

# 水溶媒中における水溶性高分子への官能基導入モデル反応

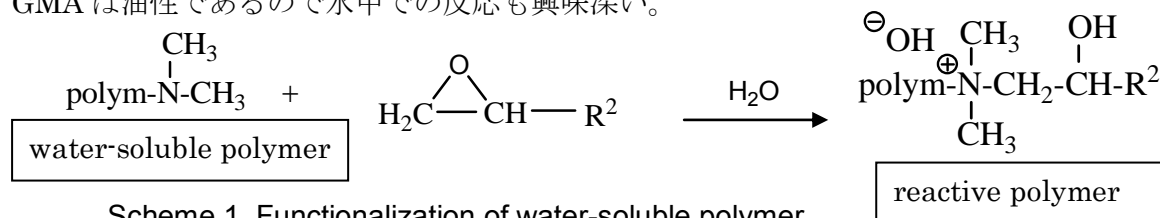
—水溶性三級アミンと疎水性（油性）エポキシ化合物との反応性—

東工芸大ナノ研 ○原島進 松本利彦

**Abstract:** Much attention has been paid to non-solvent or in-water reaction from the perspective of environmental protection. In the present study, as a model reaction for functionalization of a water-soluble polymer, the reactivity of an epoxy compound with a tertiary amine group in water medium was investigated using FT-IR, 1D and 2D NMR spectroscopies. The reactions gave  $\beta$ -hydroxytetraalkylammonium hydroxide derivatives quantitatively in 2 hours. These findings are useful for functionalization of water-soluble polymers having a tertiary amino group.

## 1. 緒言

近年、地球温暖化対策やグリーンケミストリーとして無溶剤化あるいは水中での反応が注目されている。われわれは既に無溶剤化の例として空気中の水と反応することで硬化するシロキサン基を高分子に導入した接着剤を開発している<sup>1)</sup>。通常、高分子にエポキシ基など官能基を導入する反応は有機溶媒中で行われ、グリシジルメタクリレート (GMA) を用いた塗料が提案されている<sup>2)</sup>。また、GMA とアミン化合物との反応も報告されている<sup>3)</sup>。水中での官能基導入反応として、アクリルアミドと三級アミンを有するジメチルアミノプロピルメタクリルアミド (DMAPMA) との水溶性共重合体と疎水性（油性）の GMA との反応を行った。GMA は油性であるので水中での反応も興味深い。



しかし、その反応生成物は高粘度であり、高分子に対する GMA の反応量が少ないなどにより、解析が困難であった。本報ではこの高分子反応のモデルとして、DMAPMA と GMA を水中で反応させて反応性及び生成物を解析した結果について述べる。

## 2. 実験

### 2.1. モデル反応

10 重量% DMAPMA 水溶液に当モルの GMA を添加し、磁気攪拌しながら室温で所定時間反応させた。得られた反応混合物をエバポレータを用いて水を除去し、残渣を分析した。NMR 管中で同様な反応を行って反応速度を調べた。水溶性三級アミン化合物として二重結合を含まないジメチルアミノエタノール (DMAE)、ジメチルイソプロピルアミン (DMIPA) 及び DMAPMA と類似化合物であるジメチルアミノプロピルアクリルアミド (DMAPAA)、を用い、エポキシ化合物として二重結合を含まないエポキシブタン (EB) を用いて同様な反応を行った。DMAPMA などの試薬は和光純薬工業(株)から購入したものをそのまま使用した。

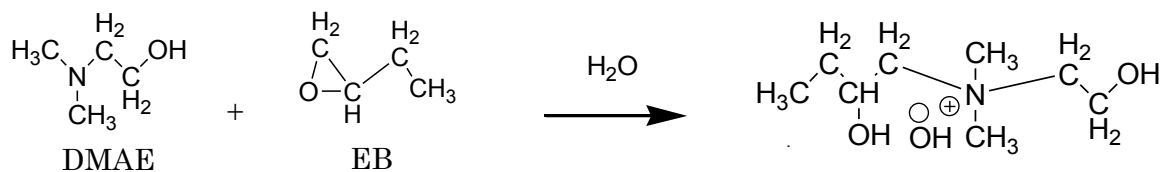
### 2.2. 分析

FT-IR スペクトルは JASCO Plus 460 装置を用いて測定した。NMR は JEOL JNM-LA 500 装置を使用して測定し、溶媒は D<sub>2</sub>O を、内部標準としてトリメチルシリルプロピオン酸ナトリウムを用いた。

### 3. 結果・考察

#### 3.1. DMAE と EB との反応

水溶性の DMAE と疎水性の EB を水中で反応させて得られた生成物の FT-IR スペクトル (Fig. 1) では、エポキシ基由来のピーク ( $1250\text{cm}^{-1}$ ) が消失し、 $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトル (Fig. 2) ではテトラアルキルアンモニウム塩に特徴的なシグナルが  $54.7\text{ppm}$  に観測されたことから、三級アミンがエポキシ基に開環付加して $\beta$ -ヒドロキシ四級アンモニウム水酸化物が生成することが判明した (Scheme 2)。三級アミンは活性水素がすべて炭化水素基により置換されているので、エポキシ基と付加反応は起こさず、エポキシの開環重合触媒として働くことが知られているが、水中では開環付加反応が起こることが示された。



Scheme 2. Reaction of DMAE with EB in water medium.

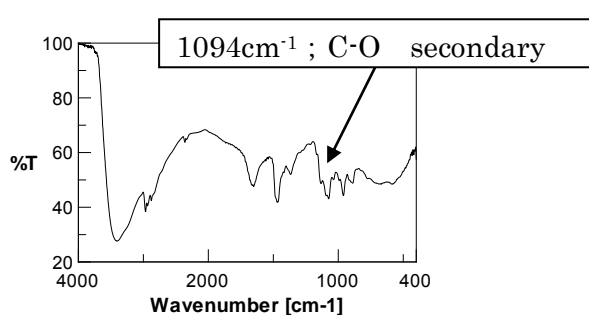


Fig. 1. FT-IR spectrum of products.

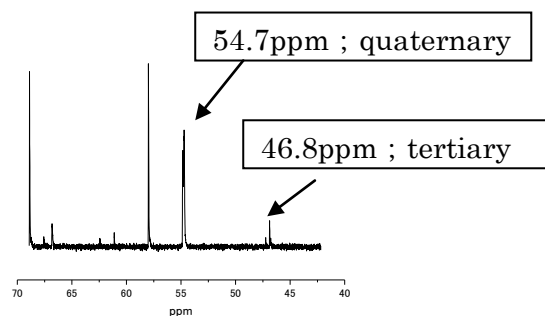
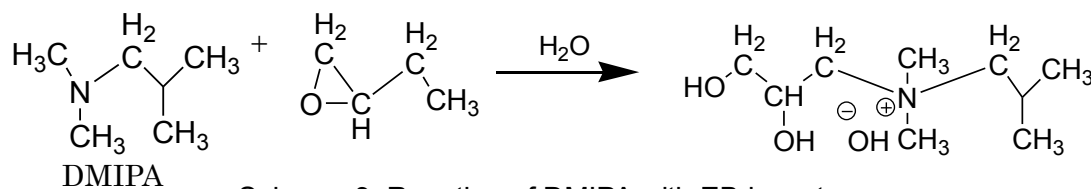


Fig. 2.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of products.

#### 3.2. DMIPA と EB との反応

水溶性の DMIPA と疎水性の EB との反応の場合でも水中の反応生成物を調べた。FT-IR スペクトル (Fig. 3) では、エポキシ基由来のピーク ( $1250\text{cm}^{-1}$ ) が消失し、 $1094\text{cm}^{-1}$  に二級アルコールの C-O 伸縮振動に対応するピークが現れ、また  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトル (Fig. 4) ではテトラアルキルアンモニウム塩に特徴的なシグナルが  $50.7\text{ppm}$  に観測され、上述した 3.1. と同様三級アミンがエポキシ基に開環付加して $\beta$ -ヒドロキシ四級アンモニウム水酸化物が生成することが判明した (Scheme 3)。



Scheme 3. Reaction of DMIPA with EB in water.

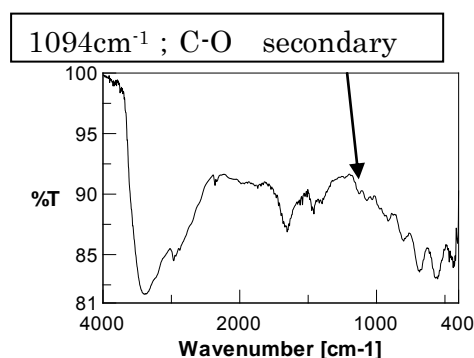


Fig. 3. FT-IR spectrum of products.

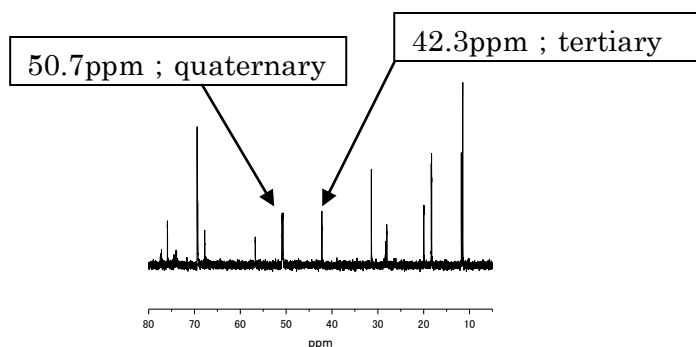
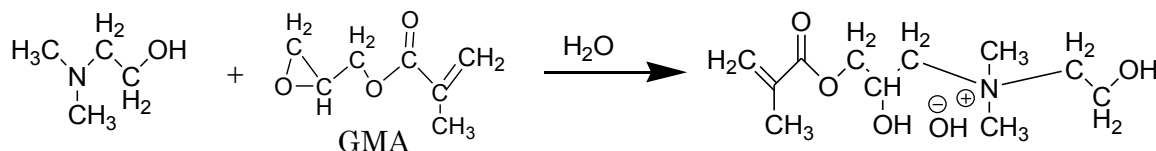


Fig. 4.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of products.

### 3.3. DMAE と GMA との反応

水溶性ポリマーに重合可能な官能基を導入するモデル反応として、DMAE とビニル基を有するエポキシ化合物 GMA とを水中で反応させた。生成物の FT-IR スペクトルでは、エポキシ基に帰属されるピーク ( $1250\text{cm}^{-1}$ ) が消失し、 $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルではテトラアルキルアンモニウム塩に特徴的なシグナルが  $50.7\text{ppm}$  に、またメタクリル基由来のシグナルが妥当な位置に観測されたことから、Scheme 4 に示したように、三級アミンがエポキシ基に開環付加した $\beta$ -ヒドロキシ四級アンモニウム水酸化物が生成することがわかった。



Scheme 4. Reaction of DMAE with GMA in water.

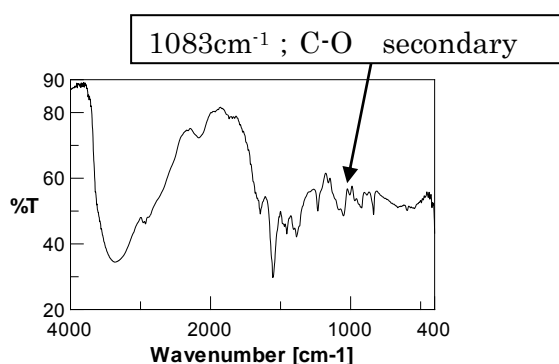


Fig. 5. FT-IR spectrum of products.

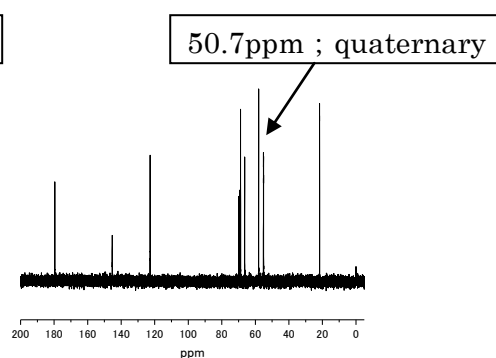
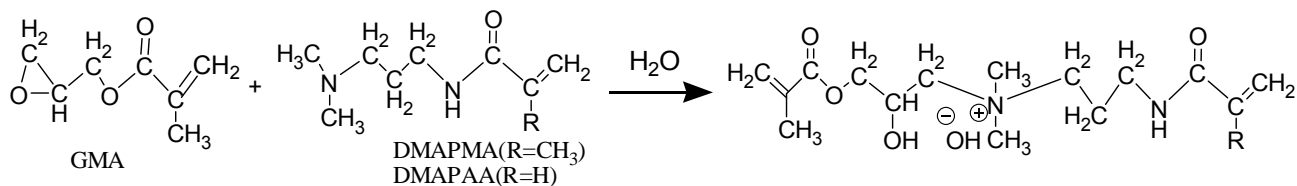


Fig. 6.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of products.

### 3.4. DMAPMA および DMAPAA と GMA との反応

水溶性共重合体 (アクリルアミド-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド) と GMA とのモデル反応として、共重合モノマーの一つである DMAPMA あるいはその類縁体の DMAPAA と GMA との反応を調べた。DMAPMA-GMA 反応生成物の FT-IR スペクトルでは、3.1-3.3 同様、エポキシ基由来のピーク ( $1250\text{cm}^{-1}$ ) が完全に消失し、 $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルではテトラアルキルアンモニウム塩に特徴的なシグナルが  $54.4\text{ppm}$  に観測された。また、CH-COSY スペクトル (Fig. 7) では  $54.4\text{ppm}$  ( $^{13}\text{C}$ ) と  $3.2\text{ppm}$  ( $^1\text{H}$ 、一重線) との間に相関ピークは現れ、テトラアルキルアンモニウム塩の窒素原子に結合した二つのメチル基に帰属した。アルケン炭素が未反応で残っていることから、水中では三級アミンを触媒とするビニル基のアニオン重合は起こらず、エポキシ基に開環付加した $\beta$ -ヒドロキシ四級アンモニウム水酸化物が生成することが判明した (Scheme 5)。これらに基づき NMR 管中で DMAPAA と GMA とを反応させ、同様な結果を得た。



Scheme 5. Reaction of DMAPMA or DMAPAA with GMA in water.

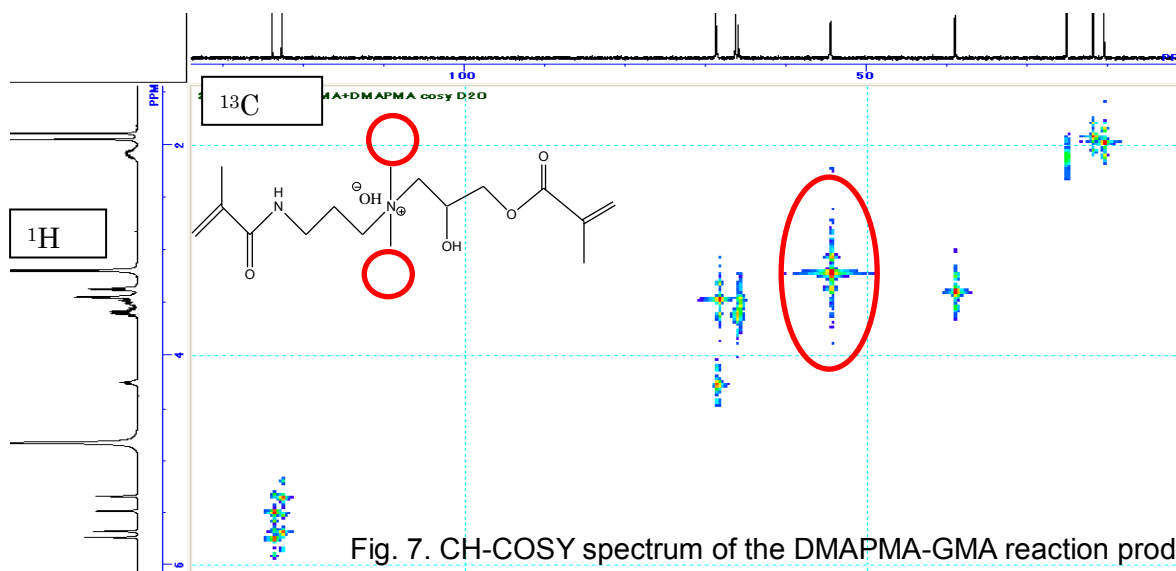


Fig. 7. CH-COSY spectrum of the DMAPMA-GMA reaction product.

### 3.5. NMR による反応性（転化率）の評価

NMR スペクトルから、DMAPMA (DMAPAA) のアルケンメチレン水素と反応物である  $\beta$ -ヒドロキシ四級アンモニウム水酸化物のジメチル水素との比を定量して反応性（転化率）を評価した (Fig. 8)。反応開始から、90 分でほぼ反応が完了することがわかる。

### 4. 結論

水溶性三級アミンである DMAE、DMIPA、DMAPAA、DMAPMA と油性エポキシ化合物である GMA、EB との水中での反応ではエポキシ基が開環付加した  $\beta$ -ヒドロキシ四級アンモニウム水酸化物が生成することを確認した。これらの結果は、DMAPMA などの三級アミンモノマーと他の水溶性モノマーとの水溶性共重合体に油性のエポキシ化合物を水中で反応させることができることを示している。すなわち、水溶性高分子に官能基を導入する反応は水中で行われる可能性を示し、この知見は環境問題対策やグリーンケミストリーとして有用である。

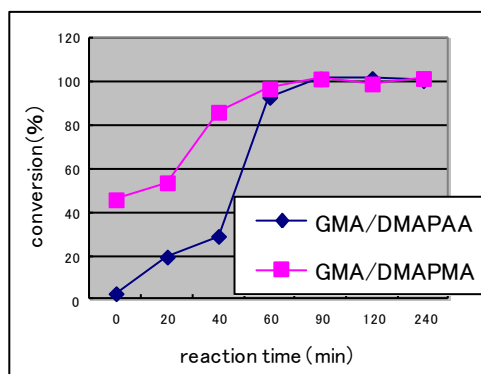


Fig. 9. Reactivity between GMA and tertiary amines in water.

### 参考文献

- 1) 原島進, 松本利彦, 東京工芸大学紀要, 29(1), 43(2006).
- 2) Nobuhiro.Nakae, Takeshi.Endo, *Makromol. Chem.*, 193, 1481(1992).
- 3) Yoshio.Iwakura, Toshikazu.Kurosaki, and Keikichi.Uno, *J. Polym. Sci., Part C*, No4, 673(1964).