

セシウム塩触媒を用いた脂肪族ジアミンと二酸化炭素とからの ポリウレアの合成

群馬大院理工 米山 賢・西田 悠人

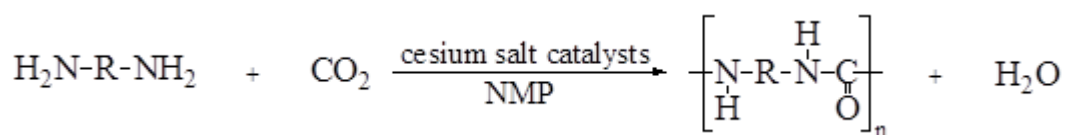
【要旨】

価格面でイオン液体より有意性のあるセシウム塩触媒を用いて、脂肪族ジアミンと二酸化炭素とからのポリウレア合成について検討した。その結果、セシウム塩触媒の中で Cs₂CO₃ を用いて、NMP 中、CO₂ (4 MPa)、190 °C で 36 h 反応させる事で、固有粘度：0.56 dl/g のポリウレアが収率 90% で得られた。この重合における触媒能では、炭酸セシウムが以前用いたイオン液体より優れていた。

1 緒言

ポリウレアの代表的な合成方法としては、ジイソシアネートとジアミンとの重付加が挙げられる。しかし、ジイソシアネートは安定性に乏しく刺激性を有する化合物である。そのため、ジイソシアネートに頼らないポリウレアの新規合成が望まれている。それを実現する有力な反応として、アミンと二酸化炭素 (CO₂) とからのウレア合成が挙げられる¹⁻⁴⁾。一般的に CO₂ は安定性が高く安全な化合物であるが、その反応性が低く他の化合物と反応しにくい欠点がある。上記の反応では、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム型イオン液体やセシウム塩が反応中間体であるカルバミン酸アニオン (RNHCOO⁻) の安定性を向上させる事によりアミンとの脱水反応が円滑に進行し目的のウレアが生成している。

当研究室では、この様な反応の中でイオン液体を触媒兼溶媒として用いる反応を脂肪族ジアミンと CO₂ との反応に適用する事によるポリウレアの新規な合成方法についてこれまでに検討し、目的のポリウレアが得られる事を報告した。本研究では、イオン液体同様に触媒として有用なセシウム塩を用いて脂肪族ジアミンと CO₂ からのポリウレア合成での重合条件について詳細に検討した (Scheme)。



Scheme. Synthesis of polyureas from aliphatic diamine and CO₂

2 実験

ステンレス製オートクレーブに、炭酸セシウム 0.1998g (10 mol%)、1,6-ヘキサメチレンジアミン 0.6972 g (6 mmol)、NMP 2 ml を秤量し、CO₂ 雰囲気下 (4 MPa)、190 °C で 36 h 攪拌した。反応後、室温まで放冷し、反応溶液を蒸留水へ投入した。析出した生成物は、よく砕いてろ過し、メタノールで 1 h 加熱還流して、一晚減圧乾燥して目的のポリウレアを得た。

3 結果と考察

脂肪族ジアミンとして 1,6-ヘキサメチレンジアミン ($R: -(CH_2)_6-$) を選択し、低分子反応でその有効性を示している様々なセシウム塩 ($CsCl$, CsF , $CsOH$, Cs_2CO_3) を触媒として用いて重合したところ、セシウム触媒なしでは殆ど生成物が得られなかったのに対して、 $CsOH$ や Cs_2CO_3 を用いると粘度が約 0.3 dl/g のポリウレアが得られた。更に両セシウム塩の触媒能を検討するために、その添加量を変化させて重合した (2.78 mol% ~ 25 mol%)。その結果、両セシウム塩共に得られるポリウレアの粘度および収率に明確な差は見られなかった。そこで、より安価で安定した結果が得られる Cs_2CO_3 を用いて反応温度について検討した。その結果、反応温度が 160°C より高くなるに従い得られるポリウレアの収率および粘度は共に上昇した。そこで、用いた装置において温度を制御し易い 190°C において重合時間の影響を検討したところ、収率は 36h まで上昇し、それ以降一定の値 (90% 程度) となった。一方、粘度は、36h で最大となり、長時間では低下してしまった。これは、系中に留まっている副生した水により逆反応である加水分解が優先して起こったためと考えられる。また、これまでの NMP に加えて CO_2 を溶解する極性溶媒を用いて重合したところ、DMAc では殆ど目的のポリウレアが得られず、DMF や DMSO では収率が 50% 程度に留まった。それに対し、沸点が 200°C 以上となる NMP や HMPA では定量的にポリマーが得られた。この際得られたポリウレアの粘度が一番高い値を示した NMP を用いて溶媒量の検討を行った。その量を 1~5ml の範囲で変化させると、収率は 90% 程度とほぼ一定の値を示したが、粘度は 2ml で最大となり、その後低下してしまった。加水分解を起こすと考えられる副生した水を除去するために乾燥剤 (MgO , $MgSO_4$, CaO) の添加について検討を行ったが、いずれの乾燥剤でも大きな変化は示さなかった。最後に、 CO_2 圧について検討したところ、収率は 3MPa まで上昇しその後一定の値を示した。それに対して粘度は 4MPa まで上昇し、それ以降は低下する値となった。

4 結論

様々な反応条件 (触媒、触媒量、反応時間、反応温度) を検討したところ、Cs 塩触媒として Cs_2CO_3 を 1,6-ヘキサメチレンジアミンに対して 10 mol% 用い、 CO_2 圧力を 4 MPa、190 °C で 36 h 重合する事によって、粘度 0.56 dl/g のポリウレアが収率 90% で得られた。 Cs_2CO_3 を触媒として得られるポリウレアの分子量はイオン液体 [bmim][Cl] を用いた場合よりも高く、脂肪族ジアミンと CO_2 によるポリウレア合成において Cs_2CO_3 が有用な触媒である事が分かった。

5 参考文献

- 1) Y.N. Shim, et. al, Phys. Chem. Chem. Phys., 13, 6197 (2011).
- 2) T. Jiang, et. al, Green Chem., 10, 465 (2008).
- 3) L. Jian, et. al, Sci. China Chem., 53, 1534 (2010).
- 4) F. Shi, et. al, Angew. Chem., Int. Ed., 42, 3257 (2003).