総合論文

エポキシ化合物とエステル類との付加反応とその高分子合成への応用

西久保 忠 臣*

Addition Reaction of Epoxy Compounds with Esters and Its Application for Polymer Syntheses

Tadatomi NISHIKUBO*

Regioselective addition reaction of epoxy compounds with esters was investigated using low molecular weight *tert*-amines, quaternary onium salts, complexes of crown ethers-metal salts, or insolublized poly (styrene) beads containing pendant amine, quaternary onium salt, or crown ether moieties, as catalysts. Although the reaction proceeded smoothly under relatively mild reaction conditions to give the corresponding adducts with high yields, the rate of addition reaction and the yield of product were strongly affected by the kind of catalyst. Poly-addition reaction of di-epoxy compounds with di-esters proceeded to give the corresponding polyesters in the presence of various quaternary onium salts. Addition reaction of poly(glycidyl methacrylate) (PGMA) with some esters such as *S*-phenylthio benzoate and *p*-nitrophenyl cinnamate proceeded with high efficiency to give the corresponding polymers. Insertion reaction of epoxy compounds into phenyl ester linkage of polymer chains was also achieved using those catalysts. Thermal crosslinking reaction of epoxy resins using poly-functional phenyl esters or thioesters proceeded to give gel products as well as the reaction of PGMA with poly-functional esters or the reaction of poly(phenyl methacrylate)s with poly-functional epoxy compounds using quaternary onium salts or crown ether complexes.

Key words : Regioselective Reaction ; Epoxy Compound ; Ester ; Catalyst ; Quaternary Onium Salt ; Crown Ether Complex ; Organic Synthesis ; Polymer Synthesis.

1. はじめに

高い反応性を有するエポキシ化合物は有機合成化学では重要な反応試薬であり、様々な反応の合成中間体、あるいは官能基変換のための出発物質としてよく使用¹⁾されている。同様に側鎖にエポキシ基を有する高分子化合物は代表的な反応性高分子であり、様々な機能性高分子の合成原料²⁾として重要である。また、高分子側鎖のエポキシ基は高分子の架橋反応のための活性点として工業的に広く利用されている。さらに2,2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジグリシジルエーテル(BPGE;一般

的にはビスフェノール-A-ジグリシジルエーテルと呼称される)で代表される、分子内に2個以上のエポキシ基を有する多官能性エポキシ樹脂(ただし市販のビスフェノールA型のエポキシ樹脂はBPGAを基本骨格としたオリゴマーの混合物である)の硬化物は、接着剤、ポッティング剤、プリント基板材料、複合材料等として、電子産業、自動車産業、航空機産業等の先端技術材料として多量に使用³⁾されている。

エポキシ化合物の反応の多くは、炭素求核剤のほか、アミン、アルコール、フェノール、あるいはカルボン酸類との反応であり、これらの反応生成物はいずれも2級あるいは1級の水酸基を有することとなる(図1)。これらの反応により生成した水酸基は、有機合成ではさらに官能基変換のための重要な官能基であり、硬化させたエポキシ樹脂においては、その水素結合性に起因して基材

* 神奈川大学工学部応用化学科 ()

* Faculty of Engineering, Kanagawa University ()

Fig. 1 Addition reaction of epoxy compound with various reagents.

Scheme 1

に対して強い接着性を発現するための重要な機能団となる。

しかしながら、エポキシ基と活性水素を有する化合物との反応は図1に示すように α 開裂と β 開裂があり、これらの反応において単一生成物を得ることは困難である。従って、エポキシ基と上記化合物との反応は、有機合成においては反応の位置選択性の観点からまだ問題がある。またスキーム1に示すように、側鎖にエポキシ基を有する反応性高分子を用いて機能性高分子の合成を行うと、機能団の導入率が低い場合には可溶性のポリマーが得られるが、高い反応率で機能団の導入を行った場合には可溶性のポリマーを得ることはきわめて困難⁴⁾である。即ちこの反応の末期においては副反応として、生成したポリマー側鎖の水酸基とエポキシ基との分子間での付加反応が起こり、ポリマーはゲル化する。従って、ポリマー側鎖のエポキシ基と活性水素を持つ化合物類との反応は、機能性高分子の合成方法としては十分に有効な手段とは言えず、側鎖にエポキシ基を持つ高分子を機能性高分子の合成原料として利用するためには、水酸基

を生成しない反応の探索が必要である。以上のような観点から、筆者らはこの数年来エポキシ化合物とエステル類との付加反応について詳細な検討を行い、この反応が広く高分子の合成や反応に活用できることを見いだしたので紹介する。

2. エポキシ化合物とエステル類の付加反応とその触媒

エポキシ化合物とエステル類との付加反応は第三アミン^{5,6)}、第四オニウム塩⁶⁾、クラウンエーテル錯体⁶⁾、金属塩化物⁷⁾等の触媒の添加により進行するが、この反応は触媒の種類や構造に大きく影響されることが明らかとなった(表1)。例えば第三アミン系の触媒では Et_3N や Bu_3N を使用するとフェニルグリシジルエーテル(PGE)と *S*-フェニルチオベンゾエート(PTB)との反応は、ほとんど進行しなかったが、触媒として *N,N*-ジメチルアミノピリジン(DMAP)や *N*-メチルイミタゾール(MIMZ)を使用すると反応はよく進行⁸⁾した。即ち、第三アミン系の触媒ではアミンの塩基性の強さよりも触媒

Scheme 2

Scheme 3

Scheme 4

これまでの付加反応と比較すると位置選択性は高い。また、反応させるエステルの種類によっても多少異なるが、エステルに対するエポキシ化合物の反応性は $\text{PGE} > \text{MGE} > \text{STO}$ の順である。

シクロヘキセンオキシドとエステル類との付加反応では、二種類の立体異性体の生成が考えられるが、トランス体のみが生成する(スキーム3)。これらの結果は、今後のエポキシ化合物の位置および立体選択反応の研究を進める上で重要である。

第四オニウム塩やクラウンエーテル錯体触媒を使用すると比較的温和な条件下でも、エポキシ化合物とカルボン酸チオエステル、カルボン酸チオアリールエステル、カルボン酸アリールエステル(以後活性エステルと呼ぶ)類との付加反応はよく進行するが、カルボン酸アルキルエステル類との高い反応率での効率的な反応はまだ報告されていない。活性エステルの反応性は一般的に O -エステルより S -エステルが高く、酢酸エステルは安息香酸エステルより反応性は高い。

エポキシ化合物と活性エステルとの付加反応の応用例の一つとして、新しい多官能性アクリルモノマー類の合成¹⁾について検討を行った。グリシジルメタクリラート(GMA)とフェニルメタクリラート(PMA)との反応では

定量的に対応するジメタクリラート(5)が得られる。PMA および p -置換 PMA 類と 2,2'-(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジグリシジルエーテル(BPGE)との付加反応もよく進行し、対応するジメタクリラート類(6)が得られる(スキーム4)。中でもベンゼン環の p 位に電子吸引基を有する PMA 類が高い反応性を示した。GMA やグリシジリアクリラート(GA)と p -ニトロフェニルイソフタラート(NPIP)、 S -フェニルチオイソフタラート(PTIP)、 p -ニトロフェニルアジペート(NPAD)または p -ニトロフェニルセバコート(NPSB)との付加反応、GMA とビスフェノール-Aの酢酸エステルや安息香酸エステル類との付加反応でも容易に対応するジメタクリラートやジアクリラート(7, 8)が合成される(スキーム5)。

一方、第四オニウム塩やクラウンエーテル錯体を触媒としたエポキシ化合物と環状エステル; β -ブチロラクトンとの反応¹¹⁾では、上記のようなエポキシ環とエステルの付加反応による七員環状エステルは生成せず、プロピレンの脱離を伴い、対応する環状カーボナート(9)が高収率で得られた(スキーム6)。

Scheme 7

Table 2 Catalytic activity of the insolubilized polystyrene-beads containing quaternary ammonium or phosphonium chlorides for addition reaction of PGE with PTA^a.

Cat. no.	(CH ₂) _n	-Q ⁺ (R) ₃ Cl ⁻		DRS ^b of bead (%)	DC ^c of bead (%)	Yield of adduct ^d (%)		<i>k</i> _{obsd} × 10 ⁻⁴ , s ⁻¹
		Q ⁺	R			main	by-pro.	
10	1	N	Et	72	0.6	63	26	0.83
11	1	N	Pr	68	0.6	46	21	0.90
12	1	N	Bu	72	0.6	43	21	1.13
13	1	N	Bu	86	3	39	25	0.68
14	1	N	Bu	84	10	27	22	0.29
15	1	N	Hex	72	0.6	38	20	0.82
16	1	N	Oct	72	0.6	37	18	0.61
17	1	P	Et	67	0.6	85	10	0.85
18	1	P	Pr	71	0.6	87	8	2.29
BTPPC ^e		P	Pr	—	—	17	14	0.81
19	1	P	Bu	69	0.6	93	5	1.84
BTBPC ^e		P	Bu	—	—	25	20	0.68
20	1	P	Hex	60	0.6	88	5	1.30
BTHPC ^e		P	Hex	—	—	53	14	1.09
21	1	P	Oct	64	0.6	82	8	0.84

^a The reaction was carried out with 4 mmol of PGE and 4 mmol of PTA using 5 mol-% of the catalyst in 2 ml of diglyme at 90°C. ^b Degree of ring substitution. ^c Degree of crosslinking. ^d Yield at 24 h. ^e Corresponding low molecular weight catalyst.

い疎水性相互作用と、優れた熱安定性に起因している。このことは、両方の高分子触媒系を用いた場合の副生成物の量からも支持される。また、ホスホニウム系高分子の触媒活性は、対応する低分子のベンジルトリプロピルホスホニウムクロリド(BTPPC)、ベンジルトリブチルホスホニウムクロリド(BTBPC)、ベンジルトリヘキシ

ルホスホニウムクロリド(BTHPC)のそれと比較して高かったが、これは高分子支持体による疎水性効果のためと思われる(表2)。

さらに、高分子触媒の活性の向上を目的として、不溶性ポリスチレンビーズ中へのBTBPC残基の導入率のコントロールおよびポリスチレン骨格とトリブチルホスホ

Table 3 Catalytic activity of the insolublized polystyrene-beads with spacer chain between polymer buck-bone and catalyst moiety for addition reaction of PGE with PTA^a.

Cat. no.	(CH ₂) _n	Catalyst moiety	DRS ^b of bead (%)	DC ^c of bead (%)	Yield of adduct ^d (%)		<i>k</i> _{obsd} × 10 ⁻⁴ , s ⁻¹
					main	by-pro.	
22	1	TBPC	10	2	10	5	0.17
23	1	TBPC	30	2	11	5	0.16
24	4	TBPC	10	2	91	4	3.46
25	4	TBPC	33	2	85	8	2.15
26	7	TBPC	9	2	93 (93) ^e	5 (6) ^e	4.77 (6.41) ^e
27	7	TBPC	33	2	88	6	3.06
Bu ₄ NCl			—	—	94 (93) ^e	5 (4) ^e	5.23 (5.12) ^e
28	1	Crown ^f	16	2	79	11	1.33
29	1	Crown ^f	34	2	87	11	1.96
30	1	Crown ^f	17	2	84	10	1.59
31	1	Crown ^f	18	4	87	9	0.98

^a The reaction was carried out with 4 mmol of PGE and 4 mmol of PTA using 1 mol-% of the catalyst in 2 ml of chlorobenzene at 90°C. ^b Degree of ring substitution. ^c Degree of crosslinking. ^d Yield at 5 h. ^e The reaction was carried out in toluene. ^f The reaction was carried out with potassium phenoxide in 2 ml of DMF.

Table 4 Catalytic activity of the insolublized polystyrene-beads containing DMAP or MIMZ groups for addition reaction of PGE with PTA^a.

Cat. no.	(CH ₂) _n	Catalyst moiety	DRS ^b of bead (%)	DC ^c of bead (%)	Yield of adduct (%)	
					main	by-pro.
32	1	DMAP	15	2	94	6
33	1	DMAP	40	2	91	8
34	7	DMAP	16	2	94	6
35	1	MIMZ	20	2	82	10

^a The reaction was carried out with 4 mmol of PGE and 4 mmol of PTA using 5 mol-% of the catalyst in 2 ml of chlorobenzene at 90°C for 24 h. ^b Degree of ring substitution. ^c Degree of crosslinking.

ニル (TBPC) 基の間にスペーサーとしてメチレン鎖 [-CH₂)_n-] の導入を行い、それらの触媒の活性の検討を行った。この結果、表 3 に示したように、TBPC 残基の導入率が低く、テトラおよびヘプタメチレン鎖のような長いスペーサーを有する高分子触媒が高い活性を示した。さらに、反応溶媒としてトルエンを使用した場合、高分子触媒 (26) は低分子系の触媒では最も高い触媒活性を示した Bu₄NCl よりも優れた活性を示すことも判明した (表 3)。また、ポリマー側鎖のクラウンエーテル残基 (28-31)、DMAP (32-34)、MIMZ 残基 (35) も同様に優れた触媒活性を有することも明らかとなった (表 3, 4)。

不溶性高分子触媒の再利用の可能性について検討を行ったところ、触媒 26 は PGE と PTA との反応を 90°C で 24 時間行った場合でも、10 回程度の再使用が可能な

Table 5 Activity of the reused polymer-supported catalyst 26^{a,b}.

Yield (%)	Cycled number						
	1	3	5	8 ^c	10	12	13
Main-pro.	88.2	83.3	74.8	83.9	81.8	41.2	11.0
By-pro.	11.6	15.3	19.8	14.1	11.8	15.6	11.6

^a The reaction was carried out with 4 mmol of PGE and 4 mmol of PTA using 0.07 mmol of the catalyst in diglyme (2 mol/l) at 90°C for 24 h. ^b The recovered catalyst was washed twice in boiling methanol for 2 h, boiling acetone for 2 h, filtered, and dried in vacuo at 40°C for 18 h. ^c The catalyst was further dried for 16 days in desiccator, and then reused.

酸エステルとの重付加反応によるポリエステルの合成では、高い触媒活性を有する第四オニウム塩を使用すると高重合度のポリマーが得られることが明らかとなった。

5. 高分子側鎖のエポキシ基とエステル類との付加反応とその応用

側鎖にエポキシ基を有するポリマーは代表的な反応性高分子である。そのために、これまで高分子側鎖のエポキシ基の反応や、この反応を利用した機能性高分子の合成については数多くの報告がされている。しかしながら、これまでに報告された高分子側鎖のエポキシ基の反応では、スキーム1にも示すようにいずれもポリマーの側鎖に水酸基が生成する^{2,4)}。ここでは水酸基を生成しない高分子側鎖のエポキシ基の反応例として、ポリグリシジルメタクリレートおよびGMAと他のモノマー類との共重合体(いずれもPGMAと略す)と種々の活性エステル類との付加反応¹⁸⁾について検討を行った(スキーム9)。PGMAと活性エステル類との反応はいずれもよく進行し、対応するポリマー(37)が高収率で得られた。PGMAに対するエステルの反応性はS-(2-ベンゾオキサゾール)チオベンゾエート(BOB)、S-(2-ベンゾチアゾール)チオベンゾエート(BTB) > PTB、4-ニトロフェニルベンゾエート(NPB) > フェニルベンゾエート(PB)の順であり(表6)、特に50°Cでの反応条件下では、BOBやBTBは安息香酸よりも高い反応性を示した。しかしながら同様の条件下では、脂肪族エステル;メチルベンゾエート(MB)はほとんど反応しなかった。

この反応を機能性高分子の合成に応用する目的で、PGMAとp-ヒドロキシカルコンのエステル類との付加反応による感光性樹脂(38)の合成¹⁹⁾についても検討を行った(スキーム10)。PGMAとカルコン誘導体との反応率はそのエステル構造や使用する触媒の種類によっても異なるが、約60-80 mol-%の反応率でポリマー中に

Table 6 Addition reaction of PGMA with various esters.

Run. no.	Ester	Time (h)	Degree of conv. (mol-%)
23	BOB	10	93
24	BTB	10	96
25	BTB	24	97
26	PTB	24	97
27	NPB	10	79
28	NPB	24	99
29	PB	24	60
30	MB	24	7

The reaction was carried out with 8 mmol of the reactants using 0.8 mmol of Et₄NBr in 20 ml of diglyme at 100°C.

カルコン残基を導入できた。また、この反応により得られたポリマーは側鎖に光二量化型のカルコン基と光カチオン重合型のエポキシ基の両方を持つこととなり、優れた感光特性を示すことも確認されている。

同様に種々の第四オニウム塩を触媒として、PGMAとp-ニトロフェニルシンナマート(NPC)および4-ニトロ-1-ナフチルシンナマート(NNC)との付加反応²⁰⁾を行った。この反応では水酸基を生成することなく、高い反応率でポリマーの側鎖に感光性のケイ皮酸エステル基と増感剤としての機能を有するp-ニトロフェノキシ基および4-ニトロ-1-ナフトキシ基が導入された(スキーム10)。即ち、この反応で得られた感光性樹脂は、それ自身が増感機能を持った新しい複合機能型(あるいは自己増感型)のポリマー(39)であり、低分子の増感剤を添加しなくても高い感度を示した。さらにPGMAとケイ皮酸クロリドや安息香酸クロリドとの付加反応²¹⁾ではエステル残基だけでなくクロロメチル基の導入も可能となる。この場合には生成したクロロメチル基はさらにポリマー(40)の化学修飾のための反応性基として活用できる

Scheme 9

これらの結果から明らかなように、高分子側鎖のエポキシ基とエステル類との付加反応では、これまでの反応で問題とされた、ポリマー側鎖の水酸基の生成を伴わないばかりでなく、従来の反応では得ることのできなかった高機能あるいは複合機能型のポリマーを合成することが可能となった。

これまで高分子鎖中のエステル基の反応としては加水分解反応、エステル交換反応、フェニルエステルの光フリース転位²²⁾等が知られているが、ポリマー鎖中のエステル結合をポリマーの化学修飾や機能性高分子の合成のための反応性基として積極的に利用することはあまり検討されていなかった。ここでは、エポキシ化合物とエステル類との付加反応をポリマーの化学修飾や機能性高分子の合成に応用することを目的として、高分子の側鎖お

ポリ(*p*-ニトロフェニル)メタクリレート (PNPMA) のエステル結合へのエポキシ化合物の挿入反応(スキーム 13)では、興味あることにエポキシ化合物の反応性は PNBST の場合とは異なり BGE>PGE>STO の順となった。これはおそらく、ポリフェニルメタクリレート (PPMA) 誘導体の場合には反応性のエステル結合がポリ

Scheme 12

Scheme 13

Table 7 Insertion reaction of epoxy compounds into ester linkage in polymer chains.

Run. no.	Polymer	Epoxide	Solvent	Temp. (°C)	Time (h)	Degree of insertion (mol-%)
31	PNBST	PGE	Diglyme	100	24	98
32	PNBST	PGE	Anisole	100	24	89
33	PNBST	MGE	Anisole	100	24	63
34	PNBST	BGE	Anisole	100	24	63
35	PNBST	STO	Anisole	100	24	26
36	PNBST	ECH	Anisole	100	24	Trace
37	PBST	PGE	Anisole	100	24	8
38	PNPMA	PGE	Sulforane	150	24	42
39	PNPMA	BGE	Sulforane	150	24	86
40	PNPMA	STO	Sulforane	150	24	24
41	CPA	PGE	Sulforane	150	24	87
42	CPA	PGE	Sulforane	150	48	95
43	CPA	BGE	Sulforane	150	24	89

The reaction was carried out with 4 mmol of reactants and 0.4 mmol of Bu₄NBr in 10 ml of solvent.

マー主鎖に近いためにポリマー主鎖の立体障害により、かさ高いベンゼン核を有する PGE の反応性が低くなったものと思われる。またエポキシ化合物に対する PPMA 誘導体の反応性はフェノール残基の *p*-位に電子吸引性基が導入されると高くなった。さらに両方のポリマーの反応性を比較検討すると、PPMA 誘導体の反応

性は PBST 誘導体よりかなり低かった。この理由は先に述べたように PPMA 誘導体のエステル結合がポリマー主鎖に近いために、ポリマー主鎖の立体障害に起因して反応性が低下したものと思われる。

2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフロプロパンとイソフタル酸クロリド(50)/テレフ

44

Scheme 14

タル酸クロリド(50)との重縮合反応により合成したコポリアリレート(CPA)とエポキシ化合物の挿入反応では、新たに主鎖にオキシエチレン基を持ったポリマー(44)が得られた(スキーム 14)。また CPA との反応では PGE と BGE はほぼ等しい反応性を示した。

ポリマーの反応性を比較すると、CPA は PBST と PPMA の中間の反応性を示した。またこの反応においては、反応の進行とともに生成するポリマーの粘度の低下も観察された。これは反応系に不純物として存在する少量の水分により、副反応としてポリエステル主鎖の加水分解が起こったものと思われる。

以上のことから明らかのように、ポリマーの側鎖および主鎖のエステル結合へのエポキシ化合物の挿入反応は、フェニルエステル結合を有するポリマーの新しい機能化方法、高分子鎖の延長反応として興味を持たれるばかりでなく、これまでは反応性基を持たないと考えられていた、芳香族エステル結合を有する高分子液晶類の化学修飾や架橋反応等への応用も期待できる。

7. エポキシ化合物とエステル類との付加反応によるポリマーの架橋反応

ジエポキシ化合物とカルボン酸ジエステルとの重付加反応では可溶性のポリエステルが生成するが、市販のエポキシ樹脂と三官能性以上のエステル類との反応では不溶性の硬化物が得られる。またこの反応で得られた硬化物は、従来のアミン類やポリフェノール類による硬化物とは異なり、水酸基が生成しないために吸湿性が低いことが予想される。このことから、ハロゲンやアルカリ金属類を含まない触媒(例えば DMAP, MIMZ 等)を用いた、エポキシ樹脂と多官能性エステル類との硬化反応は、今後電子部品のプリント基板材料、ポッティング材料等への応用が期待できる。そこで本節ではエポキシ樹脂と多官能性エステル類との硬化反応についての基礎的な知見

を得ることを目的として、BPGE 型および EGGE 型エポキシ樹脂と種々の多官能性エステル類との硬化反応²⁵⁻²⁷⁾について検討を行った。最近、我々と同様に第四オニウム塩を触媒とした、エポキシ樹脂とビスフェノール型オリゴカーボナートとの熱硬化反応も報告²⁸⁾されている。

この硬化反応は DSC 法²⁶⁾等の様々な方法により測定できるが、ここでは反応論的な立場から IR スペクトルによるエポキシ基の反応率を求めた²⁴⁾。エポキシ樹脂とアジピン酸エステル類との反応では、S-ベンゾチアゾールチオアジペート(BTAD)や PTAD などのチオエステル類が NPAD 等のフェニルエステル類より高い反応性を示した。チオエステル類では柔軟なポリメチレン鎖を有する PTSB や PTAD が剛直なベンゼン骨格を有する PTIP よりも高い反応性を示した。さらに PNBST やクレゾールノボラック型の *p*-ニトロ安息香酸エステル等もエポキシ樹脂の硬化剤として活用できることも判明した。

PTIP を硬化剤として使用した場合のエポキシ樹脂の反応性は、BPGE と比較して柔軟なエチレン鎖を有する EGGE や分子内に塩基性基を有する *N*, *N*-ジグリシジルアニリンが高い反応性を示した。さらに、触媒として 5 mol-% の Bu₄NBr を添加したエポキシ樹脂と NPAD の混合物は室温下では 2~4 ヶ月は硬化しないで安定であった。従って、この反応系は適当な触媒と硬化剤を選択することにより、優れた一液硬化型のエポキシ樹脂組成物になるものと思われる。

高分子側鎖のエポキシ基は機能性高分子の合成ばかりでなく、アクリルゴムやアクリル塗料の架橋点として工業的に広く利用されているが、従来の架橋反応では反応により生成する水酸基に起因して、耐水性やスコーチ等の今後の改良すべき問題もあった。ここではアクリルゴムやアクリル塗料の新しい架橋点の開発の観点から、GMA とメチルメタクリレート(MMA)、スチレン(ST)、

Scheme 15

Scheme 16

エチルアクリレート(EA)との共重合体[以下 P(GMA-MMA), P(GMA-ST), P(GMA-EA) と略す]の多官能性活性エステル類による架橋反応²⁹⁾について検討を行った(スキーム 15)。

さらに前節で示したように、ポリフェニルメタクリレート類とエポキシ化合物との反応も可能なことから、*p*-ニトロフェニルメタクリレート(NPMA)、*p*-クロロメタクリレート(CPMA)、PMA、*p*-メトキシフェニルメタクリレート(MPMA)と MMA, ST, EA との共重合体[以下 P(NPMA-MMA), P(NPMA-ST), P(NPMA-EA), P(CPMA-MMA), P(PMA-MMA), P(MPMA-MMA) と略す]の市販のエポキシ樹脂との架橋反応³⁰⁾についても検討を行った(スキーム 16)。またこの架橋反応は生成するポリマーのゲル部分の収率より求めた。

Bu₄NBr を触媒として使用した 70°C での P(GMA-MMA) と種々のアジピン酸誘導体との反応では、ゲル化速度は NPAD > アジピン酸 > フェニルアジペートの順

であり、メチルアジペートとの架橋反応は進行しなかった。同様の条件下でのチオエステル類との反応では、ゲル化速度は BTAD > PTAD > PTSB > PTIP > *S*-フェニルチオ 1,3,5-ベンゼントリカルボキシレート(PTBT)の順であった。この結果はエポキシ樹脂の硬化反応の結果とよく一致した。さらにビスフェノール-A の *p*-ニトロ安息香酸エステルは同様の条件下では PTBT と同程度の反応性を示したが、P(GMA-MMA) とトリメチロールプロパンやエチレングリコールの *p*-ニトロ安息香酸エステルとの架橋反応は全く進行しなかった。このことから、フェニルエステルやチオエステル類は架橋剤として有効であるが、アルキルエステル類は 70-100°C の反応温度では架橋剤としては有効でない。

側鎖にエポキシ基を有するポリマーでは P(GMA-EA) が P(GMA-MMA) や P(GMA-ST) より速いゲル化速度を示したが、これは P(GMA-EA) の T_g が低いために高分子マトリックス中でのエポキシ基とエステル類との反応

が容易に進行したためと思われる。また、これらのポリマー類のゲル化速度は低分子のエポキシ化合物とエステル類との付加反応の反応速度と同様に、触媒の種類、添加する触媒の濃度、反応温度等に大きく影響された。

以上のことから明らかのように、多官能性のフェニルエステルやチオエステル類は側鎖にエポキシ基を有するポリマーの新しい架橋剤として有効であり、ポリマーのゲル化速度は、ポリマー中の架橋点の濃度、架橋剤の種類、触媒の種類および濃度、反応温度等を適当に選択することによりコントロールできるものと思われる。

Bu₄NBr を触媒として使用した P (NPMA-MMA) と EGGE との架橋反応は反応温度 100-150°C でよく進行し、コポリマー中の NPMA 含有率が高くなるに連れて、ポリマーのゲル化速度は速くなった。またポリマーのゲル化速度はそのポリマーの一次分子量(架橋反応が起こる以前のポリマーの分子量)にも大きく依存するが、ここでは P (NPMA-EA) が P (NPMA-MMA) や P (NPMA-ST) より速いゲル化速度を示した。この結果は、先の P (GMA-EA) の NPAD による架橋反応の場合と同様に、P (NPMA-EA) が他の共重合体と比較して T_g が低いために EGGE との反応が容易に進行したものと思われる。さらにフェニルメタクリレート類の反応性を比較すると、EGGA との架橋反応ではポリマーのゲル化速度は P (NPMA-MMA) > P (CPMA-MMA) > P (PMA-MMA) の順であり、110°C では P (MPMA-MMA) およびポリメチルメタクリレートと EGGE との架橋反応は進行しなかった。この結果は PGE と種々の安息香酸フェニルエステル類との反応速度の順とよく一致した。また、P (NPMA-MMA) の架橋剤として使用したエポキシ樹脂では、ゲル化速度は三官能性のトリメチロールプロパントリグリシジルエーテル > EGGE > BPGE の順であった。即ち、ポリマーのゲル化速度は架橋剤であるエポキシ化

合物の官能基の数や分子構造にも依存することも明らかになった。

以上のことから PMA 類は構造用のモノマーとしてはばかりでなく、GMA、メタクリル酸、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、N-メチロールアクリルアミド等と同様に反応性モノマーとしてポリマーの架橋点としても使用できることが判明した。

GMA や PMA 類の共重合体の架橋反応では、それぞれ多官能性エステル類や多官能性エポキシ化合物が架橋剤として必要であった。従って、このような架橋反応ではそれぞれのポリマーと架橋剤との混和性や相溶性は反応以前の重要な問題である。さらにポリマーの成型・加工過程においてポリマーと架橋剤との混合は様々な条件から好ましくない。そこで GMA と PMA 類および第三モノマー類 (MMA, ST および EA) との三元共重合により、側鎖にエポキシ基とフェニルエステル基を有する自己架橋型のポリマー類を合成し、その自己架橋反応³¹⁾ (スキーム 17) についても検討を行った。

AIBN を開始剤として使用した 60-80°C での GMA と PMA 類とのラジカル共重合ではいずれも可溶性のコポリマー類が得られた(表 8)。また、この架橋反応はポリマーのゲル分の収率および IR スペクトルによるエポキシ基の減少速度より確認した。反応温度 110°C/無触媒下では P (GMA-NPMA-MMA) の架橋反応は全く進行しなかったが、触媒として Bu₄NBr を添加すると架橋反応はよく進行した。さらに、このポリマーの架橋反応の速度は GMA および NPMA の含有率や添加する触媒濃度、反応温度等が高くなるにつれて顕著に向上した。

また、各コポリマーの架橋速度はフェニルメタクリレート類の反応性に大きく依存しており、P (GMA-NPMA-MMA) > P (GMA-CPMA-MMA) > P (GMA-PMA-MMA) の順であった。さらに、コポリマー

Scheme 17

Table 8 Syntheses of copolymers with pendant epoxide and phenyl ester groups.

Run. no.	Amount of GMA (mmol)	Amount of M ₂ (mmol)	Amount of M ₃ (mmol)	Yield of copolymer (%)	GMA unit in polymer (mol-%)	M ₂ unit in polymer (mol-%)	M ₃ unit in polymer (mol-%)	η_{sp}/c (dL/g)
44	30	NPMA/30	MMA/40	76	31	32	37	0.31
45	20	NPMA/20	MMA/60	72	19	24	57	0.30
46	10	NPMA/10	MMA/80	82	11	13	76	0.29
47	10	CPMA/10	MMA/80	77	12	10	78	0.22
48	10	PMA/10	MMA/80	78	11	11	78	0.27
49	20	NPMA/20	EA/60	77	18	20	62	0.24
50	20	NPMA/20	ST/60	32	18	39	43	0.13

Radical copolymerization was carried out using AIBN in dioxane at 60°C for 5 h and then 80°C for 3 h in N₂.

の架橋速度は第三モノマーの構造にも影響され、P(GMA-NPMA-EA)はP(GMA-NPMA-MMA)やP(GMA-NPMA-ST)より高い反応性を示した。

以上の結果から明らかなように、側鎖にエポキシ基と種々のフェニルエステル基を有する共重合体は少量の触媒を添加することにより効果的に架橋反応が進行することが判明し、今後の新たな利用が期待できる。

8. おわりに

エポキシ化合物は多様な反応特性を有することから、有機合成や高分子合成において大変興味深い物質である。最近、さらに位置選択反応や立体選択反応の観点から、エポキシ化合物の興味あるいくつかの反応が報告されているが、本稿は我々の研究成果を中心に、第三アミン、第四オニウム塩、クラウンエーテル錯体等を触媒として使用したエポキシ化合物とエステル類との付加反応とその高分子合成への応用についてまとめたものである。この反応系ではエポキシ化合物はチオエステルやフェニルエステルと容易に反応するが、アルキルエステルとの反応は十分には進行しなかった。従って、今後アルキルエステルとの反応を容易に進行させるためには、さらに高活性の触媒の探索が必要である。また、この反応に使用した第四オニウム塩やクラウンエーテルの触媒活性の順は、これまで我々が詳細に研究してきた同系統の相関移動触媒の活性の順位とよく一致したことは興味ある結果である。現在、本研究の延長として、ここで述べた触媒類を用いたエポキシ化合物とエステル以外の種々のカルボニル化合物との付加反応や高活性の触媒の探索について検討中であり、いくつかの興味ある結果が得られている。これについては近い将来にまとめて報告する予定である。さらにこの反応が今後広く有機合成や高分子の合成に利用されることを期待したい。

最後に本研究の遂行において、長い間の共同研究者であった飯沢孝司博士(現在:広島大学工学部)を始め、研究室の大学院生、卒業生諸君の協力に感謝致します。

(平成2年11月22日受理)

文 献

- 1) R.J. Gitter, "The chemistry of the ether linkage" S. Patai Ed., (1967) pp.373-431 Wiley
- 2a) 岩倉義男, 栗田恵輔著, "反応性高分子" 講談社 (1977)
- b) 加倉井敏夫, 吉田栄一, 野口達弥, 高分子, 25, 413(1966)
- 3a) 垣内弘編著, "新エポキシ樹脂" 昭晃堂 (1985)
- b) R.S. Bauer Ed., "Epoxy Resin Chemistry", ACS Symposium Series 114, Am. Chem. Soc. (1976)
- c) R.S. Bauer, "Epoxy Resin Chemistry II", ACS Symposium Series 221, Am. Chem. Soc. (1983)
- 4) 西久保忠臣, 伊吹就司, 水子 務, 高岡恒郎, 高分子論文集, 32, 604(1975)
- 5) K. Funabashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 52, 1488 (1979)
- 6) T. Iizawa, A. Goto, T. Nishikubo, *ibid.*, 62, 597 (1989)
- 7) 西久保忠臣, 杉本頼厚, 佐藤和也, 日本化学会第59春季年会, 講演予稿集II, 1942(1990)
- 8) T. Nishikubo, T. Kato, M. Tomoi, S. Ishigaki, *Polym. J.*, 21, 669 (1989)
- 9) Z. Jedlinski, J. Kasperczyk, A. Dworak, B. Matuszewska, *Makromol. Chem.*, 183, 587 (1982)
- 10) T. Nishikubo, E. Takehara, S. Saita, T. Matsu-mura, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 25, 3049 (1987)
- 11) T. Nishikubo, T. Iizawa, M. Iida, N. Isobe, *Tetrahedron Lett.*, 27, 3741 (1986)
- 12) T. Nishikubo, T. Iizawa, M. Shimojo, T. Kato, A. Shiina, *J. Org. Chem.*, 55, 2536 (1990)
- 13) T. Nishikubo, A. Shiina, N. Isobe, *Chem. Lett.*,

- 1988, 1605
- 14) T. Nishikubo, T. Kato, Y. Sugimoto, M. Tomoi, S. Ishigaki, *Macromolecules*, **23**, 3406 (1990)
 - 15) 西久保忠臣, 杉本頼厚, 友井正男, 高分子学会予稿集, **39**, 445 (1990)
 - 16) T. Nishikubo, T. Iizawa, T. Matsumura, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **27**, 1975 (1989)
 - 17) K. Funabashi, *Makromol. Chem.*, **180**, 501 (1979)
 - 18) T. Nishikubo, T. Iizawa, S. Saita, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **24**, 1685 (1986)
 - 19) 斎田誠二, 西久保忠臣, 高分子論文集, **44**, 737 (1987)
 - 20) T. Nishikubo, T. Iizawa, E. Takahashi, F. Nono, *Macromolecules*, **18**, 2131 (1985)
 - 21) T. Nishikubo, T. Iizawa, Y. Saito, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**, 2291 (1983)
 - 22) 大河原信, 谷 澄男, 井本英二, 高分子, **23**, 131 (1966)
 - 23) T. Nishikubo, T. Shimokawa, *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, **7**, 179 (1986)
 - 24) T. Nishikubo, T. Shimokawa, T. Hirano, A. Shiina, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **27**, 2519 (1989)
 - 25) T. Nishikubo, K. Tanaka, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 2821 (1987)
 - 26) 中村茂夫, 三枝康男, 白井俊行, 西久保忠臣, 高分子学会予稿集, **38**, 384 (1989)
 - 27) S. Nakamura, Y. Saegusa, H. Yanagisawa, M. Touse, T. Shirai, T. Nishikubo, 2nd Japan-China Joint Symposium on Calorimetry and Thermal Analysis, Osaka (1990); *Thermochimica Acta*, in press
 - 28) Y. Yu, J.P. Bell, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **26**, 247 (1988)
 - 29) T. Nishikubo, S. Saita, T. Fujii, *ibid.*, **25**, 1339 (1987)
 - 30) T. Nishikubo, S. Saita, *Makromol. Chem.*, **188**, 799 (1987)
 - 31) T. Nishikubo, S. Saita, N. Uchida, *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 2225 (1989)

次 号 予 定

巻 頭 言

.....金 岡 祐 一

座談会

有機合成の“シーズ”と“ニーズ”の接点

総説および総合論文

ゲルマニウム陰イオンの化学—最近の進歩—.....持 田 邦 夫

医薬品の新素材としてのシアル酸誘導体.....小 倉 治 夫

グルタミン酸類縁体の合成と神経活性.....大 船 泰 史
島 本 啓 子

新酵素 D-アミノペプチダーゼ.....浅 野 泰 久

糖誘導体を基質としたクライゼン転位反応および抗生物質(ー)-アセトマイシンの全合成.....只 野 金 一
石 原 淳
小 川 誠 一 郎

ラウンジ

香月-シャープレス酸化反応の開発裏話.....香 月 昂

ケミカルス覚え書き

プレゴン.....谷 田 嘉 市

リナロール.....谷 田 嘉 市

十 字 路

Koenigs-Knorr 法.....小 倉 治 夫

G 蛋白.....大 船 泰 史

Strecker Amino Acid Synthesis }浅 野 泰 久
集積培養法と馴養培養法 }

REVINDEX, 新しい合成, ほか