

水媒体を反応場とするポリラクTONの合成

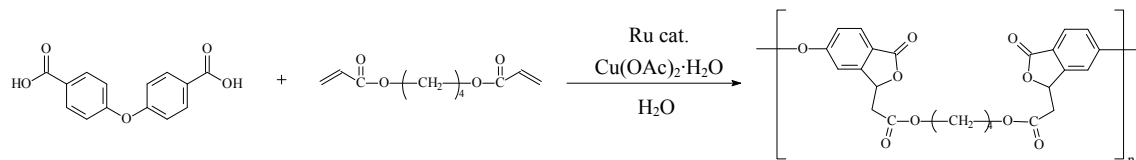
(群馬大院理工) 笠井 奨、米山 賢

要旨

本研究では水中において進行する安息香酸とアクリレートからのラクTON環形成反応を利用するポリラクTONの合成を検討した。4,4'-オキシビス安息香酸および1,4-ブタンジオールジアクリレートに[RuCl₂(*p*-cymene)]₂、酢酸銅、水を加え140℃で24時間反応させたところポリラクTONが収率67%、粘度0.13dL/gで得られ、目的の重合が進行していた。しかし、水の代わりにトルエン、*n*-ペンタノール、DMFなどの有機溶媒を用いると重合は進行せず、反応場が重要な役割を担っていた。

1.緒言

有機合成反応において一般に有機溶媒が反応場として用いられている。有機溶媒の中には、人体や環境に対して悪影響を及ぼす物質も存在し、近年の環境保護への認識の高まりやグリーンケミストリーの浸透と共に、環境に優しい新たな反応場の構築が求められている。その様な反応場として水やイオン液体、超臨界二酸化炭素などが考えられる。それらの中でも、水は有機化合物を溶解しにくいものの、無毒で可燃性を持たず、極めて安価であるという大きな利点を持っている。これまで水を反応場とした場合、有機溶媒との二相系とする例が多く、水のみを反応媒体とする例は少なかった。高分子合成においては、ラジカル重合や界面重合で水媒体を用いられ、多くの高分子が実際には合成されている。これからの環境問題を考えると、環境に優しい水媒体を反応場とする重合方法をさらに幅広く開発する必要がある。ところで、最近、水媒体中で安息香酸とアクリレートとからRu触媒によるC-H結合アルケニル化を経てラクTON環を形成する反応が報告された^{1,2)}。本研究では、この反応に基づき、水を反応場とする4,4'-オキシビス安息香酸と1,4-ブタンジオールジアクリレートからのポリラクTONの合成について検討した。



2.実験

4,4'-オキシビス安息香酸 (0.25mmol)、1,4-ブタンジオールジアクリレート (0.25mmol)、[RuCl₂(*p*-cymene)]₂ (0.005mmol, 2mol%), Cu(OAc)₂·H₂O (0.50mmol)および水 (2mL)をアンプル管に秤量し、封管後、所定の時間・温度で反応を行った。重合中に析出した固体をNH₃/NH₄Cl (1:1)水溶液を用いて洗浄して用いた金属類を取り除き、それを減圧乾燥することで、目的のポリマーを得た。

3.結果と考察

4,4'-オキシビス安息香酸と 1,4-ブタンジオールジアクリレートに酢酸銅一水和物と $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})]_2$ および水を加え 90°C で 24 時間重合を行うと、不均一系で反応が進行し、灰色粉末状のポリマーが得られた。その FT-IR スペクトル (Figure 1) には 1725cm^{-1} 付近のモノマー由来の直鎖状エステルピークの他に、 1763cm^{-1} 付近に環状エステルに起因するピークが観測され、1,4-ブタンジオールジアクリレートに存在する末端オレフィン由来のピーク (984cm^{-1}) は観測されなかった。このことから、水媒体中において反応が進行し、目的のラクトン環を含むポリマーが得られたことが分かった。

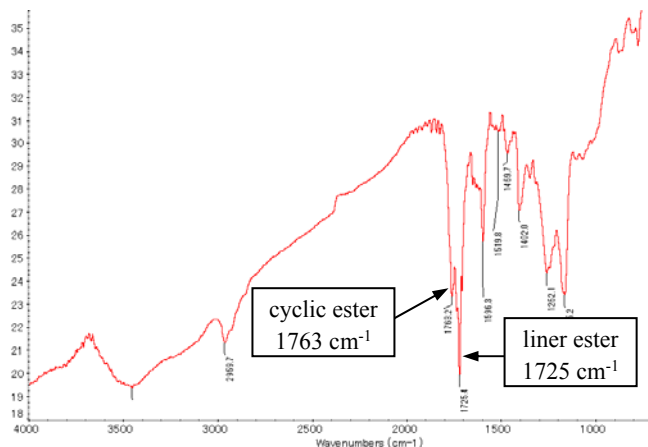


Figure 1. FT-IR spectrum of polymer prepared in water

続いて、 $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})]_2$ 以外の Ru 触媒を用いても重合が同様に進行するのか検討した (Table 1)。今回検討した 6 種類の Ru 触媒の中では、収率と粘度どちらの値にもそれ程大きく差がなく、 $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})]_2$ を使用した場合に幾分高い値が得られた。そこで、以降の実験では Ru 触媒として $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})]_2$ を使用している。

この重合において水媒体が不可欠であるか検討するために、トルエン、*n*-ペンタノール、DMF といった有機溶媒を水の代わりに用いて重合を行った。

その結果、いずれの有機溶媒でも目的のポリマーが得られず、重合の進行は確認されなかった。また、1,4-ブタンジオールジアクリレートが液体であることから、全く溶媒を用いない条件で重合を行ったが、その場合でも重合の進行は確認されなかった。これらのことより、水を用いた場合のみ目的のポリマーが得られ、この重合においては水が不可欠であることが分かった。

$[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})]_2$ と水を用いてその他の重合条件について次に検討した。

反応時間を検討したところ (Figure 2)、収率は 24 時間で最も高く、それ以降の時間では低下した。粘度は 18 時間から 48 時間まではほぼ変わらないが、120 時間まで反応

Table 1. Polymerization with various Ru catalysts ^{a)}

Ru catalysts	yield (%)	η_{inh} (dL/g) ^{b)}
$[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})]_2$	50	0.07
RuCl_3	49	0.06
$\text{RuCl}_2(\text{C}_8\text{H}_{12})$	39	0.04
$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$	48	0.05
$\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$	46	0.04
$\text{RuCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$	43	0.05

a) Polymerization conditions: 4,4'-oxybis(benzoic acid) (0.25mmol), 1,4-butanediol diacrylate (0.25mmol), Ru catalysts (2mol%), $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.50mmol), water (2mL) at 90°C for 24h. b) Measured at a concentration of 0.1g/dL in H_2SO_4 at 30°C .

時間を延ばすと低下した。この原因としては、1,4-ブタンジオールジアクリレートに存在する直鎖状エステル結合が水中で長時間加熱された事で、加水分解による切断を起こし、生成ポリマーの分子量が低下したためと考えられる。

次に、水の量について検討した (Figure 3)。いずれの水の量でも目的のポリマーが得られたが、その収率は溶媒 2mL で最も高く、それ以下あるいはそれ以上の量では低下した。一方、粘度はほぼ一定であり、大きく変化しなかった。よって、最適な溶媒量としては両モノマー 0.25mmol に対し水 2mL であることが分かった。

続いて、反応温度について検討した (Figure 4)。得られたポリマーの収率・粘度共に反応温度が 140°C までは徐々に上昇した。しかし、160°C 以上になると逆に低下した。160°C 以上の高温において収率・粘度が低下する原因としては 1,4-ブタンジオールジアクリレートに含まれる直鎖状エステル結合の多くが加水分解を起こし、低分子量化したためではないかと考えられる。したがって、最適反応温度を 140°C とした。

また、Ru 触媒量について 1~10mol% で検討したところ (Figure 5)、収率は Ru 触媒量が 5mol% まで増えるに従い増加した。一方、粘度は 2mol% までは上昇し、その後 5mol% までほぼ一定であったが、10mol% に増やすと著しく低下した。Ru 触媒はエステル結合の加水分解には直接関与しないと考えられ、触媒量の増加が分子量の低下を招いたとは考えにくい。そのため、粘度低下の原因としては過剰量の触媒による架橋構造の生成が考えられる。それにより生成したポリマーの一部でネットワーク構造を形成し、ポリマーが粘度測定溶媒である硫酸中で広がりにくく、見かけ上の粘度が低下したことが考えられる。したがって、最適触媒量は 5mol% とした。

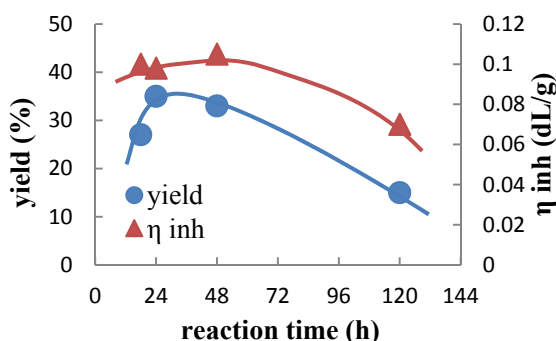


Figure 2. Effect of reaction time on polymerization in water (6mL) at 90°C

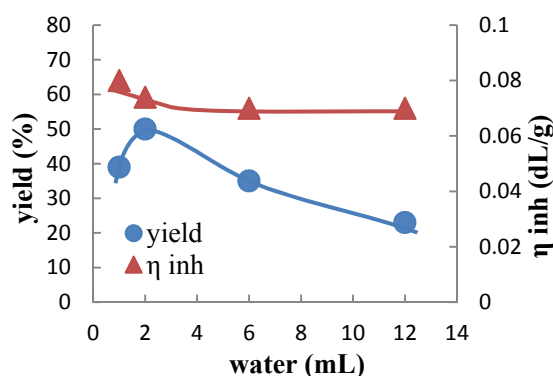


Figure 3. Effect of concentration on polymerization with monomers (0.25mmol) at 90°C for 24h

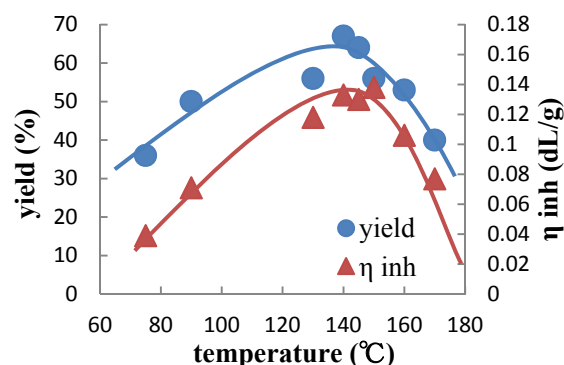


Figure 4. Effect of reaction time on polymerization in water (2mL) for 24h

モノマー0.25mmol に対して用いる酢酸銅の量を変えて重合を行った。なお、酢酸銅はカルボン酸を酸化して付加反応性の高いカルボキシレートを生じる役割を担っている。Figure 6 の示すように、酢酸銅の量を変化させても、得られるポリマーの収率には大きな変化は見られず、ほぼ一定の値となった。一方、酢酸銅を用いなくとも重合は進行したが、得られたポリマーの粘度は低いものであった。

酢酸銅を 0.25~0.75mmol 用いると、粘度の多少高いポリマーが得られ、酢酸銅を 1mmol 用いた場合に、最も高い粘度のポリマーが得られた。これらのことから、ラクトン環を形成する際に付加反応性の高い中間体であるカルボキシレートを十分生成させるには、カルボン酸に対して過剰量の酢酸銅を必要とすることが示唆される。

最後に、今回の反応に用いたモノマーの

1,4-ブタンジオールジアクリレートが疎水性の液体で、水とは混ざり合わず水中に油滴状に分散していることから、より分散性を向上させるために界面活性剤 span-85、ドデシル硫酸ナトリウム、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロリドの添加をそれぞれ検討した。しかしながら、界面活性剤を添加した系ではいずれもモノマー及び金属触媒が重合容器内壁に付着してしまい、反対に分散性を低下する結果となった。それに伴い、得られたポリマーの収率・粘度も低下してしまい、界面活性剤の添加は重合を阻害する結果となった。

4.結論

少量の水に、モノマーである 4,4'-オキシビス安息香酸と 1,4-ブタンジオールジアクリレートを $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})]_2$ 、酢酸銅と共に分散させて比較的厳しい条件 (140°C、24 時間) で反応させることにより目的のポリラクトンが得られ、水媒体を反応場とする重合が可能であることが分かった。

5.参考文献

- 1) Lutz Ackermann, Jola Pospech, *Org. Lett.*, **2011**, 13, 4153
- 2) Lutz Ackermann, *Acc. Chem. Res.*, **2014**, 47, 281

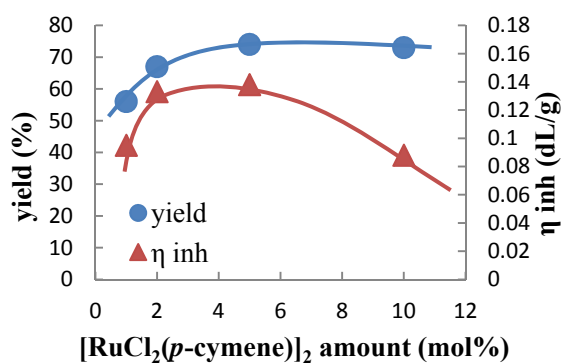


Figure 5. Effect of amount of $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})]_2$ on polymerization

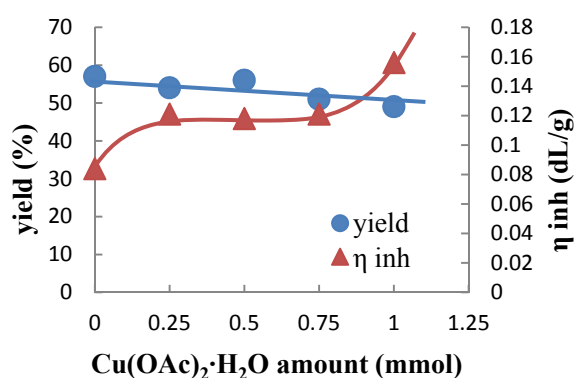


Figure 6. Effect of amount of $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ on polymerization