解し、ペーパークロマトグラフによって *n*-ブタノール/アンモニア水=80/20 の混合溶媒を展開剤に用いて分離すると、それぞれ *R*_f=0.10, 0.40 にニンヒドリン陽性の点が現われた。エタノールアミン自身は *R*_f=0.53 であるからこれとは一致しない。これらの *R*_f 値はそれぞれ CH₃CONH·CH₂CH₂OCH₂CH₂COOR, HOCH₂CH₂NHCH₂CH₂COOR の加水分解物と一致した。以上の結果から、アルコール可溶性ポリマーの構造はポリアミドエーテル、アルコール不溶性ポリマーは *N*-(オキシエチル)ポリβ-アラニンであると推定できる。

3.2 *N*-(オキシアルキル)β-アラニンエステルの室温重縮合

3.2.1 テトラヒドロフラン溶媒中における重縮合 種々の *N*-(オキシアルキル)β-アラニンエステルのテトラヒドロフラン中における重縮合速度を図5に示す。一般に、5 mol% のアルカリ金属アルコキッドを加えると、ただちにアルコールは脱離するが時間とともに、徐々に減少してある平衡値に近づく。しかし、

図5 HO-(CH₂)_n-NHCH₂CH₂COOC₂H₅ の重縮合速度 (THF 中, 1 mol/l, 20°C, CH₃OK 5 mol%)

(1): n=2 (2): n=3 (3): n=5 (4): n=6

N-(オキシヘキシル)β-アラニンエステルの重縮合は、他のエステルの場合と異なり、アミノアルコールとアクリル酸エステルとの同時重縮合の場合と同様に、アルコール量は徐々に増加し平衡値に達する。

生成ポリマーは分子量約 500 のアルコール可溶性ポリマーであり、これらの IR スペクトルはポリアミドエーテルの構造を支持している。この結果から、テトラヒドロフラン溶液中では転位を伴ってポリアミドエーテルが生成するものと考えられる。

この転位反応を明らかにするために、等モルの *N*-メチルエタノールアミンと、アクリル酸エステルをテトラヒドロフラン中で混合して室温で 1 日放置後、減圧蒸留して *N*-メチル *N*-(2-オキシエチル)β-アラニンエステルを合成した。

表3 *N*-メチル-*N*-(2-オキシエチル)-β-アラニンエステルの性状

R	沸 点 (°C/mmHg)	分子量 (計算値)	元素分析値 (計算値)		
			C(%)	H(%)	N(%)
-CH ₃	95/4	162(161)	51.0(52.1)	9.00(9.32)	8.80(8.70)
-C ₂ H ₅	119/10	183(175)	54.8(54.8)	9.72(9.78)	8.00(7.99)

このエステルを 0.92 mol/l の濃度でテトラヒドロフランに溶解し、25°C で 5.4 mol% のナトリウムメトキシドを加えると図6に示すように、ただちに脱アルコールが起こり、その生成量は添加直後メチルエステルでは 65%、エチルエステルでは 100% に達し、以後次第に減少して、平衡値に達し、*N*-(2-オキシエチル)β-アラニンエステルの場合と同じ経過をたどる。この生成物の分子量は約 220 であった。もしアルコールが水酸基とエステル

図6 *N*-メチル-*N*-(2-オキシエチル)β-アラニンエステルの重縮合速度 (THF 中, 0.92 mol/l, CH₃ONa 5.4 mol%, 25°C)

○: エチルエステル ×: メチルエステル

基とから脱離したのなら、生成物はエステル基とイミノ基を持つことが予期される。しかしながら、その IR スペクトルは図7に示すように、第三アミドによる吸収を示したことから、生成物はポリアミドエーテル結合を含むと思われる。

図7 *N*-メチル-*N*-(2-オキシエチル)β-アラニンエチルエステルからのポリマーの赤外吸収スペクトル
-----: モノマー ———: ポリマー

N,N-2 置換アラニンエステルは活性水素を持っていないため、ポリアミドエーテルを生成するには、重縮合のさいに転位が起きていることが考えられる。

3・2・2 メタノール溶液中における重縮合 *N*-(オキシエチル)β-アラニンメチルエステルをメタノールに溶解し、5 mol % のアルカリ金属を加えると徐々に白色粉末ポリマーが沈殿する。この生成物の構造はエタノールアミンと、アクリル酸メチルとの同時重縮合によって得られたアルコール不溶性ポリマーと一致した。

3・2・2・1 重合温度の影響 *N*-(オキシエチル)β-アラニンメチルエステルからのアルコール不溶性ポリマーの生成速度を、メタ

図8 アルコール不溶性ポリマーの生成速度
($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ の濃度 1 mol/l,
メタノール中, K 5 mol %)
重合温度 ○: 0°C △: 25°C ×: 60°C

ノール中で種々の温度で測定した。その結果を図8に示す。この速度は図3に示したエタノールアミンと、アクリル酸エチルの同時重縮合の場合よりはるかに速く、数時間でポリマーの生成をみる。分子量は温度が高くなるほど増し、60°C では約 3000 となり、水に不溶なポリマーが得られた。

3・2・2・2 触媒 種々のアルカリ触媒の存在下におけるアルコール不溶性ポリマーの生成速度を、図9に示す。*N*-(オキシエチル)β-アラニンメチルエステルの重縮合における触媒活性はアミノアルコールとアクリル酸エステルの同時重縮合の場合とまったく逆となり、 $\text{Li} > \text{Na} > \text{K} > \text{Cs}$ の順となる。

図9 アルカリ金属メトキシドの存在下における
 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ の重縮合速度
(メタノール中, 1 mol/l, 30°C, 触媒 5 mol %)
触媒 ○: Li ×: Na ●: K △: Cs

図10 *N*-(オキシエチル)β-アラニンメチルエステルの重縮合
における濃度効果 (メタノール中, 30°C, Li 5 mol %)
濃度 (mol/l) ○: 0.3, ×: 0.6, △: 1.0, ●: 2.0, ●: 無溶媒

3・2・2・3 モノマー濃度の影響 図10に 5 mol % のリチウム触媒存在下で、種々のモノマー濃度におけるアルコール不溶性ポリマーの生成速度を示す。モノマー濃度が増すにつれて、重縮合速度、ポリマー収率は増すが、表4に示すように、モノマー濃度

表4 モノマー濃度と分子量の関係

モノマー濃度 (mol/l)	ポリマー収率 (%)	分子量
0.3	12.8	2200
0.6	38.1	1850
1.0	50.5	1320
2.0	81.7	1350
無溶媒 ^{a)}	91.3	1140

実験条件: 触媒 5 mol % Li, 溶媒メタノール, 重合温度 30°C, 重合時間 48 時間, a) 24 時間

が増すにつれて分子量は小さくなる傾向がある。

さらに、無溶媒の場合に 5 mol% のリチウムメトキシドを加えて 2 mmHg の減圧下で固相重合を試みたが常圧の場合と分子量は変わらなかった。

3.2.2.4 重合時間と分子量の関係 種々の触媒の存在下における重合時間と分子量の関係を表 5 にまとめた。重合時間が長くなると少しずつ分子量が低下する傾向がある。

表 5 重合時間と分子量の関係^{a)}

重合時間 (hr)	Li	Na	K	Cs
6	1730	1710		
10	1580	1670	1370	
24	1450	1350	1200	1050
48	1320	1350	1190	950
72			1190	1000

a) モノマー濃度 1 mol/l, 触媒 5 mol%, 溶媒メタノール, 重合温度 30°C

3.2.2.5 添加剤の効果 不均一系重縮合のためにポリマー分子の頭打ちがあると思われるので、均一系で重縮合するために、塩化リチウム、チオシアン酸カリウムのような無機塩を 10% メタノール中に添加して重縮合した。塩化リチウムの場合にはポリマーは沈殿せず、チオシアン酸カリウムの場合には一部沈殿を生じた。結果は図 11 に示すように、重縮合速度、分子量ともに期待したような効果はみられなかった。

次に水をメタノール中に添加して、*N*-(オキシエチル) β -アラニンメチルエステルの重縮合速度を、末端基滴定によって測定し

図 11 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ の重縮合における添加剤の効果 (メタノール中, 1 mol/l, 30°C, 触媒 5 mol%)
添加剤濃度 10% ○: LiCl x: KSCN

図 12 *N*-(オキシエチル) β -アラニンメチルエステルの重縮合における水の加速効果 (メタノール-水中, 1 mol/l, 30°C, Li 5 mol%)
水の添加量 □: 5%, ●: 10%, x: 20%, △: 50%, ○: 100%

た。その結果を図 12 に示す。

水の添加量が増すにつれて重縮合速度は速くなり、表 6 に示すように分子量も増大し、加速効果が認められた。

表 6 水の添加量による影響^{a)}

水の添加量 (%)	状態	重合率 (%)	分子量
5	不均一	37.2	1560
10	均一	50.2	1670
20	〃	62.8	2280
50	〃	70.5	2440
100	〃	51.0	2800

a) モノマー濃度 1 mol/l, 触媒 5 mol% Li, 溶媒 メタノール, 重合温度 30°C, 重合時間 144 時間

また逆にメタノール中にベンゼンのようなポリマーの非溶剤を加えて重縮合したが、重縮合速度、分子量に変化はなかった。

3.3 *N*-(オキシエチル) β -アラニンエチルエステルの熱重縮合 *N*-(オキシエチル) β -アラニンエチルエステルを 1 mol% の塩

基性および酸性触媒の存在下で真空中、種々の温度で加熱した。その結果を表 7 にまとめた。塩基性触媒では、分子量 2000 位の水に可溶性のポリマーが得られた。一方、酸性触媒では、架橋構造を持った不溶性ポリマーが得られた。この熱重縮合では期待した高重合度のポリマーは得られなかった。

表 7 *N*-(オキシエチル) β -アラニンエチルエステルの熱重縮合

触媒 ^{a)}	重合温度 (°C)	重合時間 (hr)	収率 (%)	η_{inh}^b	分子量	融点 (°C)
なし	100	8	90	0.03	—	90~100
K	153	5	100	—	1700	235~238
CH_3OK	100	8	100	0.08	1400	210~220
CH_3OK	153	5	100	0.07	—	180~188
SnCl_2	100	8	98	0.06	—	120~130
SnCl_4	153	5	90	—	1400	255~260
TiCl_4	100	8	90	0.09	—	159~161
TiCl_4	153	5	91	—	900	300
ZnCl_2	153	5	92	—	850	290~300
AlCl_3	153	5	90	—	1000	260~265
BF_3OEt_2	100	8	95	0.05	—	100~110
BF_3OEt_2	153	5	93	—	—	55~65
$\text{Sb}(\text{OEt})_3$	153	5	95	—	—	160~170
H_3PO_4	153	5	90	—	2500	230~240

a) 触媒濃度: 1 mol% b) 水, 1.0 g/100 ml, 25°C

4 考 察

アクリル酸エステルへのアルコキシドイオンの付加速度は、アミンの付加速度よりもはるかに早いことはすでに報告した¹⁾。それゆえに、アルコキシド触媒の存在下では、アクリル酸エステルにアミノアルコールは水酸基側で付加することが予期されるが、実際にはメタノール溶液中で *N*-(オキシアルキル)ポリアミドが生成した。この結果から、メタノール溶液中でアミノアルコールは、アルカリ金属アルコキシドの存在下でさえも、アクリル酸エステルとアミノ基側で付加することが考えられる。この反応は、アクリル酸エステルへのアミンの付加がメタノールによって加速されるという先の報告結果⁵⁾ から説明される。もしメタノール中ではエタノールアミンがメトキシドイオンよりも親核的であるなら、次のように、 β -メトキシプロピオン酸メチルエステルとエタノールアミンとの間に交換反応が起こるはずである。

5) N. Ogata, K. Sanui, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40, 1727 (1967).

図 15 全反応機構

図 13 THF 中における β -メトキシプロピオン酸メチルとエタノールアミンとの交換反応速度 (各 1 mol/l, 25°C, CH_3OK 1 mol%)

○: β -メトキシプロピオン酸メチル x: メタノール

そこで次のような実験を行なった。アクリル酸メチルとメタノールから β -メトキシプロピオン酸メチルを合成し、1 mol% のカリウムメトキシドの存在下で等モルのエタノールアミンと混合した。各々 1 mol/l の濃度とし、ガスクロマトグラフを使って β -メトキシプロピオン酸メチルの量的変化を測定した。図 13 と図 14 に、 β -メトキシプロピオン酸メチルとエタノールアミンの量が比例して減少することを示した。これは交換反応が両者の間で起こることを示している。テトラヒドロフラン溶液中ではカリウムメトキシドを加えるとただちに 30 mol% のメタノールが脱離し、 β -メトキシプロピオン酸メチルの 30 mol% が消失した。

極性溶媒に水を添加すると、図 14 に示すように交換が促進される。このことは、水の添加によって重縮合が促進される結果と一致する。以上の結果から、メタノール溶媒中ではアミノ基の水素が活性化されるため、 N -(オキシエチル) β -アラニンエステルが室温重縮合して、ポリアミドを生成し、水の存在下では一層この効果が強められることが明らかになった。 N -アルキル β -アラニンエステルは N -(オキシエチル) β -アラニンエステルの場合と同様の反応条件下で、テトラヒドロフラン中で重縮合を試みたがまったくポリマーは得られなかった。この場合に、等モルのメタノールを加えると、ただちに溶液中のメタノール量は 20% 増加した。溶媒を留去して残った粘稠物の分子量は約 200 であった。

図 14 β -メトキシプロピオン酸メチルとエタノールアミンの交換反応における水の加速効果 (各 1 mol/l, 25°C, メタノール-水)

水の添加量 ○: 0%, x: 10%, Δ : 20%, $\bullet$: 50%

このことはメタノール存在下ではアミノ基が活性化されて、重縮合が起こっていることを示している。以上の結果から、 N -(オキシエチル) β -アラニンエステルの室温重縮合において水酸基効果は、特に分子内効果が重要な役割をはたしていることが明らかとなった。

図 15 に全反応機構を示す。

メタノール中におけるアルコール不溶性ポリマーの生成速度は、反応 II を通る場合には $\text{K} > \text{Na} > \text{Li}$ の順となり、反応 III を通る場合には $\text{Li} > \text{Na} > \text{K} > \text{Cs}$ の順となった。反応 I $\rightarrow$ III $\rightarrow$ IV $\rightarrow$ V の過程では全反応速度は数時間単位であるのに対し、反応 II $\rightarrow$ A $\rightarrow$ IV $\rightarrow$ V の過程を経ると数日単位となる。これらの結果から、同時重縮合の律速段階は、反応 II の段階は非常に早いので A の段階であると考えられる。本反応は脱アルコールによる重縮合反応であるにもかかわらず、アルコール中で重縮合が進むのは、従来の重縮合反応が平衡反応であることを考えると、まったく特異である。重合収率をあげるには、生成ポリマーが沈殿する不均一系のほうがよいが、重合度をあげるためには水を添加して均一系としたほうがよい。このようにアルコール、水がこの重縮合反応で特異な加速効果を示すことの解釈には、さらに詳細な検討が必要であり、今後の研究課題の一つである。また室温重縮合反応における β -オキシエチル基の分子内加速効果についても今後検討したい。