

ノート

ケトン樹脂の合成と赤外吸収スペクトル

早野 弘道*, 藤田 桂一**

1 緒言

ケトン化合物とアルデヒドをアルカリ触媒存在下で加熱反応させると熱硬化性のケトン樹脂が得られる。たとえば、アセトン樹脂の合成に際し、アセトンとホルムアルデヒドを弱アルカリ触媒で縮合させると水溶性の初期縮合物が生成し、強アルカリ触媒で縮合させると三次元化した水不溶性の樹脂が生成することはよく知られている。これらについては、G. T. Morgan 以来、本邦でも小枝¹⁾、鶴田²⁾、後藤³⁾、等により組成、構造、縮合モル比、收量などについての検討が報告されている。一方、アセトン樹脂以外のケトン樹脂については、阿保⁴⁾⁻⁷⁾がその生成条件、平均構造の推定など詳しく報告している。このように有機化学的な研究は、いくつか報告されているがケトン樹脂に関して詳しく解説した成書は、ほとんどないようである。従ってケトン樹脂の場合、他の高分子化合物と異なり標準となる IR スペクトルの数も少ない。このようなことから、輸入される未知化合物がケトン樹脂であるかその初期縮合物であるか判別する場合、各種ケトン化合物とホルムアルデヒドとの縮合物についてあらかじめ IR スペクトルを測定し、所有しておけばこれらの分析に有効と思われる。そこで著者らは、各種ケトン化合物とホルムアルデヒドの一定縮合モル比のものについて弱アルカリ、強アルカリ触媒の存在下で実験的に合成することを試み、その IR スペクトルおよび一部のものについては NMR スペクトルを測定し、比較検討を行った。

2 実験

2・1 試薬

合成に用いた各種ケトン化合物およびホルムアルデヒドは、Table 1 に示す市販試薬をそのまま用いた。

Table 1 List of compounds used for synthesis

Compound	Class	Maker
[Aliphatic Ketone]		
Acetone	Special	Wako Junyaku K.K.
Methyl Ethyl Ketone (MEK)	"	"
[Cyclic Ketone]		
Cyclopentanone	"	"
Cyclohexanone	"	"
2-Methyl Cyclohexanone	"	"
[Aromatic Ketone]		
Acetophenone	"	"
[Aldehyde]		
35% Formaldehyde	"	"

2・2 初期縮合物の合成

Fig.1 に示すような装置を用いて合成を行った。

三角フラスコにケトン化合物(0.1M)とホルムアルデヒド(0.2M)の縮合モル比が1:2になるように採取し、次に2%水酸化ナトリウム溶液を徐々に加え、よく攪拌しながら液性が弱アルカリ(pH9)になるよう注意する。アリン冷却器をつけ60℃に設定したウォーターバスに入れスタラーで攪拌しながら反応させる。反応中、時々、液性を調べpHが9以下になったら水酸化ナトリウム溶液を添加してpH9付近を保つように調節する。約2時間反応を行ってホルムアルデヒ

* 大蔵省関税中央分析所 271 千葉県松戸市岩瀬531

** 長崎税關輸入部 850 長崎市出島町1番36号

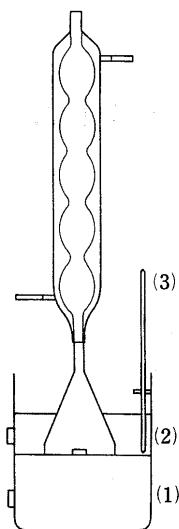


Fig.1 Apparatus

- (1)Magnetic stirrer, (2)Water bath,
(3)Thermometer

ド臭がなくなったら反応を停止する。得られた初期縮合物を含む液に芒硝を加え吸引ろ過し、減圧濃縮後、さらに 60°で減圧乾燥を行うと初期縮合物が得られる。

2・3 樹脂の合成

2・3 で合成した初期縮合物に 30% 水酸化ナトリウム(ケトン 1M に対し 20cc 程度)を加え、80°のウォーターバスに設置し 1 時間攪拌したのち反応を停止する。生成した樹脂は、水、メタノールでろ過洗浄し、80°で減圧乾燥する。

2・4 測定装置および測定条件

日立回折格子赤外分光器 EPI G2 型

日立回折格子赤外分光器 215 型

日立高分解能核磁気共鳴装置 R-20 型(内部標準に DDS、溶媒に重水を用いて測定した。)

3 結果と考察

3・1 初期縮合物の合成

初期縮合物の合成については、野津^⑧、阿保^{⑨~⑩}の 30% 水酸化ナトリウムを用いての報告がある。著者らも同様な方法を試みた。しかし、ケトン化合物の縮合モ

ル数が 0.1M または 0.05M と小さい場合は、pH 調整や発熱による温度の制御などがむつかしいので 2% 水酸化ナトリウムを用いることとした。このような温和な条件下に於いては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロペントノン、シクロヘキサンの初期縮合物は、透明な水可溶性の粘稠液として得られた。しかし、2-メチルシクロヘキサン、アセトフェノンの初期縮合物は、ケトン化合物の疎水基の影響により水不溶性であった。初期縮合物の減圧濃縮、減圧乾燥は重合が進まないよう 60° 以下に保つようにした。

3・2 樹脂の合成

ケトン・ホルムアルデヒド樹脂の生成反応は、非常に複雑で樹脂化反応に重要なアルドール縮合反応のほかにカニツアロ反応、脱アルドール反応などの副反応を伴うと言われている。そこで、反応系の昇温が激しく起らないように希薄水酸化ナトリウム溶液を用いて予備縮合を行い、ついで樹脂化反応を行うようにした。2-メチルシクロヘキサン樹脂は粘稠な液状として得られたが、その他の樹脂は淡黄色または白色の比較的脆い固体状の樹脂であった。

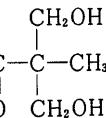
3・3 初期縮合物の IR スペクトルと NMR スペクトル

アセトン(Fig.2)およびメチルエチルケトン(Fig.3)の初期縮合物の IR スペクトルでは 3350cm^{-1} に OH、 1700cm^{-1} に C=O、 1040cm^{-1} にメチロール基の CO と OH などの特徴吸収がみられケトアルコールの存在を示している。しかも、両者のスペクトルパターンは非常によく似ている。そこで、NMR スペクトルを測定し比較してみた。アセトン初期縮合物の NMR ベクトル(Fig.4)では、 2.3ppm に $\text{CH}_3 - \underset{\text{O}}{\overset{\parallel}{\text{C}}} - \text{プロトン}$
(a)、 $3.65 \sim 3.80\text{ppm}$ に $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ プロトン(b)による吸収が認められ、(b)の積分強度は(a)の約 3 倍である。後藤、片桐^⑪によればアセトンとホルムアルデヒドを 1:2 の縮合モル比で反応させるとジメチロールアセトン約 82% のほかに $-\text{ピロンメチロール誘導体}$ 、モノ、トリメチロールアセトンなどが確認されている。従って著者らの合成条件では、ジメチロールアセトンのほかに $-\text{ピロンメチロール誘導体}$ もかなり生成しているため(b)の積分強度が(a)に

ノート ケトン樹脂の合成と赤外吸収スペクトル

比べて大きいものと考えられる。メチルエチルケトン初期縮合物 (Fig.5)では、 1.15ppm に $\text{CH}_3 -$, 2.3ppm に $\text{CH}_3 - \overset{\parallel}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} -$, 3.75ppm に $- \text{CH}_2\text{OH}$ によるプロトン吸収

がみられ、各々の積分強度比はおよそ $3 : 3 : 4$ であることから主要構造は $3,3 - \text{ジオキシメチル} \cdot \text{エチルメチルケトン} - 2$



と推定される。

このようにアセトン、メチルエチルケトンの各々の初期縮合物は、IRスペクトルの吸収パターンがよく似ているが、NMRスペクトルを測定することによって両者の構造上の相違がわかり判別に有効である。次にシクロペンタノン、シクロヘキサン、2-メチルシクロヘキサンの脂環式ケトンについて検討した。シクロペンタノン初期縮合物のIRスペクトル (Fig.6) では、シクロペンタノンが五員環のため $\text{C}=\text{O}$ の吸収は、脂肪族のケトンに比べ 1720cm^{-1} と高波数位置に存

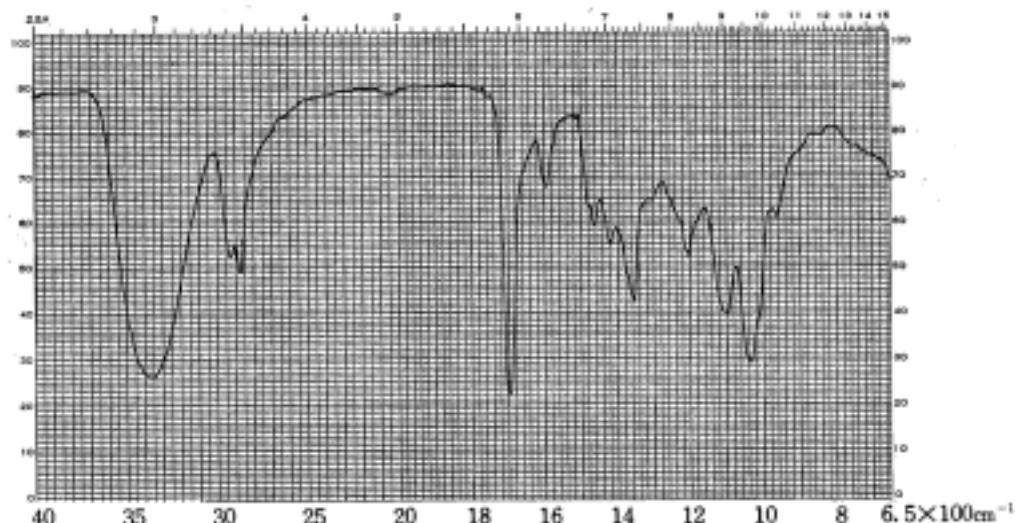


Fig.2 Acetone primary condensation product

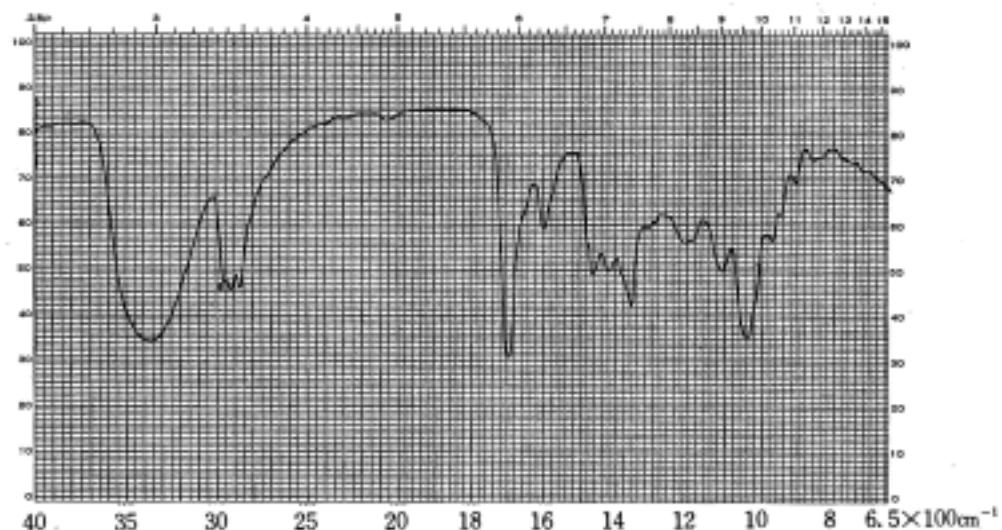


Fig.3 MEK primary condensation product

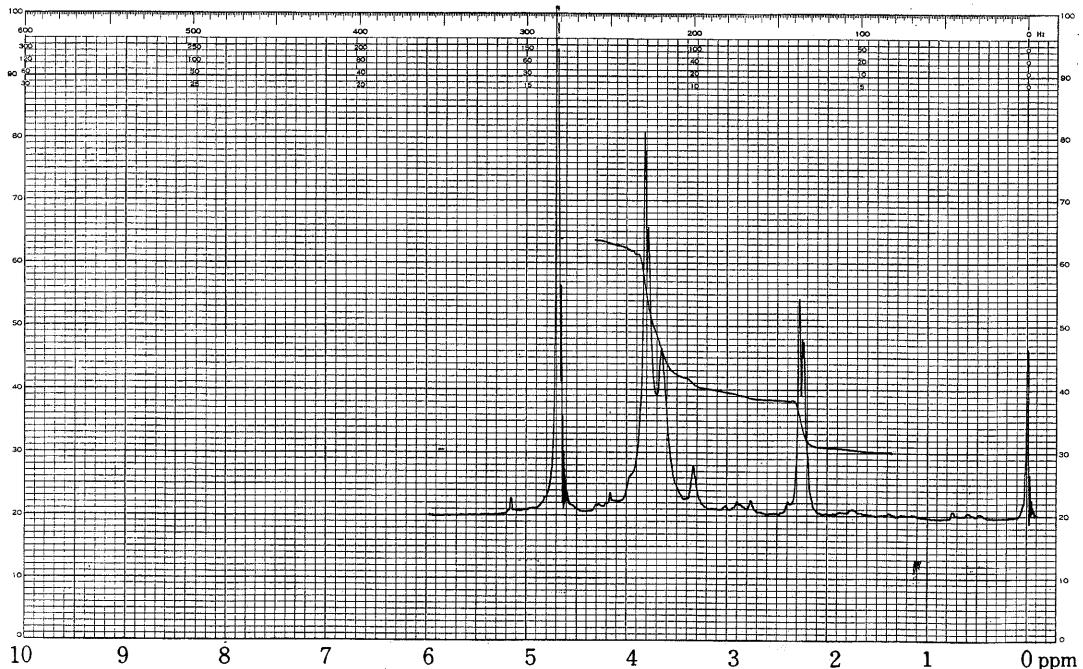


Fig.4 Acetone primary condensation product

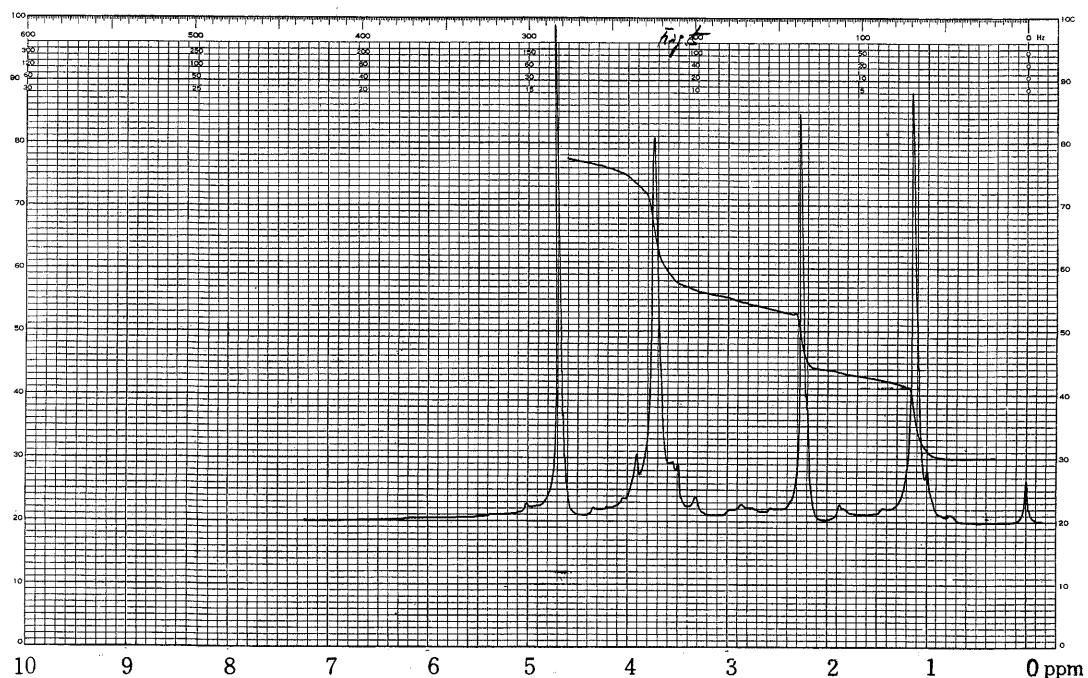


Fig.5 MEK primary condensation product

ノート ケトン樹脂の合成と赤外吸収スペクトル

在する。 1120cm^{-1} のメチレンエーテル基によると思われる吸収は、わずかに認められ、 1050cm^{-1} のメチロール基による吸収が強く認められる。一方、シクロヘキサン初期縮合物 (Fig.7) では、シクロヘキサンが六員環のため $\text{C}=\text{O}$ の吸収は、脂肪族ケトンと同じよ

うに 1700cm^{-1} に存在する。 1460cm^{-1} の環メチレンに相当する吸収は、シクロペンタノンのそれに比べて強く認められる。2-メチルシクロヘキサン初期縮合物のスペクトル (Fig.8) は、Fig.7 のスペクトルによく類似している。シクロペンタノン初期縮合物の NMR ス

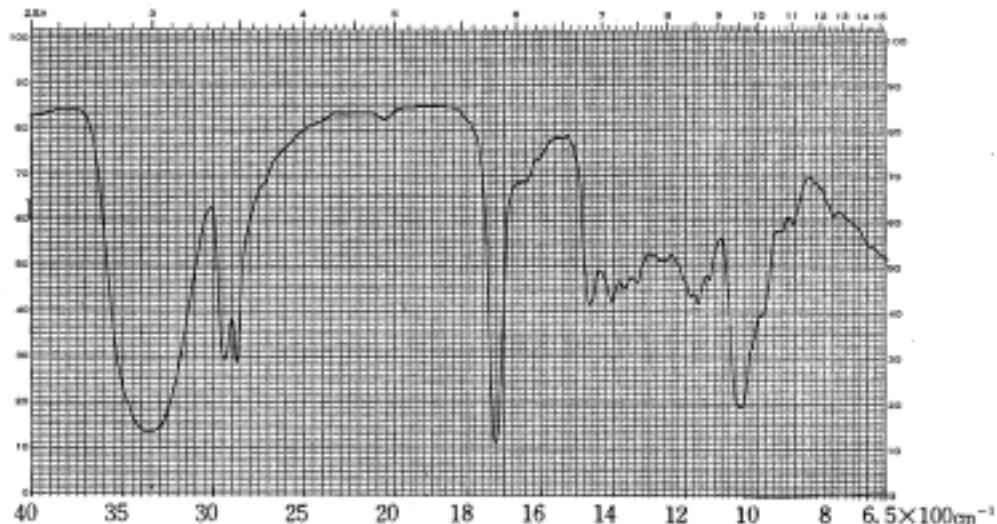


Fig.6 Cyclopentanone primary condensation product

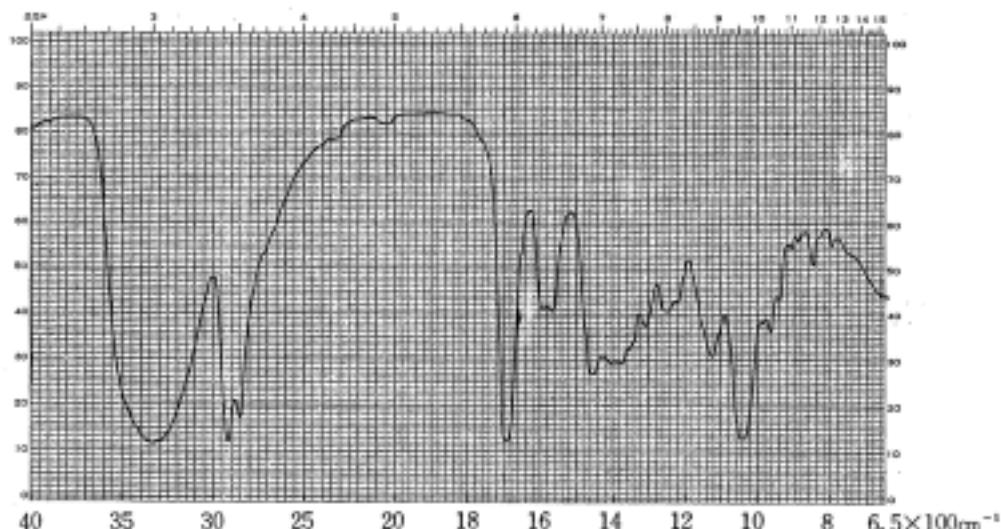


Fig.7 Cyclohexanone primary condensation product

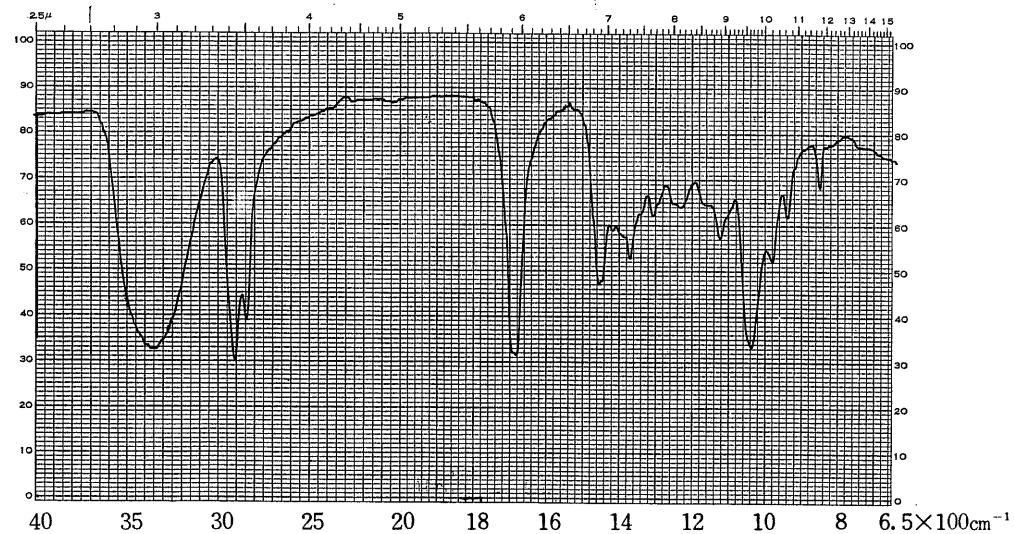


Fig.8 2-Methyl cyclohexanone condensation product

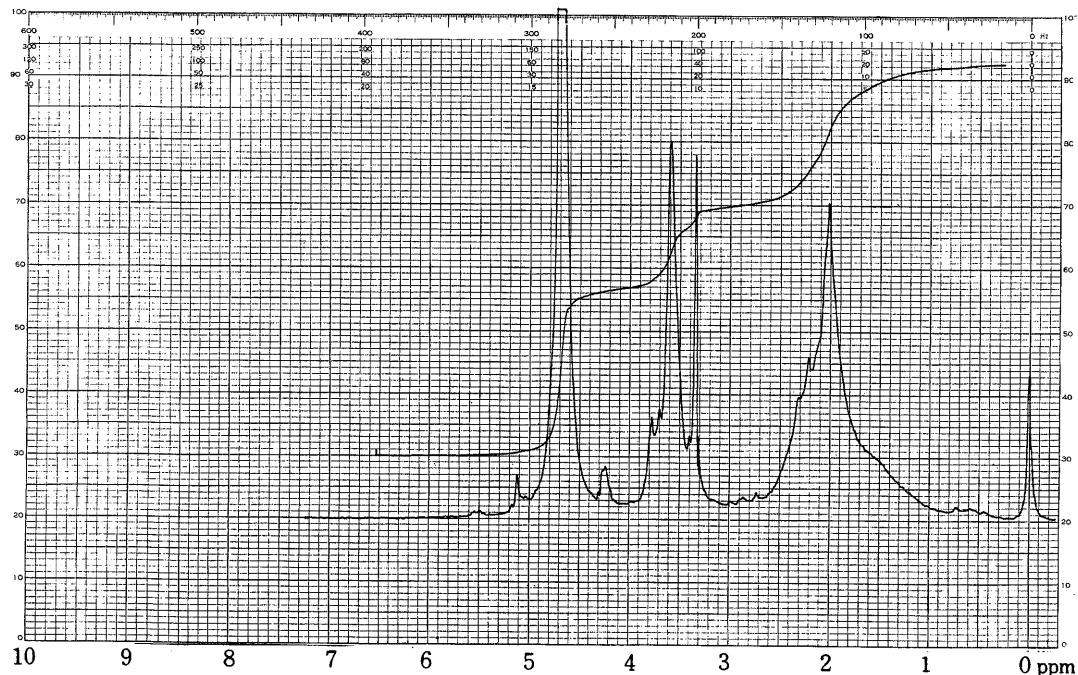


Fig.9 Cyclopentanone condensation product

ノート ケトン樹脂の合成と赤外吸収スペクトル

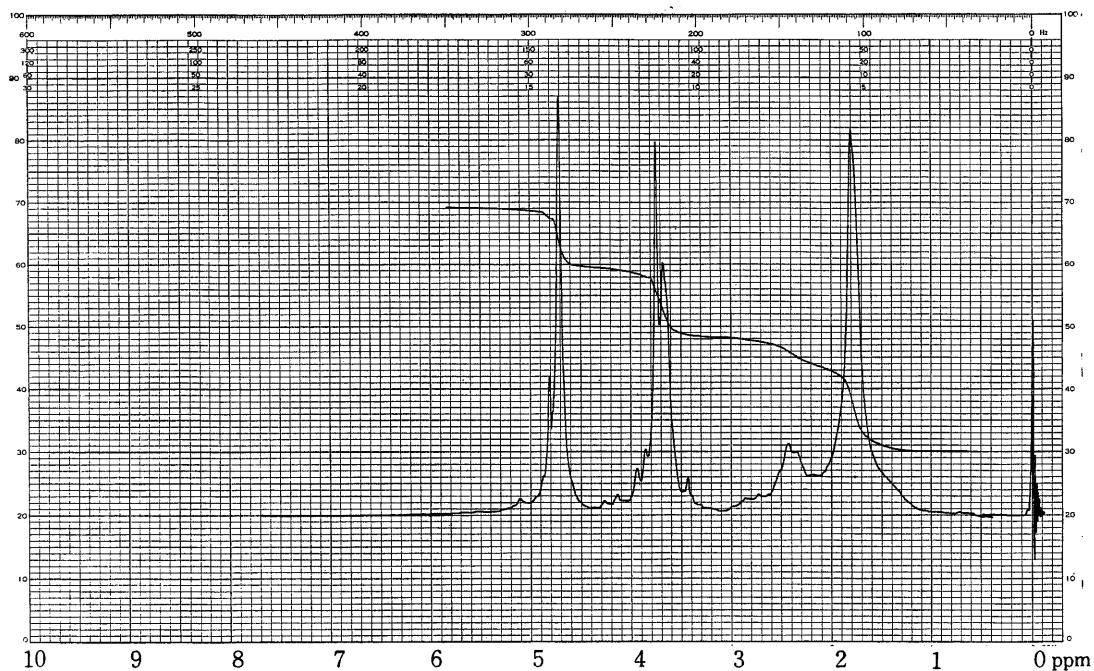


Fig.10 Cyclohexanone primary condensation product

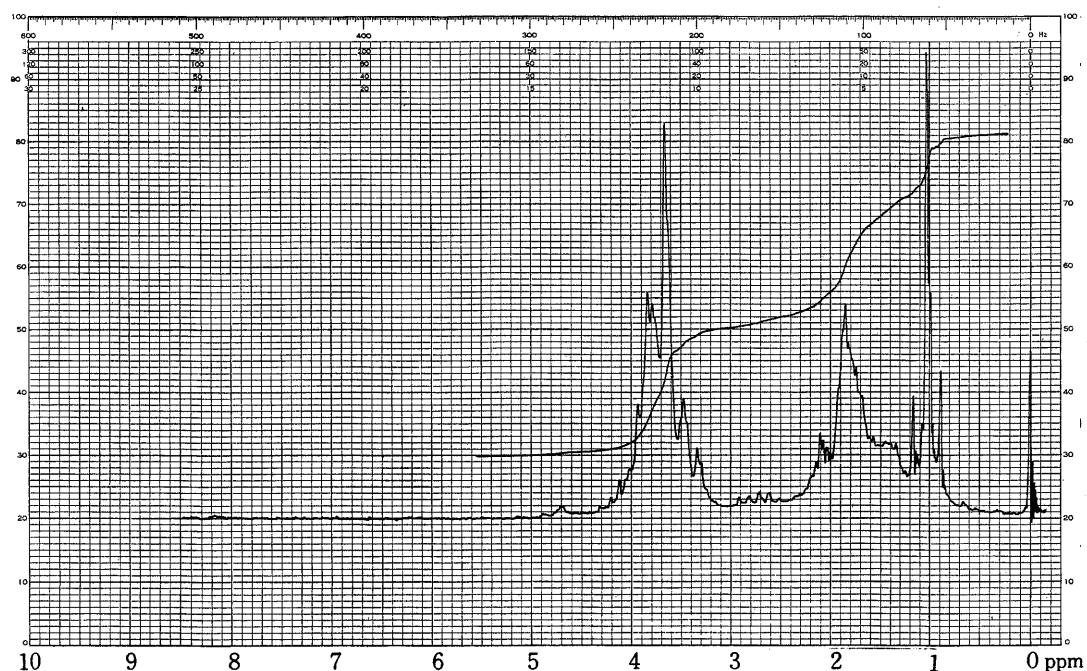


Fig.11 2-Methyl cyclohexanone condensation product

ペクトル (Fig.9)では、2.0ppm に環メチレンプロトン、3.6ppm に -OCH₂- プロトンの吸収がみられ、積分強度比がおよそ 2:1 である。このことからシクロペンタノン初期縮合物は、シクロペンタノン環にメチロール基が 1 ケまたは 2 ケ結合したものの混合物が主体と推定される。シクロヘキサン初期縮合物 (Fig.10) では、1.8ppm に環メチレンプロトンがシクロペンタノンよりも高磁場に存在する。2.45ppm に $\text{--CH}_2\overset{\parallel}{\text{C}}\text{--}$ プロ

トン、3.7ppm 付近に比較的強度の近い -CH₂O- プロトンによる 2 本の吸収が認められる。積分強度比を考慮して構造を推定するとシクロヘキサン環にメチロール基が 2 ケ結合したものが主体をなしているものと思われる。なお、シクロヘキサン環について 2 ケのメチロール基は、シクロヘキサン環が六員環のためアクシヤル・エカトリアルの立体配座およびカルボニル基の反磁性異方性の影響によりそれぞれ異なるケミカルシフトを示し、3.7ppm 付近に 2 本のシグナルが現われたものと思われる。

2 - メチルシクロヘキサン初期縮合物 (Fig.11) では、1.05ppm にメチルプロトン、1.85ppm に環メチレンプロトン、3.65ppm 付近に -CH₂O- プロトンにも

とづくと思われる吸収がみられ、1.05ppm と 3.65ppm が多数のピークに分裂しているのは、シクロヘキサン同様立体構造的な相違のほかに複雑な混合物になっているためと推定される。アセトフェノン初期縮合物の IR スペクトル (Fig.12) では、アセトフェノンが芳香環を有しているため C=O が 1680cm⁻¹ と低波数に存在し、750, 700cm⁻¹ にモノ置換による吸収などが特徴的に現われる。1100cm⁻¹ (エーテル結合の CO) の吸収強度が 1040cm⁻¹ (メチロール基の CO, OH) の強度に近づくのは、メチレンエーテル結合によりかなり縮合が進んで分子量が大きくなつたためと考えられる。このことは、固体アセトフェノン樹脂の IR スペクトル (Fig.18 参照) に於て 1100cm⁻¹ のエーテル結合の吸収が、メチロール基の吸収より大きくなっていることからからも伺える。

3・4 樹脂の IR スペクトル

アセトン樹脂の IR スペクトル (Fig.13) では、1700cm⁻¹ に C=O, 1100cm⁻¹ にメチレンエーテル結合による強い吸収が認められる。初期縮合物では、メチロール基にもとづく 1040cm⁻¹ の吸収が非常に強いのに比べ、樹脂になるとメチレンエーテル結合が強くなつ

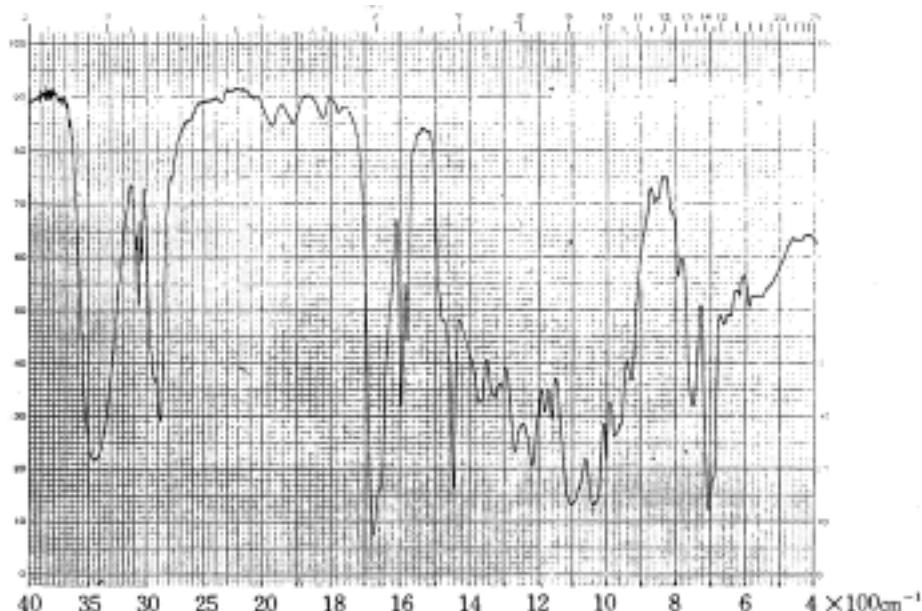


Fig.12 Acetophenone condensation product

ノート ケトン樹脂の合成と赤外吸収スペクトル

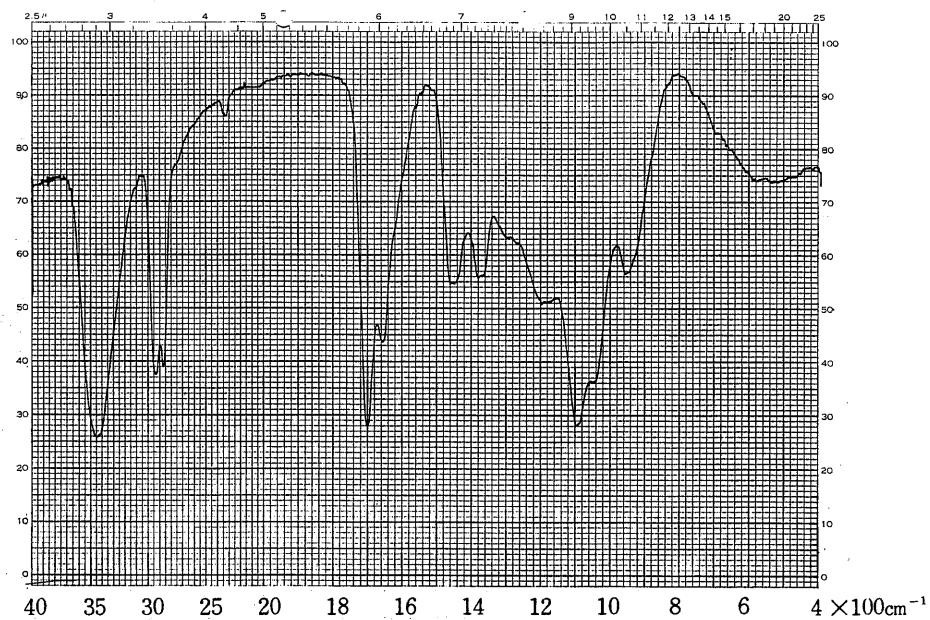


Fig.13 Acetone resin



Fig.14 MEK resin

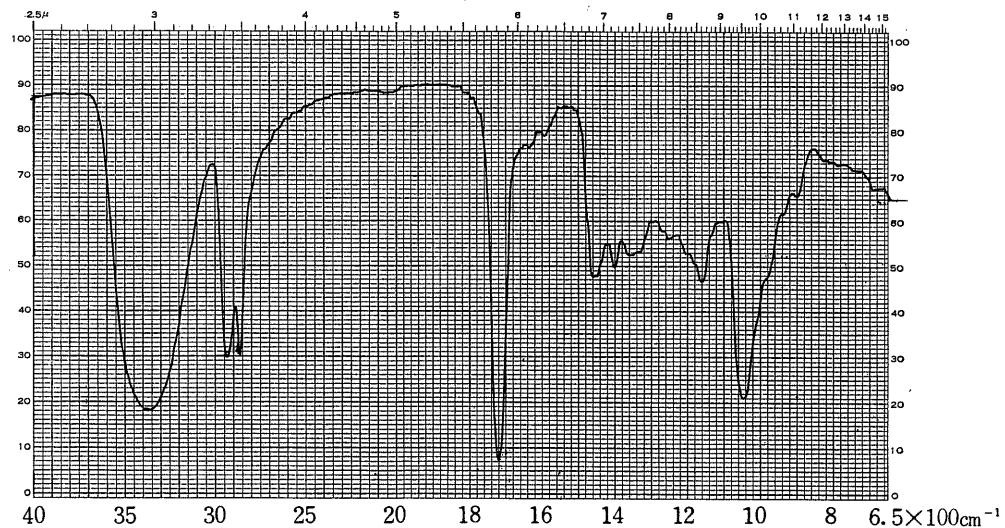


Fig.15 Cyclopentanone resin

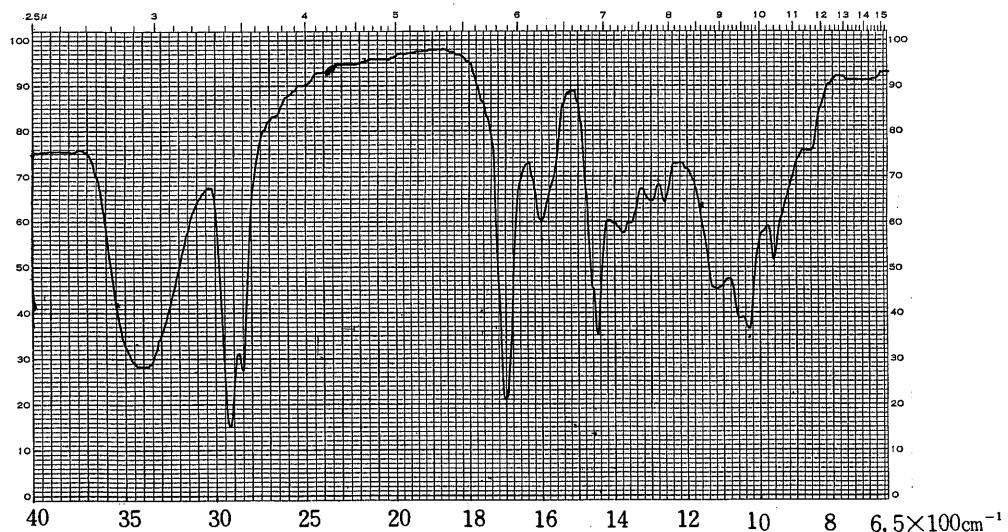


Fig.16 Cyclohexanone resin

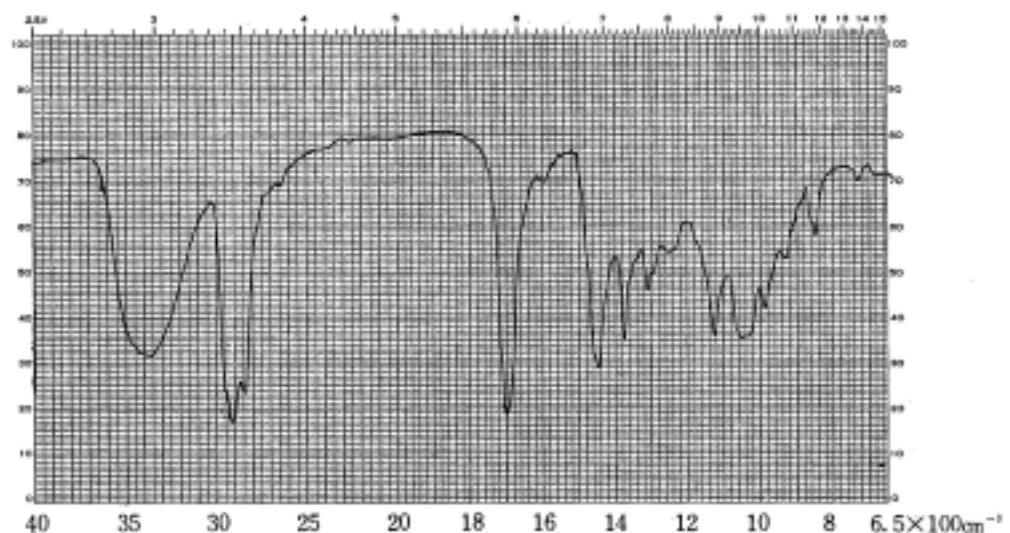


Fig.17 2-Methyl cyclohexanone resin

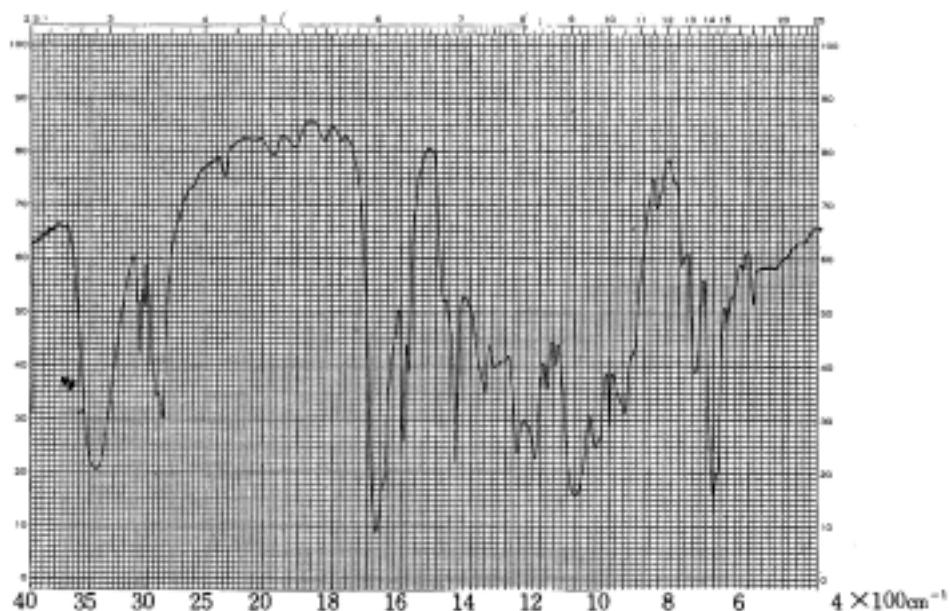


Fig.18 Acetophenone resin

てくるのが特徴的である。1660cm⁻¹の吸収は共役不飽和カルボニルによる吸収と考えられる。

メチルエチルケトン樹脂のIRスペクトル(Fig.14)はアセトン樹脂のそれと非常によく類似しており、両者は初期縮合物同様判別しにくい。

シクロペントナノン樹脂のIRスペクトル(Fig.15)では初期縮合物と同様に1050cm⁻¹のメチロール基による吸収は認められるが、1100cm⁻¹付近のメチレンエーテルによる吸収はほとんど存在しない。また、1450cm⁻¹のメチレンによる吸収が初期縮合物に比べて強くなっていることは、著者らの合成条件ではメチレン結合連鎖により樹脂化反応が進んだものと思われる。このほか、初期縮合物同様C=Oによる吸収は1720cm⁻¹に存在し、1640cm⁻¹に共役不飽和カルボニルによると思われる吸収も認められる。

シクロヘキサン樹脂のIRスペクトル(Fig.16)では、初期縮合物における特徴吸収のほか他の樹脂でみられたのと同様に樹脂化に伴い1100cm⁻¹のメチレンエーテルによる吸収が1040cm⁻¹のメチロール基の吸収に比べ強くなっているのが認められる。

2-メチルシクロヘキサン樹脂のIRスペクトル(Fig.17)でも1120cm⁻¹のメチレンエーテルによる吸収が強くなり、1040cm⁻¹のメチロール基の吸収とほぼ同じ強度を示している。また、1380cm⁻¹のメチル基による吸

収は、シクロヘキサン樹脂に比べかなり強いのが特徴である。

アセトフェノン樹脂のIRスペクトル(Fig.18)は、初期縮合物で述べた特徴吸収のほか1100cm⁻¹のメチレンエーテル吸収が非常に強くなり、それに伴って1040cm⁻¹のメチロール基による吸収が弱くなってくる。

4 総括

各種ケトン化合物とホルムアルデヒドとの縮合物を実験室的に合成することを試み、それぞれのIRスペクトル、初期縮合物についてはNMRスペクトルを測定し検討した。その結果、IRスペクトル、NMRスペクトルの吸収パターンの相違、特徴吸収を利用すれば輸入未知化合物がケトン・ホルムアルデヒドの初期縮合物であるか、それらの樹脂か、更に原料に用いたケトンの種類などを確認することができるものと思われる。本報では、できるだけ多くのケトン・ホルムアルデヒド縮合物を合成し、その参考となるようなスペクトルを測定することを目的としたので縮合モル比、反応温度などの合成条件を詳しく検討しなかった。今後、さらにこれらの条件をいろいろ変えて、組成、構造など詳細に検討すればさらに重要な知見が得られるものと思われる。

文献

- 1) 小枝幾久雄：日化，72，979(1951)
- 2) 鶴田四郎、小林清三郎、飯島貞善：工化，55，722(1953)
- 3) 後藤良造、片桐孝夫：木材研究，17，1(1957)
- 4) 阿保雅宏：工化，71，1266(1968)
- 5) 阿保雅宏：工化，72，1366(1969)
- 6) 阿保雅宏：工化，72，1372(1969)
- 7) 阿保雅宏：工化，72，1376(1969)
- 8) 野津竜三郎、後藤良造、香西保明：木材研究，4，50(1950)

Synthesis of Ketone Resins and Their IR spectra

Hiromichi HAYANO* and Keiichi FUJITA**

* Central Customs Laboratory, Ministry of Finance, 531, Iwase Matsudo - shi, 271 Japan

** Nagasaki Customs Import Division, 1-36, Dezima - cho, Nagasaki - shi, 850 Japan

Received Oct. 3, 1977