# 高校化学 L01 第 174 講 縮合重合

**この講でできるようになること**

- 縮合重合が、小分子を伴いながら結合形成を繰り返して高分子をつくる反応であることを説明できる。
- 二官能性単量体の意味を理解し、単官能性分子との違いを説明できる。
- 二酸とジオール、二酸とジアミンからできる結合の種類と繰返し単位の関係を説明できる。

## 縮合重合とは

高分子化合物は、多数の小さな分子がつながってできた物質である。このとき、つながる前の小さな分子を**単量体**という。

単量体が次々と結合して長い鎖状の分子をつくる反応を**重合**という。重合には、結合するときに小分子を伴わない付加重合と、小分子が生成する縮合重合がある。

縮合重合では、単量体どうしが結合をつくるときに、水などの小分子が取り除かれる。このように、小分子を伴いながら新しい結合が繰り返し形成されることで、高分子ができる。

ただし、単量体を常温で混ぜるだけで高分子になるわけではない。実際の重合では、適切な条件のもとで結合形成が進行する。

## 単量体の反応できる場所と高分子化

縮合重合で重要なのは、単量体がいくつの反応する部分をもつかである。

1 つの分子中に反応する官能基が 1 個だけある分子を単官能性分子という。ここで扱う縮合反応では、相補的な官能基を 1 個ずつもつ単官能性分子どうしが 1 回結合すると、同じ反応で鎖を伸ばすための官能基が残らない。

一方、1 つの分子中に反応する官能基を 2 個もつ分子を**二官能性単量体**という。

二官能性とは、「2 種類の官能基をもつ」という意味ではない。同じ種類の官能基が 2 個あっても二官能性である。例えば、両端にカルボキシ基をもつ二酸は二官能性単量体である。

また、カルボキシ基の中にあるヒドロキシ基は、別のアルコール官能基として数えない。官能基の種類と数は、分子全体の構造を見て判断する必要がある。

二官能性単量体では、片方の官能基が結合しても、反対側に反応できる官能基が残る。そのため、別の単量体とさらに結合でき、長い鎖状構造へ成長できる。

## エステル結合をもつ高分子

二酸とジオールを組み合わせると、エステル結合を含む高分子ができる。

二酸とは、分子中に 2 個のカルボキシ基をもつ化合物である。

$$\mathrm{HOOC-R-COOH}$$

ジオールとは、分子中に 2 個のヒドロキシ基をもつ化合物である。

$$\mathrm{HO-S-OH}$$

これらが結合すると、カルボキシ基の一部とヒドロキシ基の一部から水が生じ、エステル結合が形成される。

©ミライコーチング

エステル結合の部分は次のように表される。

$$-\mathrm{C}(=\mathrm{O})-\mathrm{O}-$$

ここで、$R$ と $S$ は炭素骨格の部分を簡略化した記号である。水素原子や反応する官能基そのものを表しているわけではない。

できた高分子の繰返し単位は、末端を省いた形で次のように表せる。

$$-\mathrm{O}-\mathrm{S}-\mathrm{O}-\mathrm{C}(=\mathrm{O})-\mathrm{R}-\mathrm{C}(=\mathrm{O})-$$

全体の繰返し構造を示す場合は、繰返し数を表すために括弧外へ $n$ を置く。

## アミド結合をもつ高分子

二酸と第一級ジアミンを組み合わせると、アミド結合を含む高分子ができる。

第一級ジアミンは、分子中に 2 個のアミノ基をもつ化合物である。

$$\mathrm{H_2N}-\mathrm{S}-\mathrm{NH_2}$$

二酸のカルボキシ基とジアミンのアミノ基が反応すると、水が生じてアミド結合が形成される。

今回の第一級ジアミンからできる鎖内部のアミド結合部分は、次のように表される。

$$-\mathrm{C}(=\mathrm{O})-\mathrm{NH}-$$

アミド結合を含む繰返し単位は、末端を省いた形で次のように表せる。

$$-\mathrm{NH}-\mathrm{S}-\mathrm{NH}-\mathrm{C}(=\mathrm{O})-\mathrm{R}-\mathrm{C}(=\mathrm{O})-$$

アミド結合は一般にタンパク質などにも見られる結合であるが、アミド結合をもつすべての化合物が必ず同じ構造や性質をもつわけではない。

## 縮合重合と付加重合の比較

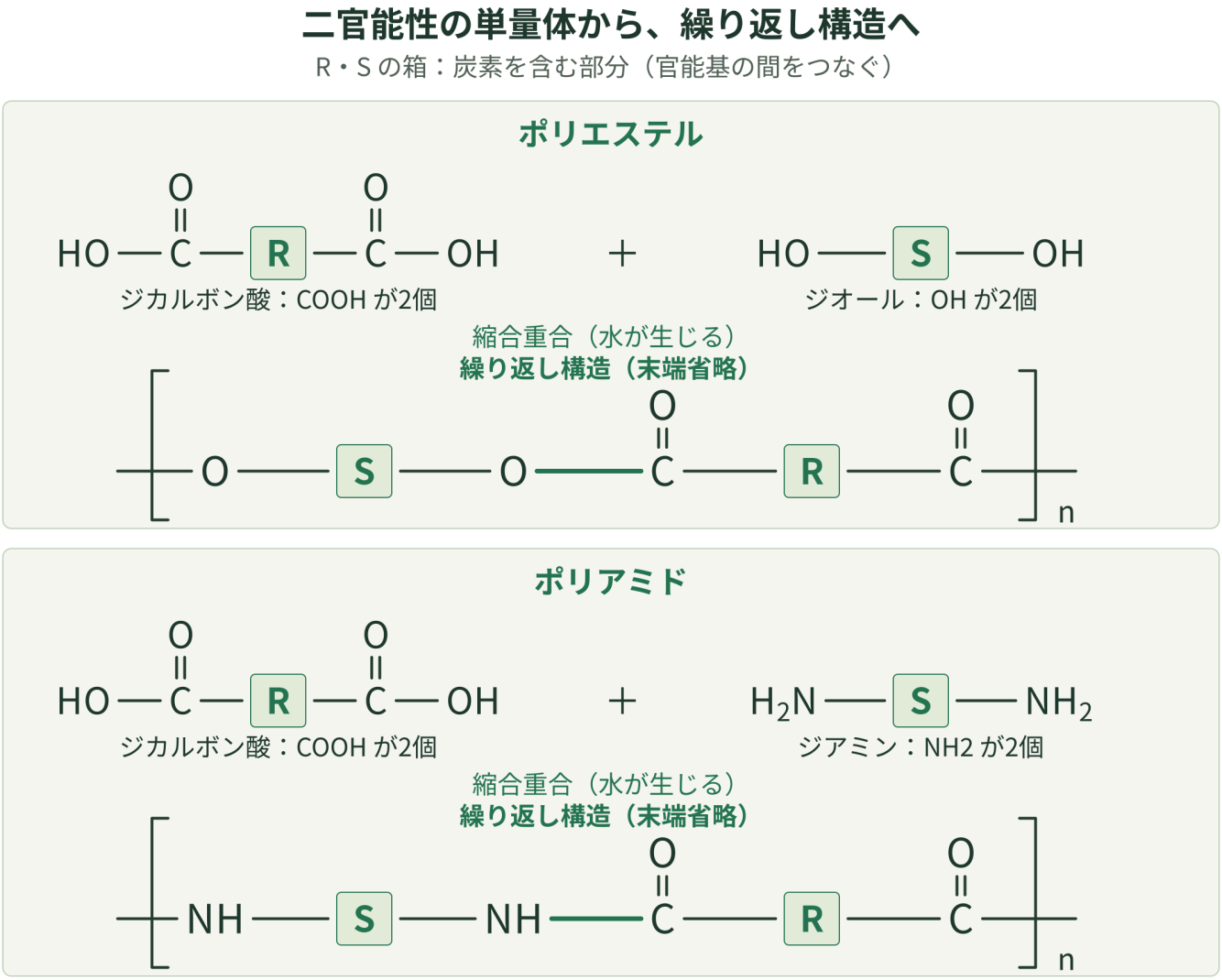
縮合重合と付加重合では、単量体がつながる点は共通しているが、結合形成の特徴が異なる。

| | 今回扱う縮合重合 | アルケンの付加重合 |
|---|---|---|
| 反応部分 | カルボキシ基とヒドロキシ基・アミノ基 | 炭素間二重結合 |
| 結合の変化 | エステル結合・アミド結合を形成 | 炭素間二重結合が単結合になり、単量体間に C–C 結合ができる |
| 小分子の脱離 | 水が生じる | 小分子は生じない |
| 代表例 | 二酸とジオール、二酸と第一級ジアミン | エチレンからできるポリエチレン |

O や N を含むという理由だけで縮合重合と判断することはできない。どの官能基が反応し、新しい結合が形成されるときに小分子が生じるかを確認することが重要である。

©ミライコーチング

# 二官能性単量体と繰返し単位の対応




両端の結合は隣の単位へ続く。n は繰り返し単位の数（鎖の末端は省略）

**図 1**　両側の官能基が結合し、エステル結合またはアミド結合を含む鎖になる

二官能性単量体は、片側の官能基が反応してももう片側の官能基が残るため、さらに結合をつくって長い高分子鎖へ成長できる。

縮合重合では、「どの単量体が使われたか」だけでなく、「どの官能基どうしが結合し、どの結合が繰返し単位に現れるか」を対応させることが重要である。

## 結合形成と水の生成

縮合重合では、単量体どうしが結合するときに小分子が生じる。代表的な小分子が水である。

二酸とジオールからエステル結合をつくる場合、カルボキシ基の一部とヒドロキシ基の一部が対応して水 1 分子が生じる。

総括的には、カルボキシ基側のOHとジオールのヒドロキシ基側のHが水 1 分子に対応する。ジオール側に残るOがカルボニル炭素と結合し、エステル結合となる。

$$-\mathrm{C}(=\mathrm{O})-\mathrm{OH}+\mathrm{HO}-\mathrm{S}- \rightarrow -\mathrm{C}(=\mathrm{O})-\mathrm{O}-\mathrm{S}-+\mathrm{H_2O}$$

同様に、二酸と第一級ジアミンからアミド結合をつくる場合も、カルボキシ基側のOHとアミノ基側のHが水の構成に対応する。残ったNがカルボニル炭素へ結合する。

$$-\mathrm{C}(=\mathrm{O})-\mathrm{OH}+\mathrm{H_2N}-\mathrm{S}-\rightarrow-\mathrm{C}(=\mathrm{O})-\mathrm{NH}-\mathrm{S}-+\mathrm{H_2O}$$

図では、適切な反応条件で起こる結合形成を、反応前後の総括的な対応として示している。

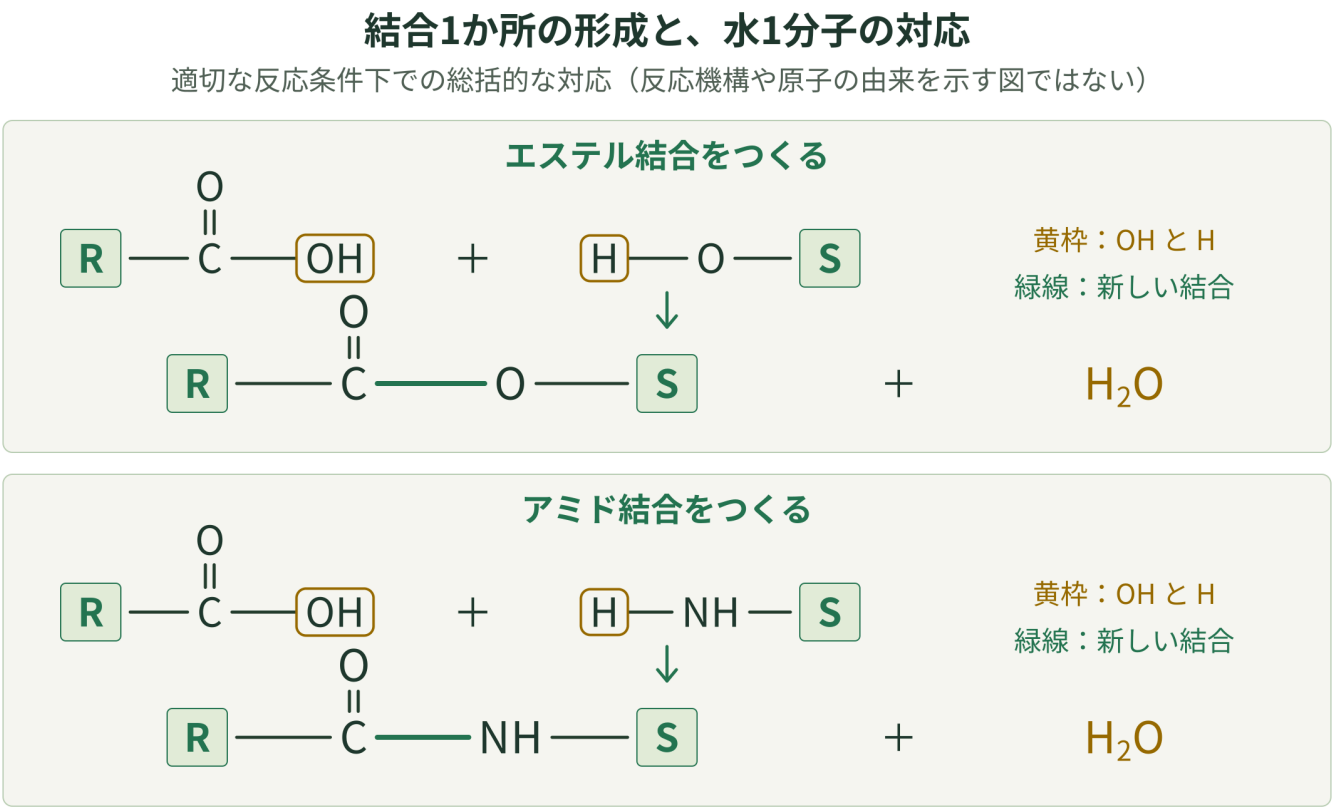



**図 2**　結合形成 1 回に伴う水 1 分子の総括的な原子対応

今回扱う高分子鎖の内部では、エステル結合部分は$-\mathrm{C}(=\mathrm{O})-\mathrm{O}-$、第一級ジアミン由来のアミド結合部分は$-\mathrm{C}(=\mathrm{O})-\mathrm{NH}-$となる。

内部の窒素原子は、炭素との結合を 2 本、水素との結合を 1 本もつためNHとなる。一方、アミノ基が未反応のまま残った末端は$\mathrm{NH_2}$となる。

## 有限の鎖で考える水の数

繰返し単位で示した高分子構造では、鎖全体の結合数や生成する水の数が省略されることがある。

有限の 1 本の鎖を考える場合は、実際につながった単量体の数と、新しくできた結合の数を数える必要がある。

例えば、二酸 2 分子とジオール 2 分子を用いて、枝分かれや環化をせずに 1 本の鎖をつくる場合を考える。

4 分子を 1 本につなぐには、隣り合う分子どうしを結ぶ新しい結合が 3 か所必要である。

単量体 4 分子 → 新しい結合 3 か所

この反応ではエステル結合の形成 1 回につき水 1 分子が生じるため、水 3 分子が生成する。

このように二酸とジオールを同数ずつ 1 本の鎖につなぐと、未反応のCOOHとOHが、それぞれ一方の末端に残る。

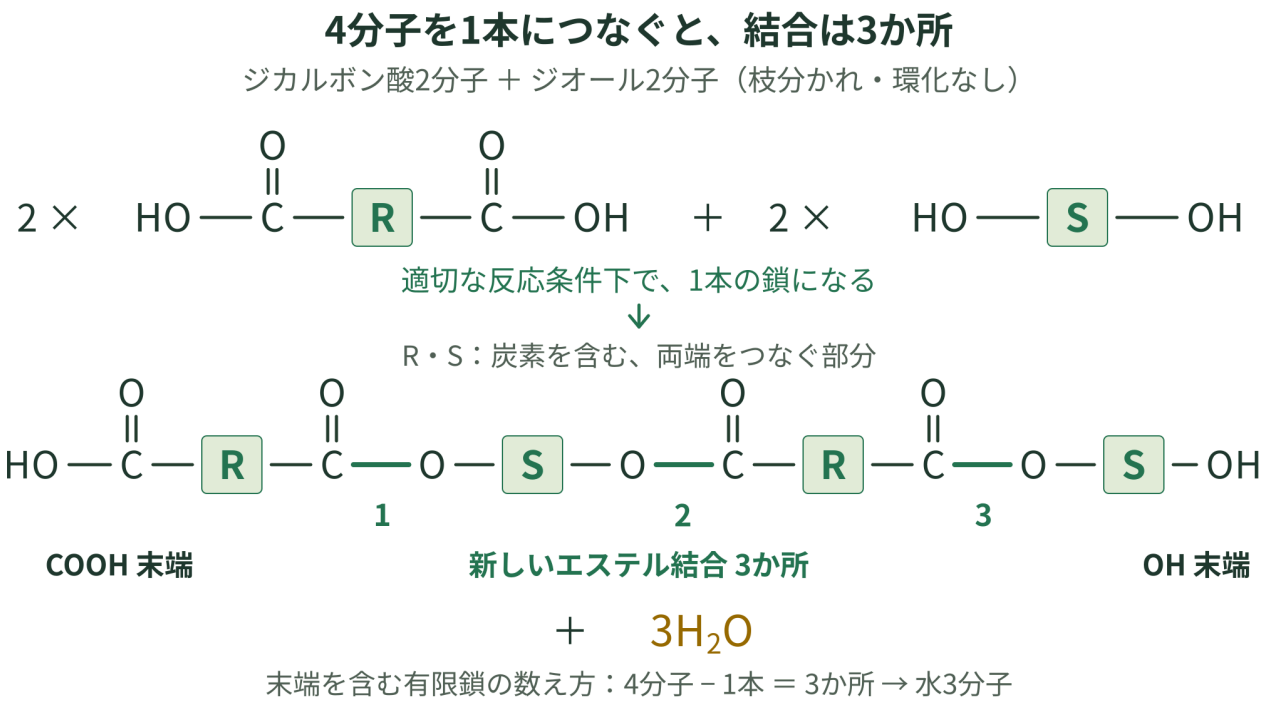



**図 3**　二酸 2 分子とジオール 2 分子から 1 本の鎖をつくると、新しい結合 3 か所と水 3 分子が生じる

同じ考え方で、二酸$n$分子とジオール$n$分子、または二酸$n$分子と第一級ジアミン$n$分子を、同じ条件で枝分かれや環化なしに 1 本の鎖へつなぐ場合を考える。

単量体は合計$2n$個であり、1 本の鎖につなぐためには分子間の結合が$2n-1$個必要になる。

したがって、この条件では生成する水も$2n-1$個となる。

$$\text{結合数} = 2n - 1$$

$$\text{生成する水の数} = 2n - 1$$

ただし、この関係は「複数の単量体から 1 本の有限鎖をつくる場合」の数え方である。単量体を$n$個ずつ与えたからといって、複数の鎖や異なるつながり方へ同じ式をそのまま適用することはできない。

括弧の外の$n$は繰返し単位の数を表す。今回の二種類の単量体では各$n$分子、合計$2n$分子に対応するが、末端省略の構造表示だけでは有限鎖の厳密な反応式にはならない。

# 例題

### 例題 1：二酸とジオールからできる高分子

二酸$\mathrm{HOOC-R-COOH}$とジオール$\mathrm{HO-S-OH}$について考える。ここで、$R$と$S$は二価の炭化水素基を簡略化した記号であり、$S$は元素の硫黄を表すものではない。

(1) 二官能性単量体とはどのような意味か。また、この反応で反応する官能基を答えよ。

(2) 生じる結合名と、できる高分子の繰返し単位を示せ。

**解答・解説**

(1) 二官能性単量体とは、1 つの分子中に反応する官能基を 2 個もつ単量体のことである。

二酸$\mathrm{HOOC-R-COOH}$では 2 個のカルボキシ基$\mathrm{-COOH}$、ジオール$\mathrm{HO-S-OH}$では 2 個のヒドロキシ基$\mathrm{-OH}$が反応する。

同じ種類の官能基を 2 個もつ場合でも、反応する官能基が 2 個あれば二官能性単量体である。

(2) カルボキシ基とヒドロキシ基が反応すると、エステル結合が形成される。

エステル結合の部分は$\mathrm{-C(=O)-O-}$であり、繰返し単位は次のように表せる。

$$\mathrm{-O-S-O-C(=O)-R-C(=O)-}$$

これは末端部分を省略した高分子鎖の繰返し構造を示している。

### 例題 2：二酸と第一級ジアミンからできる高分子

二酸$\mathrm{HOOC-R-COOH}$と第一級ジアミン$\mathrm{H_2N-S-NH_2}$について考える。

(1) 反応する部分と、生じる結合名を答えよ。

(2) 繰返し単位を示し、内部の窒素原子がNHとなる理由を説明せよ。

**解答・解説**

(1) 二酸のカルボキシ基$\mathrm{-COOH}$と、第一級ジアミンのアミノ基$\mathrm{-NH_2}$が反応する。

このとき水が生じ、$\mathrm{-C(=O)-NH-}$で表されるアミド結合が形成される。

(2) アミド結合を含む繰返し単位は次のように表せる。

$$\mathrm{-NH-S-NH-C(=O)-R-C(=O)-}$$

窒素原子は、鎖の内部では炭素骨格との結合を 2 本、水素との結合を 1 本もつため、中性の 3 結合状態になる。そのため内部の窒素はNHとして表される。

一方、アミノ基が未反応のまま残った末端は$\mathrm{NH_2}$となる。

**例題 3：有限鎖で生じる結合数と水の数**

二酸 3 分子とジオール 3 分子を用い、枝分かれや環化をせずに 1 本の有限鎖をつくる。この条件で考える。

(1) 新しくできる結合の数と、生じる水分子の数を答えよ。

(2) 鎖の両端に残る官能基と、その理由を説明せよ。

**解答・解説**

(1) 二酸 3 分子とジオール 3 分子では、合計 6 個の単量体が 1 本の鎖につながる。

1 本の鎖として 6 個の分子をつなぐには、隣り合う分子間の結合が 5 か所必要である。

したがって、新しくできる結合数は 5 個である。

この反応ではエステル結合の形成 1 回につき水 1 分子が生じるため、水も 5 分子生成する。

(2) 二酸とジオールを交互につないだ場合、鎖の内部ではカルボキシ基とヒドロキシ基が反応してエステル結合を形成する。

しかし、1 本の有限鎖では両端まで反応して結合する相手が存在するわけではない。そのため、末端には反応していない官能基が残る。

この条件では、二酸側の末端にはカルボキシ基–COOH、ジオール側の末端にはヒドロキシ基–OHが残る。

## 演習問題

**演習 1：二官能性単量体と単官能性分子**

カルボキシ基とヒドロキシ基、またはカルボキシ基とアミノ基の縮合を考える。以下の問いに答えよ。

(1) 二官能性単量体とは何か。

(2) 単官能性分子の場合、長鎖にならない理由を説明せよ。

**演習 2：二酸とジオールからできる高分子**

二酸$\mathrm{HOOC-R-COOH}$とジオール$\mathrm{HO-S-OH}$について考える。ここで、$R$と$S$は二価の炭化水素基を表し、元素の硫黄Sではない。

(1) 反応する官能基と、生成する小分子を答えよ。

(2) 生じる結合名と、繰返し単位を示せ。

**演習 3：二酸と第一級ジアミンからできる高分子**

二酸$\mathrm{HOOC-R-COOH}$と第一級ジアミン$\mathrm{H_2N-S-NH_2}$について考える。

(1) 反応する官能基と、生じる結合名を答えよ。

(2) 繰返し単位を示し、内部のNHと末端の$\mathrm{NH_2}$の違いを説明せよ。

©ミライコーチング

**演習 4：有限鎖での結合数と水の数**

二酸 4 分子とジオール 4 分子を用いて、枝分かれや環化をせずに 1 本の有限鎖をつくる。

(1) 新しくできる結合数と、生じる水分子数を答えよ。

(2) 両端に残る官能基の種類と個数を答え、その理由を説明せよ。

**演習 5：付加重合と縮合重合の比較**

エチレンの典型的な付加重合と、二酸・ジオールによる縮合重合を比較する。

(1) それぞれで反応する部分と、小分子脱離の有無の違いを説明せよ。

(2) O や N を含むかどうかだけで重合様式を判断できない理由を、反応部分と形成される結合に着目して説明せよ。

# 演習問題の解答・解説

## 解答 1　二官能性単量体と単官能性分子

(1) 二官能性単量体とは、1 つの分子中に反応する官能基を 2 個もつ単量体である。

2 個の反応部位があるため、一度結合しても別の場所でさらに反応でき、鎖状に結合が続く。

(2) ここで扱う単官能性分子は、反応する官能基を 1 個ずつもつ。相補的な官能基どうしが 1 回結合すると、同じ縮合反応でさらに鎖を伸ばすための官能基が残らない。

## 解答 2　二酸とジオールからできる高分子

(1) 二酸ではカルボキシ基–COOH、ジオールではヒドロキシ基–OHが反応する。

この反応では、水$H_2O$が小分子として生じる。

カルボキシ基とヒドロキシ基の一部が対応して水となり、残った部分が結合形成に使われる。

(2) カルボキシ基とヒドロキシ基からエステル結合が形成される。

エステル結合は$-C(=O)-O-$で表され、繰返し単位は次のようになる。

$$-O-S-O-C(=O)-R-C(=O)-$$

これは末端部分を省略した高分子鎖の基本構造を示している。

## 解答 3　二酸と第一級ジアミンからできる高分子

(1) 二酸のカルボキシ基–COOHと、第一級ジアミンのアミノ基–$NH_2$が反応する。

この反応では水が生じ、アミド結合$-C(=O)-NH-$が形成される。

(2) アミド結合を含む繰返し単位は次のように表される。

$$-NH-S-NH-C(=O)-R-C(=O)-$$

内部の窒素は、炭素との結合を 2 本、水素との結合を 1 本もつため、中性の 3 結合状態となりNHで表される。

一方、アミノ基が未反応のまま残った末端は$NH_2$となる。

## 解答 4　有限鎖での結合数と水の数

(1) 二酸 4 分子とジオール 4 分子では、合計 8 分子の単量体が 1 本の鎖につながる。

1 本の鎖で 8 分子をつなぐには、隣り合う分子間の結合が 7 か所必要である。

この反応ではエステル結合の形成 1 回につき水 1 分子が生じるため、水も 7 分子生成する。

(2) 有限の 1 本鎖では、内部の官能基は反応して結合を形成するが、両端では結合相手がないため官能基が残る。

このように二酸とジオールを同数ずつ交互に 1 本につなぐと、一方の末端にカルボキシ基–COOHが 1 個、もう一方の末端にヒドロキシ基–OHが 1 個残る。

## 解答 5　付加重合と縮合重合の比較

(1) エチレンの付加重合では、炭素間二重結合が単結合になり、単量体間に新しい C–C 結合ができる。この反応では小分子は脱離しない。

一方、二酸とジオールの縮合重合では、カルボキシ基とヒドロキシ基が反応し、エステル結合を形成するときに水が生じる。

(2) O や N を含むかどうかだけでは、重合様式は判断できない。

重要なのは、どの官能基や結合部分が反応し、どのような新しい結合が形成されるかである。

例えば、二酸とジオールでは–COOHと–OHからエステル結合が形成され、水が脱離するため縮合重合となる。一方、付加重合では二重結合などが反応し、小分子を生じずに鎖が形成される。