The methyl ethyl ketone-insoluble part in the polymer has not been obtained in the crystalline state till now, but was found to be stereospecific. A triplet due to α -methyl protons with different chemical configurations may be assigned to di-isotactic, heterotactic, and di-syndiotactic with increasing magnetic field. A nearly linear relationship between the optical density ratio D_{1372}/D_{1360} in polymer and the di-syndiotacticity was observed. The conditions for obtaining poly-MDHF with high stereospecificity using Ziegler catalyst are discussed.

The polymerization in the presence of asymmetric cationic catalysts from $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ and $(-)\beta$ -phenylalanine led to polymers having optical activity. The optical activity shown by the polymer indicates the presence of chains an erythro-di-isotactic structure.

† Polymerization of 2,3-Dihydrofuran Derivatives. III.

(日本化学会誌, 1973, p. 617~621)

酸性水溶液中での *N*-ビニル-2-オキサゾリドンの加水分解¹⁾²⁾

(1972 年 9 月 5 日 受理)

遠 藤 剛・最 上 隆 夫・大 河 原 信*

N-ビニル-2-オキサゾリドン (NVOx) の加水分解をいろいろの pH 値で検討した。またこの加水分解をいろいろの酸の存在で行ない、さらに溶媒効果の検討から、この加水分解では NVOx と酸との疎水性相互作用が大きな寄与をしていることがわかった。加水分解速度は NVOx, 酸の濃度の一次に比例した。この加水分解の活性化エネルギーは約 16 kcal/mol, 活性化エントロピー $\Delta S^\ddagger$ は $-24 \sim -27$ e. u. であった。

さらに *N*-ビニルピロリドン (NVPy) の加水分解を行ない、NVOx の加水分解と比較検討した。NVPy の方が NVOx より大きな加水分解速度を示した。

1 緒 言

著者らは尿素とエポキシドから得られる環状ウレタンである 2-オキサゾリドンをもつ高分子 [1] の合成と性質について検討し、これらのポリマーは活性水素化合物をよく吸着することを報

告した³⁾。またこの吸着性を用いてポリ(*N*-ビニル-2-オキサゾリドン)存在下でのメタクリル酸の重合を検討し、このポリマーがマトリックス重合における支台ポリマーとなる可能性が示された⁴⁾。また逆にポリメタクリル酸存在下での *N*-ビニル-2-オキサゾリドン (NVOx) の重合を検討し、NVOx の酸性水溶液中での重合において重合と加水分解の両方が起こることを認めた⁵⁾。この

報告では酸性水溶液中での NVOx の加水分解を詳細に検討し、さらに *N*-ビニルピロリドンの加水分解と対比し、興味ある二三の事実を見いだした結果について述べる。

2 実 験

2.1 試 薬

2-オキサゾリドンはトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート⁶⁾の熱分解で得られたものをクロロホルムから再結晶したものを用いた。*N*-ビニル-2-オキサゾリドン (NVOx) は前報にしたがって合成した。フタル酸水素カリウム、フタル酸などこの報告に用いた試薬あるいは溶媒は市販品をそのまま、あるいは常法にしたがい精製したものを用いた。

2.2 *N*-ビニル-2-オキサゾリドン (NVOx) の定量

NVOx の加水分解速度の追跡は一臭化ヨウ素溶液により NVOx の二重結合の減少を測定することによって行なった。一臭化ヨウ素は Hanus 法⁶⁾によって調製した。

まず空試験として 100 ml の蒸留水に 25 ml の一臭化ヨウ素液を加え、これに 15% のヨウ化カリウム水溶液を 20 ml 加え、5 分間放置したのち、0.1 N チオ硫酸ナトリウムで滴定する。つぎに所定の温度にたもった試料 100 ml に NVOx 0.5 ml 加え、かきまぜてすぐに 10 ml 取り出す。これに一臭化ヨウ素溶液 25 ml

1) この報文を“官能性高分子の合成と反応に関する研究(第 68 報)”とする。

2) 前報(第 67 報), 遠藤 剛, 原田弘司, 大河原 信, 日化, 1972, 1179.

* 東京工業大学資源化学研究所, 東京都目黒区大岡山

3) たとえば, 遠藤 剛, 高分子, 19, 849(1970).

4) 遠藤 剛, 沼沢亮三, 大河原 信, 高分子化学, 28, 541 (1971).

5) T. Endo, R. Numazawa, M. Okawara, *Makromol. Chem.*, 146, 247(1971).

6) F. D. Snell, F. B. M. Biffen, “Commercial Methods of Analysis”, McGraw-Hill Book Co. (1944) 719, p. 345.

を加え、20分放置する。さらに15%のヨウ化カリウム水溶液を20 ml 加え0.1 N チオ硫酸ナトリウムで滴定する。同様に試料10 ml と一臭化ヨウ素25 ml を加え20分間放置したのち、ヨウ化カリウム水溶液を20 ml 加え0.1 N チオ硫酸ナトリウムで滴定する。以下0.1 N チオ硫酸ナトリウムの滴定数の減少から計算によってNVOxの減少量を求めた。

3 結果と考察

3.1 2-オキサゾリドン (Ox), ヒドロキノン存在下での *N*-ビニル-2-オキサゾリドン (NVOx) の加水分解

さきに著者らはポリメタクリル酸存在下でのNVOxの重合を過硫酸カリウムを開始剤として行なったが、酸性水溶液では重合と加水分解の両方が起こり、エナミンの一種と考えられるNVOxは酸性水溶液で加水分解されOxとアセトアルデヒドになることを認めた。また、Kutner⁷⁾も同様にNVOxの加水分解について検討し、さらにNVOxとOxとの反応で得られる*N,N'*-エチリデンビス-(2-オキサゾリドン) (NEBOx) も酸で簡単に加水分解されてOxとアセトアルデヒドになることを報告している。NVOxの加水分解が直接Oxとアセトアルデヒドになるか、あるいはNEBOxを経てこの反応が起こっているかを確かめるためにOxを添加して加水分解を行なった結果を図1に示した。

もしNVOxが直接Oxとアセトアルデヒドになる反応以外にOxがNVOxに付加した化合物、NEBOxを経て加水分解が起

Fig. 1 Hydrolysis of *N*-vinyl-2-oxazolidone (NVOx) in the presence of 2-oxazolidone (Ox)

Temp. 61°C, NVOx 0.059 mol/l

1: pH 4.02, potassium biphthalate ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) 0.05 mol/l
2: pH 4.12, $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 0.05 mol/l, Ox 0.024 mol/l

7) A. Kutner, *J. Org. Chem.*, 26, 3495(1961).

こるなら加水分解速度はOxの添加により加速されるはずである。しかし図1にみられるようにわずかであるが速度は遅くなっている。このことからNEBOxを経る反応は考えられず、Oxはあとで述べるが尿素と同様な極性物質として作用し、反応を遅くしているものと考えられる。つぎにNVOxの熱による重合も考えられるので、反応系に重合禁止剤として2-ヒドロキノンを加えて行なった結果を図2に示した。図2からヒドロキノンの影響はほとんどなく熱による重合は起こっていないことがわかる。

3.2 *N*-ビニル-2-オキサゾリドン (NVOx) の加水分解における pH とフタル酸水素カリウムの影響

フタル酸水素カリウム-NaOH-HCl系の緩衝溶液、リン酸-カリウム- CH_3COOH -NaOH系、 CH_3COOH -NaOH系中でNVOxの加水分解をいろいろのpHで行なった結果を図3に示す。加水分解速度はpHの増大とともに減少し、さらにフタル酸水素カリウム>リン酸-カリウム>酢酸の順序であった。フタル酸水素カリウム-NaOH水溶液はClark-Lubsの緩衝溶液として一般に用いられているが、著者らは緩衝液中に含まれるフタル酸水素カリウ

Fig. 2 Hydrolysis of *N*-vinyl-2-oxazolidone (NVOx) in the presence of hydroquinone

Temp. 61°C, NVOx 0.059 mol/l, $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 0.05 mol/l

1: Without hydroquinone

2: Hydroquinone 0.009 mol/l

Fig. 3 Influence of pH on the hydrolysis of *N*-vinyl-2-oxazolidone (NVOx)

Temp. 61°C; Time 60 min, NVOx 0.059 mol/l

1: $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 0.05 mol/l

2: Potassium phosphate (KH_2PO_4) 0.05 mol/l

3: Acetic acid 0.05 mol/l

Fig. 4 Hydrolysis of *N*-vinyl-2-oxazolidone (NVOx) in the presence of potassium biphthalate ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$)
Temp. 61°C , NVOx 0.059 mol/l , pH 4.59
 $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ (mol/l) —
1 : 0.014, 2 : 0.028, 3 : 0.089, 4 : 0.14

Fig. 5 Hydrolysis of *N*-vinyl-2-oxazolidone (NVOx)
Temp. 61°C , pH 4.57, NVOx 0.059 mol/l

Fig. 6 Hydrolysis of *N*-vinyl-2-oxazolidone (NVOx)
Temp. 61°C , pH 4.60, $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 0.05 mol/l

ムの量により、同じ pH においても加水分解速度が異なることを見いだした。その結果を図4に示した。図4からわかるように pH, NVOx の濃度一定でフタル酸水素カリウムの濃度増大とともに分解速度は増加した。さらにフタル酸水素カリウムの濃度を横軸に、速度を縦軸にプロットすると図5のようになる。これから加水分解速度はフタル酸水素カリウムの一次に比例することがわかる。図5で直線が原点を通らないのはフタル酸水素カリウムが存在しなくても NVOx が溶液中のフリーのプロトンによって加水分解されるためである。したがって図4にも示したようにある pH 以上では直線は原点を通る。さらに加水分解の速度式を検討するためにフタル酸水素カリウムの濃度、pH 一定で NVOx の濃度を変化させ、反応速度を縦軸、NVOx の濃度を横軸にとると図6のようになる。以上によりフタル酸水素カリウム水溶液に

Fig. 7 Hydrolysis of *N*-vinyl-2-oxazolidone (NVOx) in the presence of some acids

Temp. 61°C , NVOx 0.059 mol/l , pH 5.12
1 : $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 0.05 mol/l , 2 : KH_2PO_4 0.05 mol/l ,
3 : CH_3COOH 0.05 mol/l

Fig. 8 Effect of acids on the hydrolysis of *N*-vinyl-2-oxazolidone (NVOx)

Temp. 61°C , NVOx 0.059 mol/l , pH 4.62
1 : $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 0.05 mol/l
2 : $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 0.05 mol/l + CH_3COOH 0.033 mol/l
3 : $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 0.05 mol/l + $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ 0.033 mol/l
4 : $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 0.083 mol/l
5 : $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 0.05 mol/l + $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ 0.033 mol/l

における NVOx の加水分解速度 V は (1) のようになる。

$$V = k[\text{フタル酸水素カリウム}][\text{NVOx}] + C \quad (1)$$

C は pH の関数であり、ある pH 以上では 0 となる。

3.3 *N*-ビニル-2-オキサゾリドン (NVOx) の加水分解における酸の構造の影響

図3に示したように同じ pH において、反応系に含まれる酸の種類により加水分解速度が異なる。図7に同じ pH で酢酸、リン酸一カリウム、フタル酸水素カリウムをそれぞれ 0.05 mol/l を含む水溶液中での NVOx の加水分解の結果を示す。さらに図8にフタル酸水素カリウム、フタル酸をそれぞれ 0.033 mol/l 加えたときの NVOx の加水分解の結果を示す。このように NVOx の加水分解速度が酸の種類によって異なり、さきに図4、図5に示したように pH 一定でフタル酸水素カリウムの濃度によって加水分解速度が異なるということは反応系中の解離しているプロトンのみが加水分解に関与するというだけでは説明できない。図7に示したように加水分解速度はフタル酸水素カリウム > リン酸一カリウム > 酢酸の順になっており、図8ではフタル酸 > フタル酸水素カリウム > 安息香酸 > 酢酸の順である。

この順序は表1に示したように解離度では説明できない。解離していない COOH が加水分解において前に述べたような順序を与えるとすれば表1からみられるようにリン酸、フタル酸の第1プロトンは著者らの行なっている pH ではほぼ解離していると考え

Table 1 Dissociation constants of acids

Acids	Dissociation constants (K)
Acetic acid	1.75×10^{-5}
Benzoic acid	6.30×10^{-5}
Phosphoric acid K_1	7.5×10^{-3}
K_2	6.2×10^{-8}
K_3	4.8×10^{-13}
Phthalic acid K_1	1.3×10^{-3}
K_2	3.9×10^{-6}

えられるので、速度はつぎのようになるはずである。リン酸>フタル酸>酢酸>安息香酸。図8で示したように安息香酸の方が酢酸より速度が大きいのは、反応が水中で行なわれるためつぎに示すように酸と NVOx の疎水部の親和性が増大するためと考えられる。すなわち、疎水性部分による相互作用の存在によってプロトンの濃縮、また解離していないプロトンの NVOx への攻撃も考えられ、疎水性相互作用のより大きい安息香酸の方がはやく NVOx を分解させるものと考えられる。

また、加水分解速度が安息香酸よりもフタル酸水素カリウム、あるいはフタル酸の方が大きいのは、フタル酸の第二解離は安息香酸の解離より小さく、疎水性相互作用によって NVOx を引きつけると解離していないカルボキシル基による二重結合の攻撃が距離的に有利となるためと考えられる。さらに無機酸であるリン酸-カリウムの方が酢酸より速度が大きいのは、下に示す模式のように水素結合によって引きつけられ NVOx の攻撃がされやすくなったものと考えられる。このように同じ pH でも存在する酸の種類によって速度が違ふのは、酸と NVOx が疎水性相互作用によって攻撃するプロトンの濃縮、また解離していない酸による攻撃が考えられる。

3.4 N-ビニル-2-オキサゾリドン (NVOx) の加水分解における溶媒効果

pH 一定で NVOx の加水分解が酸の種類によって違うことが見いだされ、その理由として NVOx と酸との間の疎水性相互作用が重要な因子の一つとして考えられた。さらにこれらの点を確かめるために溶媒効果を検討した。図9に反応系にメタノール、ジメチルホルムアミド (DMF)、イソプロピルアルコール、N-メチルピロリドン (MePy) を 20 vol % 加えたときの結果を示す。溶媒の極性にはほとんど関係なく、溶媒分子の疎水性部分が増加するにつれ、反応は遅くなる傾向を示した。さらにイソプロピルアルコールの量を変えて行なった結果を図10に示した。イソプロピルアルコールの量が增大するにつれ加水分解速度は減少した。このように疎水性相互作用を妨害する溶媒の添加により反応が遅くなることから酸と NVOx 間の疎水性相互作用の存在が

Fig. 9 Solvent effect on the hydrolysis of *N*-vinyl-2-oxazolidone (NVOx)

Temp. 61°C, $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 0.05 mol/l, NVOx 0.059 mol/l, Solvent 20 vol %, pH 4.63

1: Without organic solvent, 2: Methanol, 3: DMF, 4: Isopropylalcohol, 5: *N*-Methyl pyrrolidone

Fig. 10 Effect of isopropylalcohol on the hydrolysis of *N*-vinyl-2-oxazolidone (NVOx)

Temp. 61°C, NVOx 0.059 mol/l, $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 0.05 mol/l, pH 4.58

○: Without isopropylalcohol, ●: 5 vol %, ○: 10 vol %, ●: 20 vol %

Table 2 The rate constant and activation parameters for the hydrolysis of *N*-vinyl-2-oxazolidone (NVOx)

pH=4.94		pH=5.85	
Temp. (°C)	k (mol/l·min) $\times 10^3$	Temp. (°C)	k (mol/l·min) $\times 10^3$
41.0	0.65	61.5	0.54
57.0	2.30	67.5	0.88
61.5	3.43	76.5	1.46
67.5	5.02	80.0	1.96
78.0	9.01		
$E=15.8$ kcal/mol		$E=16.1$ kcal/mol	
$\Delta S^*=-24.0$ e. u.		$\Delta S^*=-26.6$ e. u.	

考えられる。

3.4 N-ビニル-2-オキサゾリドン (NVOx) の加水分解における活性化エネルギー

NVOx のフタル酸水素カリウム水溶液中での加水分解速度式は(1)式で表わされることはさきに述べた。pH 4.94 と 5.85 でそれぞれ温度を変化させたときの速度定数を表2に示した。log k と $1/T$ の関係を図11に示したが、これから活性化エネルギーと ΔS^* を求めた結果を表2中に示した。pH 4.94 と pH 5.85 における NVOx の加水分解の活性化エネルギーはほとんど差がない。pH の違いにより速度が変化するのは活性化エントロピーの寄与が考えられる。pH が増すにつれて速度が減少するのは

Fig. 11 Arrhenius plots in the hydrolysis of *N*-vinyl-2-oxazolidone (NVOx)

1 : pH 4.94, 2 : pH 5.85

NVOx とフタル酸水素カリウムの相互作用が弱くなるためと考えられる。

3.5 *N*-ビニルピロリドン (NVPy) の加水分解と *N*-ビニル-2-オキサゾリドン (NVOx) との比較

いままでは環状ウレタンである NVOx の加水分解について述べてきたが、さらに著者らは環状アミドで一種の環状エナミンの一種であると考えられる NVPy も同様に加水分解して 2-ピロリドンとアセトアルデヒドになることを確認した。

さらにこの加水分解の pH 依存性について検討した結果を図 12 に示した。図 12 からわかるようにフタル酸水素カリウム、リン酸-カリウムの場合ともに NVPy の分解速度の方が NVOx より大きい。このことについては明白でないが、NVPy の e 値 (-1.14)⁸⁾ が NVOx の e 値 (-0.80)⁹⁾ より小さいことを考える

8) G. E. Ham, "Copolymerization", John Wiley & Sons (1964) p. 845.

9) T. Higuchi, *J. Pharm. Sci.*, 43, 393(1954).

Fig. 12 Comparison of hydrolysis of *N*-vinyl-2-oxazolidone (NVOx) and *N*-vinylpyrrolidone (NVPy)

Temp. 61°C, Time 60 min

NVOx=NVPy=0.059 mol/l

1 : NVPy $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 0.05 mol/l

2 : NVOx $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 0.05 mol/l

3 : NVPy KH_2PO_4 0.05 mol/l

4 : NVOx KH_2PO_4 0.05 mol/l

と NVPy の二重結合の方が求電子的攻撃を受けやすいためであろう。また NVPy と NVOx の酸吸着の違いによる可能性も考えられる。たとえばポリ-*N*-ビニル-5-メチル-2-オキサゾリドンとポリビニルピロリドンによる安息香酸の吸着でポリビニルピロリドンの方が約 2 倍の吸着能力をもつことが報告されている⁷⁾。高分子と低分子の違いはあるが、ピロリドン環の方がオキサゾリドン環より酸との相互作用が強く、したがって NVPy の加水分解速度の方が大きくなるものと考えられる。

Hydrolysis of *N*-Vinyl-2-oxazolidone in Acidic Aqueous Solution†

Takeshi ENDO, Takao MOGAMI and Makoto ŌKAWARA

Research Laboratory of Resources Utilization, Tokyo Institute of Technology;
Ookayama, Meguro-ku, Tokyo, Japan

Hydrolysis of *N*-vinyl-2-oxazolidone(NVOx) was studied in the presence of various acids at the different pH. Solvent effects on the hydrolysis were investigated. It was concluded that there is a large contribution of hydrophobic or hydrogen bonding interaction between NVOx and acids. The rate of hydrolysis is proportional to the first order of NVOx and acids concentration, respectively. Activation energies and activation entropy change in this hydrolysis were ca. 16 kcal/mol and $-24 \sim -27$ e.u., respectively.

Further, hydrolysis of *N*-vinylpyrrolidone(NVPy) was examined and it was found that the rate of hydrolysis of NVPy was larger than NVOx.

† Syntheses and Reactions of Functional Polymers. LXVIII.