

有機強塩基 DBU の応用

—ファインケミカルの合成から高分子の重合触媒まで—

中谷 圭 壮*・橋本 正*

Application of DBU as Strong Organic Base

Applicable for from Synthesis of Fine Chemicals to Polymerization Catalysis

Keizo NAKATANI* and Sei HASHIMOTO*

I. はじめに

1966年4月、三洋化成工業(株)と米国 Abbott Laboratories 社との合弁研究開発会社として発足した San-Abbott Ltd. はその年の12月末に DBU の製造特許¹⁾を、引き続き DBU の応用用途として高分子重合触媒などの使用特許²⁻⁴⁾を出願、外国特許を含めて DBU 関係で約40件の特許を保有している。DBU は現在工業的規模で製造、世界各国にも輸出されている。

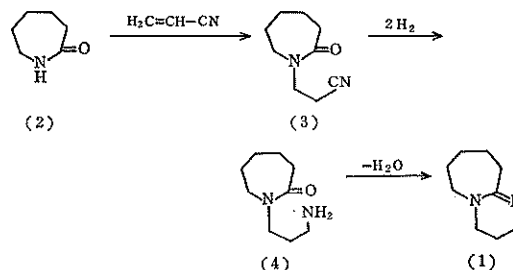
DBU [1,8-Diaza-bicyclo(5,4,0)undecene-7]^{*1} は分子量 152.14 の一種の二環式アミンである。その強い塩基性と有機化合物に対する優れた相溶性の二点から無機塩基やアルコキシドでは不可能であった反応も進行し、一般にマイルドな反応条件(反応温度の低下、時間の短縮など)がとれるので副反応が避けられ、収率も向上する。特に反応性の高い官能基を有する化合物、不安定な生物活性化合物の合成には特に好適である。

具体的には脱ハロゲン化水素反応を含む酸の脱離反応、縮合反応、活性メチレン化合物の反応、ホスゲン反応などのユニット・プロセスや高分子の重合触媒として使用される。

II. 合成法

* サンアボット有限会社 ()
* San-Abbott Ltd. ()

DBU は ϵ -カプロラクタムのシアノエチル化、N-(2-シアノエチル)カプロラクタム(3)の水素添加、次いで N-(3-アミノプロピル)カプロラクタム(4)の脱水環化反応により製造している¹⁾。



III. 物理的性質

DBU は無色ないし淡黄色の透明液体で、ピリジン塩基類に比して沸点が高く、蒸気圧が低いので臭気がほとんどなく悪臭公害をおこさない。純度 98% 以上、水分(カールフィッシャー法) 1% 以下の品質のものが市販されている。

pH (1% 水溶液)	12.8
イオン化定数 ($\text{p}K_a$) ^{*2}	11.5
比重 (20°C/4°C)	1.04
屈折率 (n_D^{25})	1.52
沸点 (4 mmHg)	100°C
引火点 (open cup)	100°C 以上

*1 既存化学物質番号は第5類 1117番である。

*2 ちなみに他の3級アミンの $\text{p}K_a$ はピリジン 5.3, N-メチルモルホリン 7.4, トリエチレンジアミン (TED, 正確には 1,4-diazabicyclo(2,2,2)octane) 8.7 である。

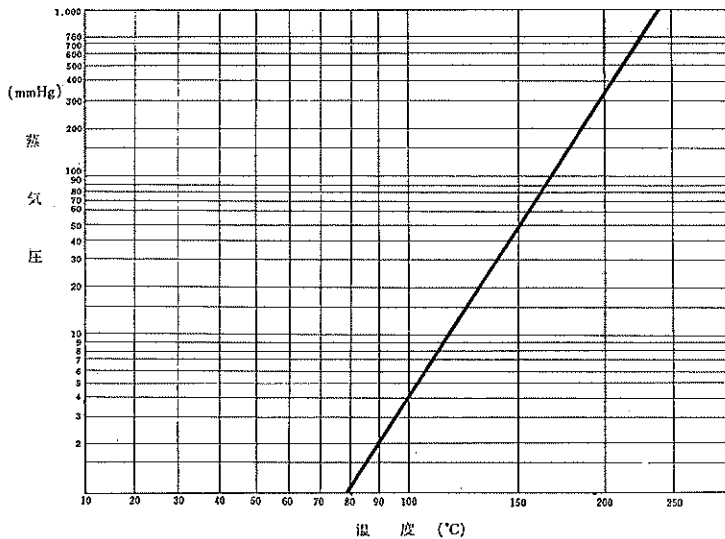


図1 DBUの蒸気圧

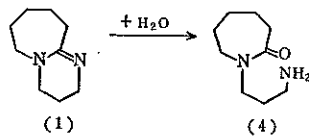
DBU はほとんどすべての有機溶剤に可溶であり、反応の場合任意の溶剤を選ぶことができる。

石油エーテルには難溶であるが、次の溶剤には可溶である：水、メタノール、エタノール、ベンゼン、アセトン、酢酸エチル、四塩化炭素、エーテル、ジオキサソ、DMF、DMSO、液体アンモニア、1,4-ブタンジオール

IV. 化学的性質

環式アミジンのイミダゾリンやテトラヒドロピリミジンに似た化学的挙動を示す。

1. 加水分解 DBU は水と反応して N-(3-アミノプロピル) カプロラクタム (4) を生成する。



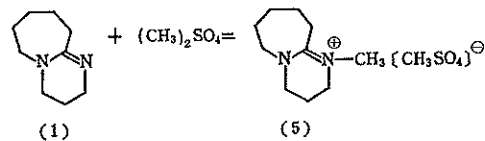
加水分解速度は水/DBU のモル比に依存し、モル比1では 80°C 3時間でもほとんど加水分解はおこらない。モル比 76 (DBU 10% 水溶液で 0.657 モル濃度) 35°C では 2次反応で rate constant は $3 \times 10^{-4} \text{ mol/\%} \cdot \text{min}$ であり、half-life time (半量の DBU が加水分解するのに要する時間) は 33 分間である。DBU の塩は全く加水分解せず、水中でも安定である。

2. 塩 DBU は 1 価の塩基で、1 当量の酸の添加で等量の塩を生成する。有機酸塩はウレタン触媒²⁾、エポキシ硬化触媒³⁾ その他高分子触媒として使用されてお

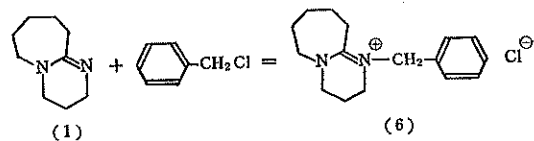
り、特にカルボン酸塩はほとんど毒性がないのが特長である。炭化水素ハロゲン化物やジアルキル硫酸と反応して相当する第四級アンモニウム塩を生じる。長鎖アルキル基を有するものは防腐・殺菌力があり⁴⁾、低級置換基塩は phase-transfer 触媒としての用途が期待される。

一例をあげると DBU の 0.5 モル (78 g) をイソプロパノール 50 g に加え、ジメチル硫酸の 0.5 モル (63 g) を滴加後、25~30°C で 40 分間、さらに 50°C で 2 時間反応後、減圧下でイソプロパノールを留去すると淡黄色液状の DBU-メチルアンモニウムメトサルフェ

ート (5) がえられる。



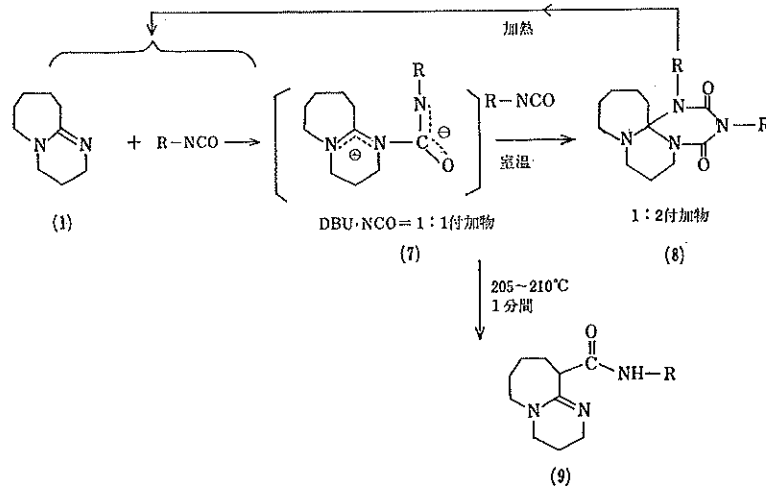
DBU-ベンジルアンモニウムクロライド (6)⁵⁾ も同様な反応操作でえられる。塩化ベンジル滴加後 35~40°C で 15 分間、さらに 80°C で 2 時間反応し、溶媒留去後残渣をアセトンで洗うと融点 175~178°C の粉末結晶としてえられる。



3. 金属コンプレックス 常法により銅・ニッケルの塩と反応して、DBU・金属錯塩を生じる。これは潜在性エポキシ硬化触媒として使用されている。

4. イソシアネートとの反応 室温で DBU は 2 分子のイソシアネートと発熱的に反応して付加物 (8) を生成し⁶⁾、その融点で解離して、もとの DBU とイソシアネートに戻る⁷⁾。高温短時間の反応ではイソシアネートは DBU の 6 位にアミド結合する⁸⁾。

⁵⁾ N-ベンジル DBU アンモニウム塩が既存化学物質名簿に第 5 類 3893 番として記載されている。



DBU は遊離塩基および有機酸塩いずれでもイソシアネートと活性水素化合物との反応²⁾ およびイソシアネートの重合 (三量化によるイソシアヌレート環の形成)³⁾ に有効な触媒であり、この関係の工業生産に使用されている。

V. DBU の用途

すでに DBU の同族体 DBN⁴⁾ (10) を主体に脱ハロゲン化水素剤として紹介されている⁵⁾ ので、DBN の新しい反応例も含め、DBU での反応を中心に説明する。

1. 脱ハロゲン化水素反応 各種の無機・有機の塩基が使用されるが、DBU はその塩基度の強さと優れた相溶性によって、より低温・短時間で反応が完結するため、反応目的物の加水分解や重合などの副反応がおこらず、結果として目的化合物がより高収率でえられる場合が多い。特にポリエンイン化合物は DBU を使用してはじめて合成に成功した例が多い。

通常、脱離するハロゲン化水素 1 モルに対して 1 モルの DBU を加え、室温~100°C で 15 分~2 時間反応させる。無溶媒でもよいが、DMSO や DMF を反応溶媒として使用する場合が多い。

この反応への DBU 使用の最初の報告はプロモヘプタンやプロモオクタンから相当するアルケンの合成⁶⁾ で収率の点で DBU は DBN 使用時の約 2 倍である。プロモアルカンと塩基の等モル混合物を無溶媒で 80~90°C に加温し、生成したアルケンを蒸留によって単離している。

⁴⁾ DBN は 1,5-diaza-bicyclo (4,3,0)nonene-5 の略で、 で示される。

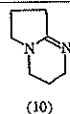
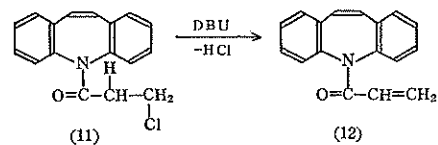


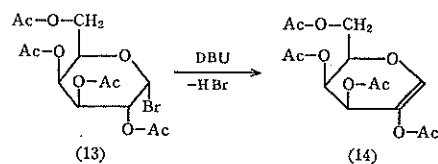
表 1 DBN と DBU での収率の差異

プロモアルカン類	アルケン類	DBNでの収率 (%)	DBUでの収率 (%)
4-プロモヘプタン	3-ヘプテン	60	91
2-プロモヘプタン	1-および 2-ヘプテン (モル比約 1:4)	36	78
2-プロモオクタン	1-および 2-オクテン (モル比約 1:4)	40	84

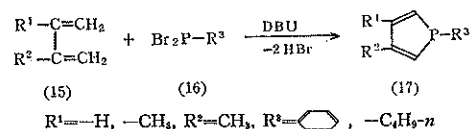
電子記録感光性ポリマーの原料である N-アクリルジベンゾアゼパイン (12) は N-(2-クロロプロピオニル)ジベンゾアゼパイン (11) と等モルの DBU を DMSO 中で 80~90°C で 2 時間反応し、65.2% の高収率でえられる¹⁰⁾。



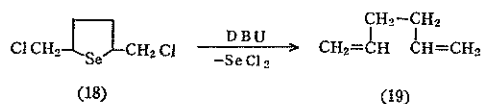
単糖類テトラアセテートに二重結合を導入する場合、この目的物 (14) の収率は 85% と高い¹¹⁾。



上記は同一分子内の脱ハロゲン化水素反応の例であるが、異分子間の脱ハロゲン化水素による縮合環化の例としてホスホル類 (17) の合成があげられる¹²⁾。

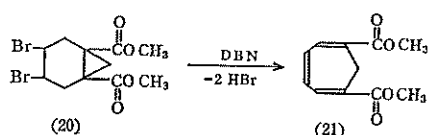


逆に2,5-ビス-(クロロメチル)セレンオラン(18)とDBUをクロロホルム中で5分間還流すると転化率47.5%で1,5-ヘキサジエン(19)のみが生成する¹³⁾。

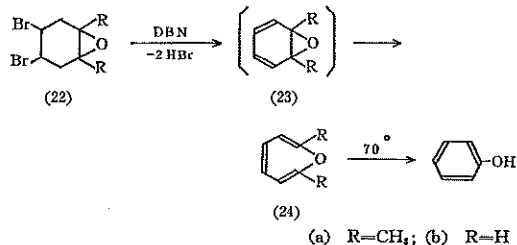


以下にDBNの特筆すべき反応例をあげる。

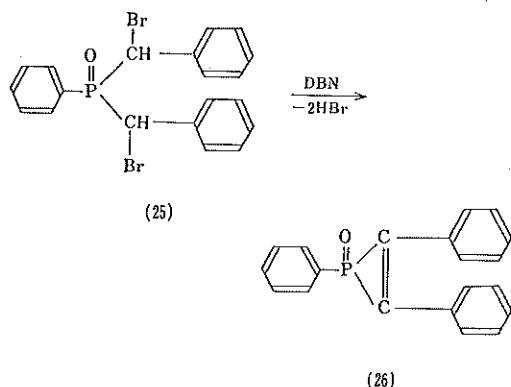
環拡大を伴う脱ハロゲン化水素反応でシクロヘプタリエン-1,6-ジカルボキシレート(21)をえている¹⁴⁾。



同様に、 8π 電子系化合物として興味をもたれるoxepin(24)の合成は多くの研究者によって試みられた。2,7-dimethyloxepin(24a)はジブロム体(22a)をカリウム-ブトキシドでエーテル中0°Cで処理して、60%の収率でえられるが、しかしこの方法では母体のoxepin(24b)は合成途中でフェノールに転位して合成に成功しなかった。DBNで処理したところ95%純度の(24b)を高収率でうることに成功した¹⁵⁾。

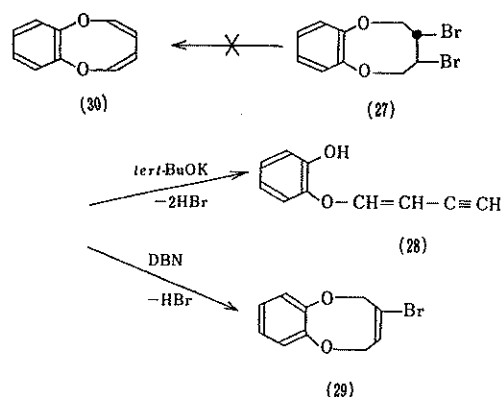


逆に、分子内の分子の脱臭化水素反応により三員環形成例も報告されている¹⁶⁾。



DBNとアルコキシドの差異を示す例として、*trans*-

ジブロム体(27)にアルコキシドを作用させると4-(2-ヒドロキシ)-1-ブテン-3-イン(28)のみしか生じない。一方DBNでは3-ブromo-2,5-ジヒドロベンゾ-1,6-ジオキソシン(29)がえられる。当初意図した1,6-ベンゾジオキソシン(30)は全くえられなかった。

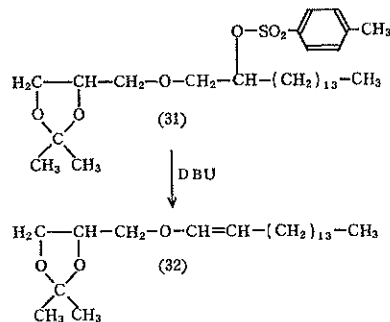


化合物(30)が生成しない理由はエーテル結合の隣りのメチレン基から水素の引きぬきによって生じるカルボアニオンがこのエーテル結合のlone pairの影響のため不安定で、遷移状態としても存在しえないためと考えられる。(29)が生成するのは、上記のカルボアニオンがきわめて不安定であるため、臭素の炭素に結合している水素が先ず引きぬかれてカルボアニオンを生成し、八員環のルーズさのために隣りの炭素の臭素がはずれ易い位置に動いて*trans*-elimination すると考えられる。この反応では concerted type の *cis*-elimination は考えられない。

その他の脱ハロゲン化水素反応については既報¹⁷⁾や他の報告¹⁸⁻²⁰⁾を参照されたい。

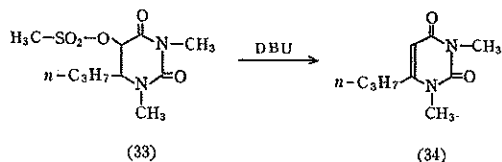
2. 酸の脱離反応 脱ハロゲン化水素反応と同様にスルホン酸エステルなどから酸の脱離反応によって二重結合を導入することができる。DBUを使用すると比較的マイルドな反応条件で充分であり、収率も向上する。

トシル化物(31)をDBUと共に加熱すると立体特異

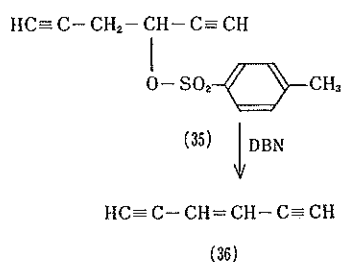


的に脱トシルして *cis*-エン (32) が 72.1% の収率でえられる。カリウム三級ブトキシドでは *cis/trans* (3/7) の混合物がえられる²⁷⁾。

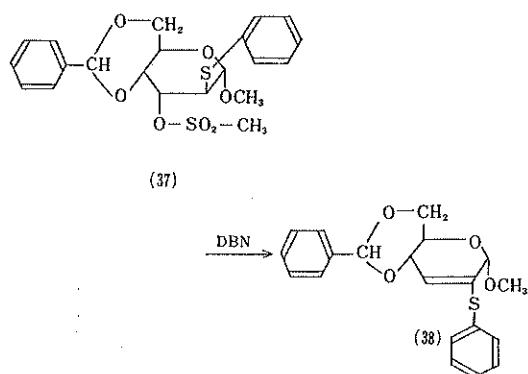
ウラシル (34) は相当するメタンスルホン酸エステル (33) と DBU を THF 中で 48 時間還流すると 48% の収率でえられる²⁸⁾。



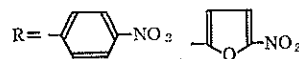
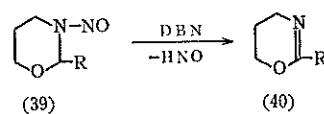
不安定なポリエンイン (36) も相当するトシレート (35) と DBN をエーテル中で室温 1 時間の反応で *cis/trans* (4/6) の混合物として 70% の収率でえられる²⁹⁾。



次のメタンスルホン酸エステル (37) と DBN の反応で 90% 以上の収率でエン化合物 (38) がえられる³⁰⁾。



上記の脱ハロゲン化水素反応・酸脱離反応による二重結合はすべて炭素-炭素間への導入であるが、次の例は次亜硝酸の脱離による炭素-窒素間への導入である点が注目される。3-ニトロソテトラヒドロ-1,3-オキサジン (39) と DBN をベンゼン中で 60°C 2 時間反応させ、ニトロフェニル誘導体を合成する場合、目的物 (40) を 68% (再結晶単離収率) でえた³¹⁾。



3. 縮合反応 甘茶の甘味成分 *phyllodulcin* の合成の重要なプロセスである Stobbe 縮合に水素化ナトリウム、アルコキシド類を用いたが目的とするスチルベン誘導体 (43) はえられず、DBU を用いてベンゼン中で 60°C または還流で 6 または 10 時間反応したところ、はじめて 70~80% の高収率で目的物の合成に成功した³²⁾。

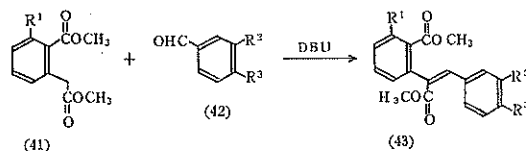
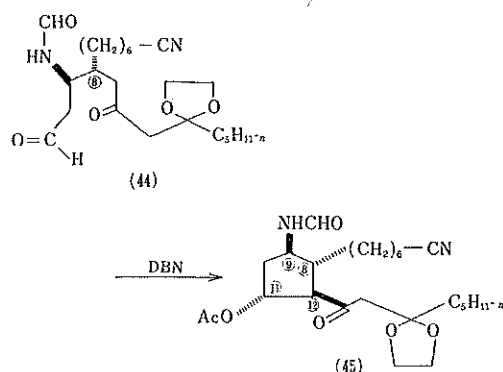


表 2 スチルベン誘導体の合成

R ¹	R ²	R ³	DBUのモル比	反応時間 (hrs.)	反応温度 (°C)	収率 (%)
-H	-OCH ₂ C ₆ H ₅	-OCH ₃	1	6	reflux	70
-H	-OCH ₂ C ₆ H ₅	-OCH ₂ O-	1	6	reflux	75
-OH	-OCH ₂ C ₆ H ₅	-OCH ₃	2	10	60	80
-OH ₃	-OCH ₂ C ₆ H ₅	-OCH ₃	1	6	reflux	57

アルドール縮合にも有効で、経口避妊剤プロスタグランジンの中間体の合成にも用いられ、無水酢酸中 0°C で環化するが、特定の立体特異的異性体 (45) のみ生成する³³⁾。



4. 活性メチレン化合物の反応 この反応は縮合反応と同様に最近になって発見された DBU の応用反応であり、この反応についてはまだ 2 件しか報告がない。

3-置換ピロール-2,4-ジカルボン酸エステル類 (48) は

イソシアノ酢酸エステル (46), アルデヒド (47), DBU をモル比 2:1:2 で約 50°C で1~5時間反応させて, 50% 以上の高収率でえられる³¹⁾。

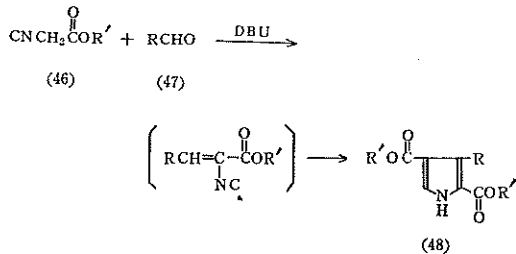
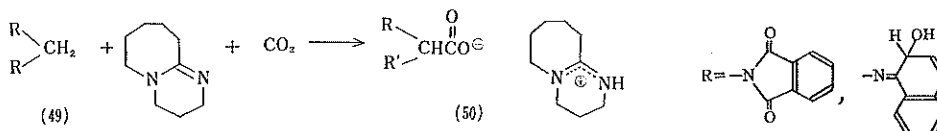


表3 ピロール誘導体の合成

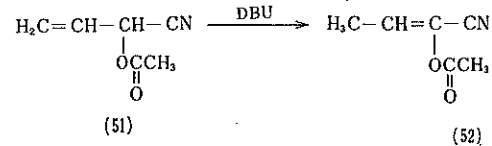
R	R'	反応条件		収率 (%)
		温度(°C)	時間	
H-	CH ₃ -	50~55	1	67
CH ₃ -	(CH ₃) ₂ CH-	50~55	1	71
CH ₃ CH ₂ -	CH ₃ CH ₂ -	45~50	1	63
Ph-	CH ₃ -	45~50	5	50
4-methoxy ph-	CH ₃ -	55~60	4	57
3,4,5-trimethoxy ph-	CH ₃ -	10~15	2	59
3-pyridine	CH ₃ -	50~55	3	60
3-indole	CH ₃ -	50~55	3	58

活性メチレン化合物 (49) は DBU の存在下, 室温で二酸化炭素を通過すると相当するカルボン酸の DBU 塩 (50) になり, 水で希釈後塩酸性でエーテル抽出してカルボン酸がえられる³⁵⁾。

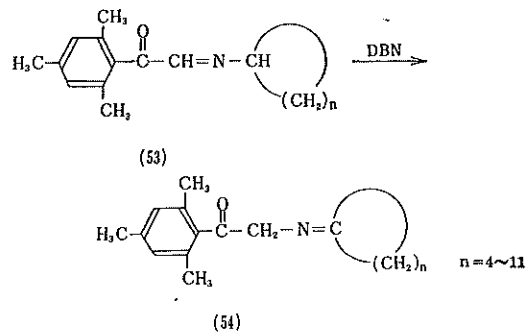
表4 DBU-CO₂ 系による活性メチレン化合物のカルボキシル化

活性メチレン化合物と使用量 (mmol)	溶剤と使用量 (ml)	DBUの使用量 (g)	反応時間 (hr.)	生成物	収率 (%)	
Cyclohexanone	12.5 DMF	10	3.8	3	Cyclohexanon-2-carboxylic acid	43
	12.5 DMF	10	3.8	6		47
	12.5 DMSO	10	3.8	3		52
	12.5 DMSO	10	3.8	6		61
	12.5 なし		10.0	3		63
Acetophenone	12.5 DMF	10	3.8	6	Benzoylactic acid	30
	12.5 DMSO	10	3.8	3		41
	12.5 なし		15.0	3		43
1-Indanone	12.5 DMF	10	3.8	3	1-Indanone-2-carboxylic acid	68
	6.3 DMSO	10	3.8	3		83
Indene	8.6 DMSO	10	5.7	3	Indenemonocarboxylic acid	90
Fluorene	5.0 DMSO	5	10.0	18	Fluorene-9-carboxylic acid	30

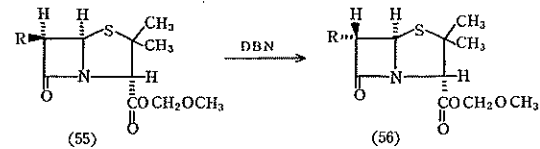
5. 転位反応 β,γ-二重結合のニトリル (51) は DBU の触媒作用で α,β-不飽和ニトリル (52) に転位する³⁶⁾。



同様に, アゾメチン (53) は DMSO 中, 23°C 20 分ないし 11.5 時間で 75% 以上の転化率でイミン (54) となる³⁷⁾。

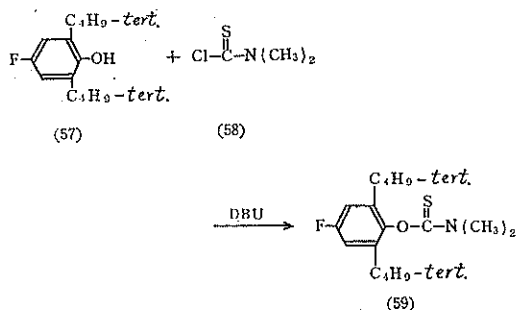


6β-置換ペニシリン酸誘導体 (55) は DBN の触媒量の存在下 6α-異性体 (56) に転位する³⁸⁻⁴⁰⁾。

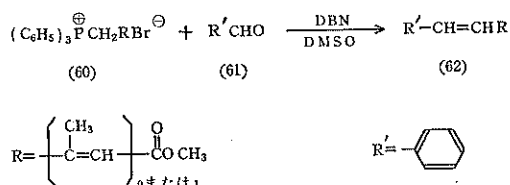


6. その他のユニット反応 カルボン酸またはカルボン酸無水物にホスゲンを反応させ、酸塩化物を製造する場合、DBU はきわめて有効な触媒となる。たとえばラウリン酸に対し DBU を 0.7% 触媒として使用し、90~106°C でホスゲンを反応させると目的とする酸塩化物が 96% の収率でえられた。ピリジン触媒では同一反応条件で収率は 53% であった⁴¹⁾。

立体障害基を有する 2,6-ジ-3級ブチルフェノール (57) とジメチルチオカルバミン酸塩化物 (58) の O-アシル化反応では、水素化ナトリウムよりも DBU の使用の方がはるかにすぐれている⁴²⁾。



Wittig 反応の例として、ホスホニウム塩のイリド (60)、アルデヒド (61) と DBN の混合物を 80°C 4 時間反応させて、目的物を 72~76% の収率でえている⁴³⁾。



7. 高分子重合触媒 一般に塩基性触媒が使用されている重合反応に DBU はその強塩基性のためにきわめて有効であり、またホスゲン反応の触媒の例にみられるように酸性化合物の存在下または発生下にも触媒効力を発揮する場合も多い。DBU の脂肪酸やフェノールの塩がポリウレタン触媒^{2,44)} やエポキシ樹脂の硬化触媒⁴⁾ に用いられており、ポリイソシアヌレート触媒^{3,44)} としても開発がすすめられている。特に DBU の脂肪酸やポリカルボン酸の塩が賞用される理由は無臭性と無毒性であり、通常の 3 級アミン触媒が悪臭や蒸気吸入毒性、皮膚のかぶれがしばしば問題となるのに対し、これらの DBU 塩は全く支障がない。

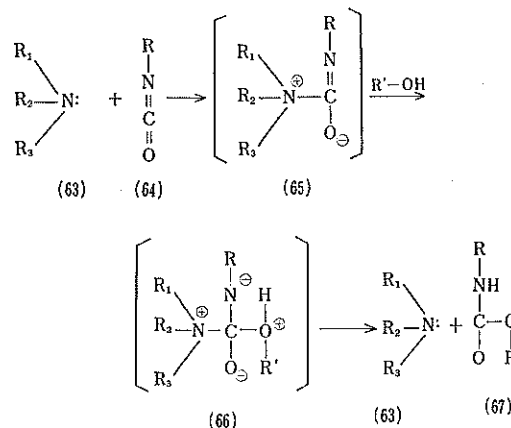
塩化銅-DBU の組合せがポリフェニレンオキサイド樹脂の酸化縮合触媒として卓効がある⁴⁵⁾。

i. ポリウレタン触媒 イソシアネートは各種の活性

水素化合物と反応し、ウレタン、尿素、ビウレット、アロファネートなどの結合を生成し、工業生産においては硬質ウレタンフォームのスプレー発泡の数秒間の短時間反応から、長くてもモールドフォームの15分間のキュア時間でほぼ反応は終了する。つまり短時間のうちに数種類の反応が同時におこる点がポリオレフィンの重合反応などとは全く異なる点である。

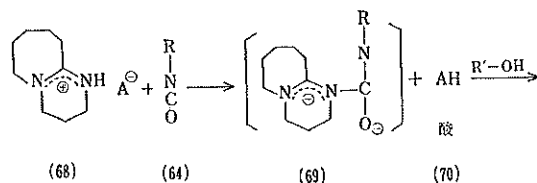
今、活性水素化合物をアルコールとして、イソシアネートとのウレタン生成反応の場合の 3 級アミンの触媒メカニズムを考えてみよう。

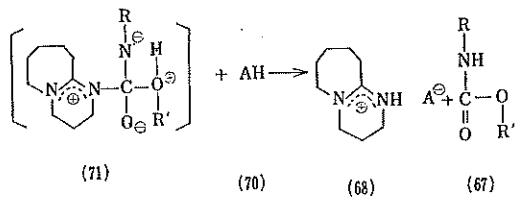
3 級アミンの N 原子はイソシアネートの C 原子に接近して、一たん 3 級アミン・イソシアネートのコンプレックス (65) をつくり、これにアルコールが付加して 3 級アミン・イソシアネート・アルコールの ternary complex (66) を形成し、これから 3 級アミンがはずれてウレタン (67) を生成する。



これらのコンプレックスをつくるための 3 級アミン触媒としては次の二条件が必要である。すなわち 3 級アミンの塩基度が高いこと、第二に分子の反転運動も考慮した立体障害の少ない構造であること。

DBU 塩 (68) の触媒メカニズムは本質的には 3 級アミンと同様であるが、すでに DBU が酸と塩 (一種のコンプレックス) を形成しているのので、(69) のコンプレックス生成についてはイソシアネートと酸の競争反応であり、脂肪酸やフェノールのような弱酸の DBU 塩は低

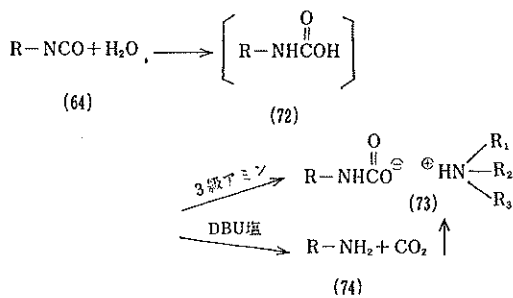




温でも解離しやすいので、通常の3級アミン触媒と同様な触媒活性を示す。

一方、ジカルボン酸、トリカルボン酸や酸度の高い硫酸のDBU塩触媒は解離温度が比較的高く、酸の官能基数と酸度の適当な酸を選択することによって、所定の温度で触媒活性を発揮するDBU塩触媒をつくることができる。一般的にDBU塩は感温性触媒である。

3級アミン触媒とDBU塩触媒の画期的な相異点はイソシアネートと水との二酸化炭素ガス発生反応である。イソシアネートが水と反応してできるカルバミン酸(72)は遊離の状態では存在しえず、ただちに分解して二酸化炭素と1級アミンを生ずるが、3級アミンの存在下では安定なカルバミン酸・3級アミン塩(73)となり、1級アミンと二酸化炭素に分解しないばかりか、触媒の3級アミンも不活性化されてしまう。



一方DBU塩触媒ではもはやカルバミン酸と塩をつくらずイソシアネートはほとんど完全に反応し、触媒自身も不活性化されない。

市販の3級アミンと3種類のDBU塩を触媒として使

表5 DBU塩と3級アミン触媒の二酸化炭素発生量

(単位: 理論発生量に対する%)

触媒の種類	反応時間(分)						
	5	10	20	30	60	80	
DBUフェノール塩	59.8	85.2	89.9	91.0	93.6	94.6	
DBU酢酸塩	35.8	66.5	77.4	79.4	80.8	81.3	
DBUオクチル酸塩	38.3	69.0	81.3	82.8	83.1	83.5	
TED ^{*2}	26.0	34.3	44.7	50.9	59.3	61.3	
ペンタメチルジエチレントリアミン	21.3	35.9	45.7	49.9	56.1	56.7	
2-メチルイミダゾール	8.4	13.4	18.3	22.0	31.2	46.0	
ジメチルエタノールアミン	10.6	14.6	17.8	20.1	28.2	49.8	
N-メチルモルホリン	8.3	10.4	11.4	12.5	19.2	22.6	

*5 トリレンジイソシアネートの2,4-と2,6-異性体の80:20混合物

用し、TDI-80^{*5}と水とを反応させ発生する二酸化炭素ガスの量を測定した結果を表5に示す。

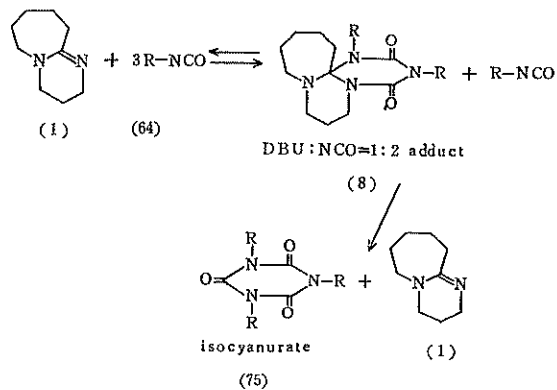
実験方法はG. Shkapenkoらの方法⁽⁶⁾に準じており、TDI-80のイソシアネートと水の濃度はおのおの0.16当量/リットル、触媒は0.02モル/リットル、溶媒としてジオキサランを使用し、反応温度は80°Cである。

ii. ポリイソシアヌレート触媒 イソシアネートを三量化してイソシアヌレート環結合の硬質ウレタンフォームは耐熱性が抜群であり、他の耐熱性樹脂と異なり、吹きつけのスプレー発泡、流動性泡状物のフロス(froth)発泡などの発泡が現場発泡(foam in place)できる点が特長である。

厳密にはポリイソシアヌレートフォームはウレタン結合含有フォームであり、イソシアネートとポリオールとのウレタン生成反応の反応熱によってイソシアネートの三量化反応をひきおこす。

イソシアヌレートへの重合機構としてはウレタン結合アロファネート結合を経てイソシアヌレート結合を形成する⁽⁷⁾と考えられているが、むしろ反応系の温度をいかに高温に上げるかにあると思う。

DBUやDBUの弱酸塩はDBU・イソシアネート1:2アダクト(8)を経て、イソシアヌレートを生成すると推定される。



モデル実験として触媒1部をトルエン10部に溶解し、TDI-80を30部加え、70°Cの恒温槽に4時間浸漬して融点300°C以上の固状物を得た。収率と反応過程での発熱状態を観察した結果を下記に示す。

表6 触媒別三量化反応

触 媒	生 成 物			発 熱 状 態	
	外 観	収率 (%)	イソシアネート含量 (%)	最高発熱温度 (°C)	最高温度に達するまでの所要時間 (分)
DBU	黄~白色固状	約100	11.9	130	5
DBUフェノール塩	黄~白色固状	約100	2.5	154	5
DBUオクチル酸塩	黄色固状	約100	14.2	89	43
TED	白色沈殿	約50	8.9	なし	発熱せず

ポリマー中の残存イソシアネート含量と発熱状態からDBUフェノール塩が最も強力な三量化触媒であると結論される。

iii. エポキシ樹脂硬化触媒 エポキシ樹脂の硬化反応にも各種の3級アミンが触媒として使用されるが、DBUやDBUの有機強塩が賞用されるのは、その強塩基性のために高度に架橋した硬化物がえられ、熱変形温度が高い。DBUの分子中には芳香族環がなく、一種の脂環式アミンであるため触媒として使用した場合無色透明の硬化樹脂がえられる。DBUの有機強塩は酸無水物の脱炭酸反応を促進しないので、二酸化炭素ガスを発生することなしに、酸無水物との配合物を夏期でも安定に貯蔵でき、また100°C以上の硬化温度でも塗膜に気泡を発生させない。ウレタン触媒の場合と同様に、酸の種類——酸度と酸の官能基——を選択することによって希望のキュアリング温度で触媒活性を発揮するDBU塩触媒をつくることができる。

硬化物の熱変形温度HDTの向上は耐熱性のアップであり、その応用範囲を拡大する点で重要な意味を有する。エポキシ樹脂のhomopolymerizationの場合も、酸無水物硬化の場合もDBU系触媒を使用するとベンジルジメチルアミン(BDMA)に比して30~50°C高いHDTの硬化物がえられる。

エポキシ当量189のジグリシジルエーテルビスフェノールA型のエポキシ樹脂(DGEBA)に触媒を10phr配合し、60°C2時間さらに100°Cで3時間キュアした。

表7 DBU系触媒による硬化物の物性と発熱状態

硬化促進剤	DBU	DBUフェノール塩	DBUオクチル酸塩	BDMA
HDT (°C)	123	118	—	75
パーコール硬度	30	18	—	20
硬化発熱状態	温度 (°C)	137	154	129
	時間 (分)	50	39	65

硬化物の物性や室温での発熱状態を調べた。

硬化発熱状態は23°C雰囲気中で、50gスケールで測定し、温度は最高発熱温度を指し、時間はその温度に到達するまでの所要時間を示す。(表7)

酸無水物としてメチルナジック酸無水物(NMA)を当量(90phr)使用し、DBU系触媒を1phr用いた場合も、BDMAを同量使用した硬化物のHDTよりも約30°C高い樹脂がえられる。硬化条件は100°Cで5時間、さらに150°Cで5時間処理した。(表8)

表8 硬化促進剤によるHDT, その他物性の変化

(NMA/エポキシ系)

硬化促進剤	DBU	DBUフェノール塩	DBUオクチル酸塩	BDMA
HDT (°C)	168	168	164	135
パーコール硬度	35	36	35	35
曲げ強度 (kg/mm ²)	14.9	15.5	15.5	15.6
曲げ弾性率 (kg/mm ²)	298	311	315	330
曲げたわみ率 (mm/mm)	0.09	0.101	0.091	0.073
衝撃強度 (kg-cm/cm ²)	5.4	5.6	5.8	4.9
煮沸吸水率 (%) 100°C/hr.	0.257	0.267	0.248	0.262
比重	1.219	1.221	1.221	1.224
ストローク・キュア・ゲル・タイム (hrs.)	2.5	4	4	2.5

衝撃強度はシャルピー、U-ノッチ入りで測定し、ストローク・キュア・ゲル・タイムは100°C、2mmガラス板上で測定した。

上記と同じ配合処方ではDBUの使用量を増加するとHDTとパーコール硬度はさらに向上する傾向がある。

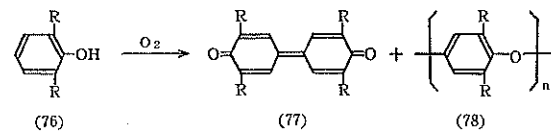
表9 DBUの使用量とHDTなどの変化

(NMA/エポキシ系)

DBU使用量 (phr)	HDT (°C)	パーコール硬度	ストローク・キュア・ゲル・タイム
0.5	162	36	9(分) 40(秒)
1	168	38	6 25
2	172	38	5 10

ストローク・キュア・ゲル・タイムは150°Cで測定した。

iv. ポリフェニレンオキサイド(PPO)触媒 2,6-ジ置換フェノール(76)を銅・3級アミン系触媒の存在下で分子状酸素で酸化縮合すると、ジフェノキノン(77)の副生下に耐熱性樹脂として有用なポリフェニレンオキサイド(78)が生成する。



この触媒系としては塩化第一銅-ピリジン系が用いられてきたが、ピリジンの銅に対するモル比が上記2種の生成物の割合に大きい影響を与え、モル比10でPPO:ジフェノキノンの生成が70:10になり、またPPO自身の重合度も影響をうけ、モル比100でやっと0.5 dl/g [7] に達する。したがって、反応仕込量ではピリジンの方がモノマー (76) より多くなり、ポリマー (78) からの触媒が完全に除去できず問題であった。

ピリジンをDBUに代えるとCuCl:DBUのモル比は1:2から1:3で充分であり、全触媒使用量もモノマーに対して1~4%、反応温度は室温、モノマーに対するポリマーの収率は86~96%に向上する⁴²⁾。

v. その他の高分子触媒 DBUが有効なユニット・プロセスの単独または組合せを利用したり、DBUの公知の重合触媒の組合せからも、今後ともその応用用途は開拓されるであろう。脱ハロゲン化水素反応や酸脱離反応により生成する不飽和結合はそのまま重合反応に活用されるし、また他の架橋剤による高分子化の可能性もある。DBUは立体障害基が隣接している場合にも比較的効果がある場合が多く、従来重合や高分子加工上問題がある反応にも予想外の結果がでることもある。第二の例としてはイソシアネートとエポキシ化合物の反応によるポリオキサゾリドンポリマーの合成などが考えられる。

今後の高分子の一つの方向として耐熱性と難燃性が目標であり、この方向にもDBUは活用の余地はかかなりあると思われる。

VI. ま と め

DBUは非常に新しい化合物であり、その応用は無限の可能性を秘めている。特にDBUがその真価を発揮するのは次のような反応であろう。

1. 生化学活性化合物の合成で低温・短時間の反応が好ましく、たとえばラセミ化、不活性化などを避けたいペプチッド、抗生物質、ホルモン、香料、天然化合物の合成。

2. 化学的に活性な化合物の合成で、重合や副反応をおこしがちで、目的物の収率が低い反応、例えば高活性官能基や不飽和結合含有化合物の合成。

3. 今までである塩基を使用しているが、臭気、使用量反応条件、加工工程や目的物の収率で問題のある反応。

(昭和50年7月25日受理)

文 献

- 1) サンアポット, 日特公 昭 45-41226 など
- 2) " , " 昭 46-10188 など
- 3) " , " 昭 46-37503 など

- 4) " , " 昭 47-1115 など
- 5) Syntex Corp., *USP* 3,652,564 (Mar. 28, 1972)
- 6) R. Richter, *Chem. Ber.* **101** 3002 (1968)
- 7) R. Richter et al., *Chem. Ber.* **102** 931 (1969)
- 8) 山川浩司, 有合化 **29** 429 (1971)
- 9) H. Oediger, Fr. Möller, *Angew. Chem.* **79** Nr. 1, 53, (1967); *Angew. Chem. Internat. Edit.* **6** 76 (1967)
- 10) IBM, 日特開 昭 46-489; *C.A.* **75** 152339 (1971)
- 11) D.R. Rao, L.M. Lerner, *Carbohydr. Res.* **19** 133 (1971)
- 12) F. Mathey, R. Mankowski-Favelier, *Bull. Soc. Chim. France* **1970** 4433
- 13) F. Lautenschläger, *J. Org. Chem.* **34** 4002 (1969)
- 14) E. Vogel, R. Feldmann, H. Duwel, *Tetrahedron Lett.* **1970** 1941
- 15) E. Vogel, R. Schubart, W.A. Böll, *Angew. Chem.* **76** 535 (1964); *Angew. Chem. Internat. Edit.* **3** 510 (1964)
- 16) E. Green et al., *Chem. Eng. News* **48** No. 41, 34 (1970)
- 17) W. Schroth, B. Werner, *Angew. Chem.* **79** 684 (1967); *Angew. Chem. Internat. Edit.* **6** 697 (1967)
- 18) F. Bohlmann, G. Haffer, *Chem. Ber.* **101** 2738 (1968)
- 19) C.W. Spangler, R. Eichen, K. Silver, B. Butzlaff., *J. Org. Chem.* **36** 1695 (1971)
- 20) E.M. Fransen-Zeilstra, G.E. Hall, J.P. Ward, *Rec. Trav. Chim.* **91** 146 (1972)
- 21) B.D. Mookherjee, R.P. Patel, W.O. Ledig, *J. Org. Chem.* **36** 4124 (1971)
- 22) J.Y. Corey, M. Durber, B. Bichlmeir, *J. Organomet. Chem.* **26** 167 (1971)
- 23) S.J. Rhoads, J.M. Watson, *J. Amer. Chem. Soc.* **93** 5813 (1971)
- 24) A.J. Ashe, *J. Amer. Chem. Soc.* **93** 6690 (1971)
- 25) P. de Koe, F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.* **79** 533 (1967); *Angew. Chem. Internat. Edit.* **6** 567 (1967)
- 26) L. Birkhofer, H. Haddad, *Chem. Ber.* **102** 432 (1969)
- 27) G.A. Serebrennikova, I.B. Vtorov, N.A. Preobrazhenskii, *Zh. Org. Khim.* **5** 676 (1969); *Engl. Edit.* p. 663
- 28) B.A. Otter, A. Traube, J.J. Fox, *J. Org. Chem.* **36** 1251 (1971)
- 29) W.H. Okamura, F. Sondheimer, *J. Amer. Chem. Soc.* **89** 5991 (1967)
- 30) S. Hanessian, N.R. Plessas, *Chem. Commun.* **1968** 706
- 31) K. Eiter, K. Hebenbrock, H. Kabbe, *Ann. Chem.* **765** 55 (1972)

- 32) 有機合成薬品工業, 日特開 昭 49-110657; 第 17 回天然有機化合物討論会講演予稿集 p. 360 (1973); *Organic Preparation and Procedures Internat. Edit.* 5 (2), 81 (1973)
- 33) 山川浩司ら, 化学と薬学の教室, 第 31 号, 21 (1971); E.J. Corey, N.H. Anderson et al., *J. Amer. Chem. Soc.* 90 3245 (1968)
- 34) 田辺製薬, *J. Org. Chem.* 39 1980 (1974)
- 35) 井本英二ら, *Chemistry Letters* 1974 427
- 36) Bayer, *G.P.* 1941,106 (1971)
- 37) E.J. Corey, K. Achiva, *J. Amer. Chem. Soc.* 91 1429 (1969)
- 38) J.R. Jackson, R.J. Stoodley, *Chem. Commun.* 1971 647
- 39) J.R. Jackson, R.J. Stoodley, *J.C.S. Perkin I.* 1972 895
- 40) A. Vlietinck, E. Roets, P. Claes, H. Vanderrhaeghe, *Tetrahedron Lett.* 1972
- 41) UCC, 日特公 昭 47-13021; *C.A.* 72 78472 (1970)
- 42) W. Rundel, H. Köhler, *Chem. Ber.* 105 1087 (1972)
- 43) H. Oediger et al., *Chem. Ber.* 99 2012 (1966)
- 44) 中谷, 橋本, *日ゴム協誌* 45 452 (1972)
- 45) Bayer, 日特公 昭 46-23617; *C.A.* 70 29 589 (1969)
- 46) G. Shkapenko, G.T. Gmitter, E.E. Gruber, *Ind Eng. Chem.* 52 No. 7, 605 (1960)
- 47) I.G. Kogon, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 4911 (1956)

「求人」欄について

本協会では本年 1 月号 (Vol. 33 No. 1) から「求人」紹介欄を設けています。本欄に掲載ご希望の方は下記要領によりお申し込み下さい。

1. 求人欄掲載の申し込み

所定の申込用紙に必要事項を記入の上, 掲載料を添えてお申込み下さい。

申込用紙請求と原稿送り先は本協会事務局宛

〔〒106 東京都港区麻布台 2-2-12 三貴ビル内 有機合成化学協会〕です。

2. 掲載料 (1 回当り)

行数 (8 字組, 1 行 25 字)	大学・官公庁	会 員	会 員 外
5 行	無 料	4,000 円	8,000 円
10 "	"	7,000 "	14,000 "
15 "	"	10,000 "	22,000 "

◎ただし維持会員は年 3 回まで無料とします。

3. 原稿の書き方

求人側の必要事項として資本金, 会社概要, 専攻, 経験の要・不要, 年齢, 給与, 職種, 募集人員, 公募締切, 照会先など求職者が知りたい事項を明記して下さい。

4. 応募

求職者で応募希望の方は本欄の求人に対しての求人先の給与, 職務内容等勤務状況を詳細にお知りになりたい方は直接求人側にご連絡して下さい。

◎本会は本欄を利用された結果に対する一切の責任を負いません。

5. その他

- ・原稿は毎月 25 日で締切り翌々月号へ掲載する。
- ・1 件, 1 回の掲載を原則とする。引き続き掲載希望の場合は無料扱いのものに限り申込書にその回数, 希望月号を示して下さい。
- ・有料の場合はその都度料金を添え (現金書留) でお申し込み下さい。

