

ルテニウム錯体を触媒とする新規高分子材料の合成

Synthesis of novel polymeric materials using ruthenium complexes

代表研究者 群馬大学工学部生物化学工学科・助教授 米山 賢

Department of Biological and Chemical Engineering, Faculty of Engineering,

Gunma University Associate Professor Masaru Yoneyama

Abstract Ruthenium-catalyzed polycondensations of aliphatic diols with aromatic diamines or aniline derivatives have been investigated in detail concerning the effects of polymerization variables and structures of aliphatic diols. Polyamines having inherent viscosities between 0.24 and 0.87 could be prepared from aliphatic diols having 7-10 of methylene units and aromatic diamines using $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ at 200°C in 1,4-dioxane for 4h, while aliphatic diols with 4-6 of methylene units gave no polymer. In the case of aniline derivatives, polyamines with high molecular weight could not be obtained because of steric hindrance about amino groups.

研究目的

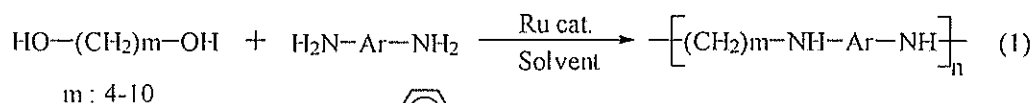
主鎖あるいは側鎖にアミノ基を有するポリアミンは、凝集剤、キレート樹脂、イオン交換樹脂、接着剤など工業的に幅広く用いられている高分子材料である。代表的なポリアミンとしては、ポリエチレンイミン、ポリ(アリルアミン)、ポリ(ビニルアミン)などがある。これらの合成方法としては、アジリジンやアゼチジンなどの環状アミンあるいはアリルアミン塩酸塩をカチオン重合して直接得る方法や2-オキサゾリンやN-ビニルアセトアミドを重合して得られる中間ポリマーを加水分解させて目的物を得る間接的方法がある。

重縮合では、異なる構造のポリアミンを得ることができる。脂肪族ポリアミンは、脂肪族ジアミンと脂肪族ジハロゲン化物を反応させることにより合成できる。しかし、反応の選択性が低いために架橋構造が生成したり、副生するハロゲン化水素を除くための塩基により脂肪族ジハロゲン化物の β -脱離が起こるために、構造の明確なポリアミンを得ることが必ずしも容易ではない。また、芳香族ポ

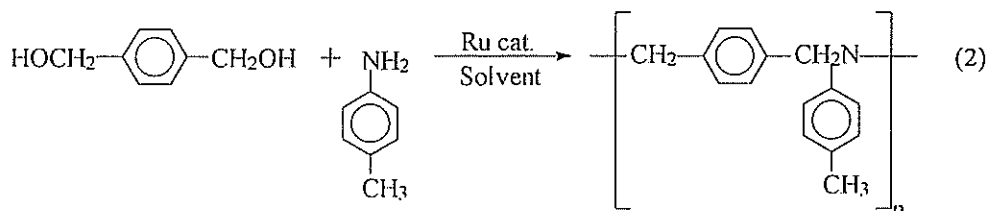
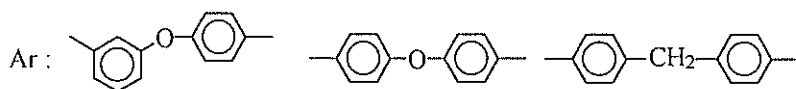
リアミンは、ニトロ基などの電子吸引性基により活性化された芳香族ジハロゲン化物を芳香族ジアミンと反応させることにより合成されている。得られるポリアミンには、必ず電子吸引性基が存在している。

ところで、有機金属化学の進歩により、興味深い反応が種々見いだされている。このような反応を重合に利用することが可能であれば、これまでにないモノマーや条件により高分子を得ることができる。ポリアミンの合成を考えた場合、ルテニウム錯体を触媒として用いることによりアルコールが活性化され、アミンをN-アルキル化させる反応に注目した。この反応は、選択的に効率よく進行する。そこで、この反応をジオールと芳香族ジアミンと反応に展開させることによりポリアミンを合成する方法について検討した。これまでに検討したジオールは、ジカルボン酸を還元することにより合成できるビスベンジアルコール型のモノマーのみについてであった。

本研究では、より一般的で多様な構造が入手可能である脂肪族ジオールと芳香族ジアミ



$m: 4-10$



ンからのポリアミンの合成について詳細に検討する(式1)。さらに、アミノ基自身が二官能性モノマーとして考えることが可能であることから、アニリン誘導体とジオールとからの重合についても検討を加える(式2)。

研究経過

脂肪族ジオール(1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール)と芳香族ジアミン(3,4'-オキシジアニリン、4,4'-オキシジアニリン、4,4'-メチレンジアニリン)は減圧蒸留して精製した。p-キシリレングリコールは、エタノールより再結晶して精製した。

重合溶媒(1,4-ジオキサン、トルエン、テトラヒドロフラン(THF)、ジグライム、アニソール、ジメチルアセトアミド(DMAc))は、乾燥後蒸留精製した。

ルテニウム錯体($\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 、 $\text{RuCl}_2(\text{cyclooctadiene})$ 、 $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)や配位子($\text{P}(n\text{-Pr})_3$ 、 $\text{P}(\text{iso-Pr})_3$ 、 PBu_3 、ビピリジン(Bipy))は、市販品をそのまま用いた。

重合は、ガラス製反応管に所定量のジオール、ジアミンあるいはアニリン誘導体、ルテニウム錯体、溶媒を秤量し凍結脱気した後に、窒素雰囲気下に封管し、所定温度で加熱して行った。重合後、重合溶液をメタノールに投入することにより、ポリアミンを得た。

研究成果

まず、1,8-オクタンジオールと3,4'-オキシジアニリンを用いて、様々な重合条件について検討した。その結果について以下に述べる。

種々のルテニウム錯体を用いて重合した結果を表1に示す。

Table 1. Synthesis of Polyamines with Various Ru Catalysts^a

Ru catalyst	Yield (%)	η_{inh} (dl/g) ^b
$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$	63	0.39
$\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	0	—
$\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} / 3\text{PPh}_3$	Trace	—
$\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} / 3\text{P}(o\text{-Tol})_3$	0	—
$\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} / 3\text{P}(n\text{-Pr})_3$	61	— ^c
$\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} / 3\text{P}(\text{iso-Pr})_3$	78	— ^c
$\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} / 3\text{PBu}_3$	74	— ^c
$\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} / 3\text{Bipy}$	0	—
$\text{RuCl}_2(\text{cyclooctadiene})$	0	—

a Polymerization condition: monomers(2.5mmol), Ru cat. (0.125mmol), 1,4-dioxane(4.5ml) for 20 h at 200°C under nitrogen.

b Measured at a concentration of 0.5 g/dl in DMAc at 30°C.

c Insoluble in DMAc and H_2SO_4 .

$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ や $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ と脂肪族ホスフィン配位子との組み合わせのみポリアミンが得られたが、 $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ と脂肪族ホスフィン配位子との組み合わせでは、可溶性ポリアミンは生成しなかった。そのため、以後 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$

を重合触媒として用いることとした。次に、モノマーに対する用いる $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ の量について検討した。モノマーに対し 2 mol% の触媒を用いた時に、最も高い粘度のポリアミンが得られた。それ以上の量の触媒を用いた場合には、逆に粘度の低下を招いてしまった。

重合溶媒について検討した結果を表 2 に示す。

Table 2. Effect of Various Solvents on polymerization^a

Solvent	Yield (%)	η_{inh} (dl/g) ^b	Remarks
1,4-Dioxane	78	0.48	Homogenous
Diglyme	75	— ^c	Gelation
Anisole	70	— ^c	Gelation
Toluene	72	— ^c	Gelation
THF	trace	—	Homogenous
DMAc	0	—	Homogenous

a Polymerization condition : monomers(2.5mmol), $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (0.125mmol). Solvent(4.5ml) for 20 h at 200°C under nitrogen.

b Measured at a concentration of 0.5 g/dl in DMAc at 30°C.

c Insoluble in DMAc.

ジグリム、アニソール、トルエンを用いた場合には、重合中にゲル化が起り、得られたポリアミンも溶媒に溶けなかった。これは、生成するポリアミンの重合溶媒に対する溶解性が低いこと共に、反応選択性の低下による架橋構造生成のためであると考えられる。それに対して、1,4-ジオキサンを用いた場合には、重合は均一に進行し、得られる高分子も DMAc に可溶であった。

重合温度について検討した (図 1)。重合温度が 170°C 以下では全くポリアミンが得られず、180°C 以上に加熱する必要がある。得られるポリアミンの分子量は、重合温度の上昇と共に増加していくが、210°C 以上になると、得られたポリアミンは DMAc に不要となり、さらに、230°C では重合中にルテニウム錯体の熱分解が起こった。このことよ

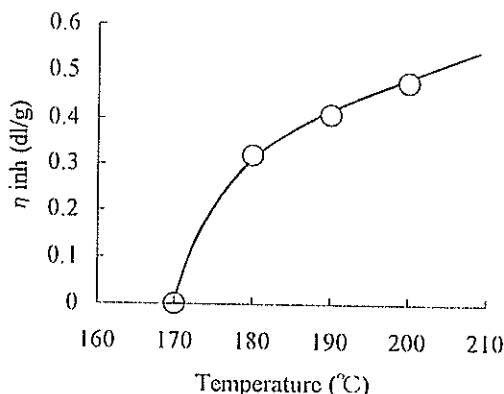


Fig. 1 Relationship between Polymerization Time and Inherent Viscosity of Polyamine with 2 mol% of $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ for 4h

り、重合温度としては 200°C が限界であることがわかる。

最後に、重合時間と得られたポリアミンの分子量の関係について検討した。得られるポリアミンの分子量は、重合時間の増加と共に上昇していくが、重合時間が 5 時間以上になると、ポリアミンの一部が DMAc に溶解しなくなってしまう。これは、反応がある程度進行すると、副反応の問題 (選択性の低下) が顕著になってくるためではないかと考えられる。

以上より、 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (2 mol%) の存在下、1,4-ジオキサン中 200°C で 4 時間反応させることにより、粘度 0.48 dl/g のポリアミンが 78% の収率で得られた。

得られた重合条件を用いて、メチレン鎖の長さが 4 から 10 の脂肪族ジオールでの重合を行ったところ、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオールを用いた場合には、環化反応が優先して起り、高分子は得られなかった。そのために、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオールの 4 種類の脂肪族ジオールを用いて、様々な芳香族ジアミンとの重合について検討した (表 3)。1,7-ヘプタンジオールを用いた場合、

Table 3. Synthesis of Polyamines from Various Aliphatic Diols and Aromatic Diamines^a

Diamine	Diol							
	1,7-Hexanediol		1,8-Octanediol		1,9-Nonanediol		1,10-decanediol	
	Yield (%)	η_{inh} (dl/g) ^b	Yield (%)	η_{inh} (dl/g) ^b	Yield (%)	η_{inh} (dl/g) ^b	Yield (%)	η_{inh} (dl/g) ^b
3,4'-Oxydianiline	46	0.37	73	0.48	75	0.54	79	0.87
4,4'-Oxydianiline	47	0.25	63	0.33	75	— ^c	82	— ^c
4,4'-methylenedianiline	55	0.24	69	0.51	79	— ^c	81	— ^c

a Polymerization condition : monomers(2.5mmol), $RuCl_2(PPh_3)_3$ (0.125mmol), 1,4-Dioxane(4.5ml) for 20h at 200°C under nitrogen.

b Measured at a concentration of 0.5 g/dl in DMAc at 30°C.

c Insoluble in DMAc and formic acid.

いずれのジアミンからも高分子は得られたが、その収率と粘度は低かった。これは、環生成の影響が一部残っているためであると考えられる。その他の脂肪族ジオールを用いた場合には、いずれも収率63%以上、粘度0.33 dl/g以上のポリアミンが60%以上の収率で得られた。なお、生成したポリアミンの構造確認は、赤外吸収スペクトル及び核磁気共鳴スペクトルにより行い、目的とするポリアミンが得られたことを確認している。

1,8-オクタンジオールと3,4'-オキシジアニリンとから得られたポリアミンは、200°C以上の熱分解温度を示したが、明確なガラス転移温度と融点は観察されなかった。また、メチレン鎖の長さが7と8の脂肪族ジオールから得られたポリアミンは、DMAc、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどの非プロトン性極性溶媒以外に、m-クレゾール、ギ酸、ジオキサランに溶解したが、それ以外のポリアミンではm-クレゾールやギ酸に一部溶けるのみであった。

次に、アニリン誘導体であるp-アニシジンとp-キシリレングリコールとの反応について、上記と同様な重合条件において検討した。しかし、いずれの条件を変えても、得られるポリアミンの分子量には大きな影響が観測されず、その粘度は0.08 dl/g程度に留まった。

今後の課題と発展

以上まとめると、ビスベンジルアルコール類の代わりにより一般的である脂肪族ジオールを用いた場合には、触媒として $(RuCl_2(PPh_3)_3)$ を2 mol%用いるのが有効であるが、反応を円滑に進行させるためには、より高い重合温度が必要であった。また、脂肪族ジオールとしては、副反応である環生成のために、メチレン鎖の長さが7以上のものが必要であった。得られたポリアミンの粘度は、その構造により0.25~0.87 dl/gの値を示した。十分高分子量なポリアミンについて、その溶解性と熱的性質の一部を明らかとしたが、今後さらに詳細に検討する必要がある。また、副反応である環生成反応を積極的に重合に利用して、ペペリジン構造を有するポリアミンの合成を行うことが可能であり、今後の検討課題といえる。

アニリン誘導体を二官能性モノマーとして用いた場合には、高分子量のポリアミンを得ることが困難であった。これは、立体障害のために、二段階目の反応が起こりにくいためであると考えられる。そのため、N,N-ジメチル-p-フェニレンジアミンのような立体障害の小さい第二アミンを用いて、今後重合反応を追跡する必要があると考えられる。