

[研究ノート]

# フラン環を有する 二官能環状カーボネートとジアミンからの ポリウレタン合成

杉山陽香・森川浩

工学部応用化学科

## Polyurethane synthesis from a furan-containing bifunctional cyclic carbonate with a diamine

Haruka SUGIYAMA, Hiroshi MORIKAWA

### Abstract

In order to develop biomass-based polymeric materials, a furan-based bifunctional five-membered cyclic carbonates was reacted with 1,6-diaminohexane. The polyaddition reaction in DMSO catalyzed with 10 mol% 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene afforded the corresponding polyurethane (PU) in a 72% yield. The structure was characterized by FT-IR and  $^1\text{H}$  NMR spectroscopic analyses. All signals in the  $^1\text{H}$  NMR spectrum was assigned to the protons of the PU obtained, and the molar ratio of primary hydroxy group to secondary one in the PU was estimated to 37 : 63. Temperatures of 5% weight loss and glass transition of PU was 237 and 11.7°C, respectively. The hydroxyl groups were further reacted with acetic anhydride to obtain the corresponding acetylated PU. A number-average molecular weight of the acetylated PU was 3460 estimated by gel permeation chromatography. The thermal properties of the acetylated PU were similar to those of the original PU.

Keywords: furan, biomass, cyclic carbonate, amine, polyurethane

### 1. まえがき

石油に依存しないバイオマス由来の高分子材料には、循環型社会構築の観点から材料創製として要望がある。フラン骨格を有する高分子化合物は、フラン樹脂として昔から用いられ、古くて新しいバイオマス由来の材料である。

五単糖や六単糖を原料として酸性下で脱水させることにより、フルフラールやヒドロキシメチルフルフラール HMF といったフラン化合物が生成することが報告されている (Fig.1) <sup>1)3)</sup>。HMF に代表されるフルフラール類は、医薬・農薬原料、バイオ燃料原料やプラスチック前駆物質となるために、バイオマスからの効率的合成法が、近年脚光を浴びている。

フラン化合物は芳香族性を有するために、耐熱性や力学物性が比較的優れている。また、HMF などは、二官能性フラン誘導体であり、その 2,5-位の置換基を変化させる

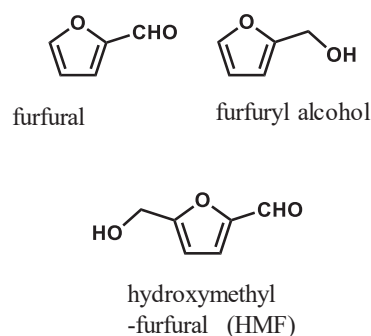
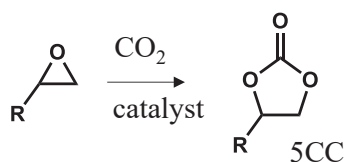
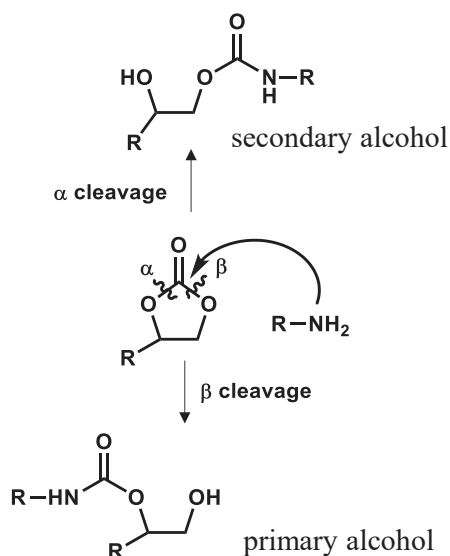


Fig.1. Biomass-based furan derivatives

ことで、様々な二官能性モノマーとなる。実際に、HMF をさらに酸化させた 2,5-フランジカルボン酸を用い、エチレングリコールとの縮合重合によりポリエチレンテレフタレート (PET) に準じたフラン含有ポリエステルが合成

Scheme 1. 5CC synthesis via fixation of CO<sub>2</sub>

Scheme 2. Reaction of 5CC with amine to afford the corresponding urethane having a hydroxy group

され、PET との物性の比較検討が研究されている<sup>4,5)</sup>。このように、様々な二官能性フランを原料とすることで、エステルやアミドなどの官能基を有する高分子を合成できる。すなわち、石油に依存せずに、化学的性質に優れたバイオマスプラスチックが創製できる。

他方、五員環状カーボネート (5CC) は、「二酸化炭素の有効利用」及び「ポリウレタン合成の原料」の観点から、非常に注目を集めている。具体的に、触媒存在下、エポキシドと二酸化炭素から 5CC が得られる (Scheme 1)<sup>6)</sup>。このことは、無尽蔵・安価・本来不活性である二酸化炭素の有効利用、かつ固定化現象として重要である。さらに、5CC はアミンと付加反応を起こし、開環してヒドロキシ基含有のウレタンを与える (Scheme 2)。この反応は、容易に、かつ高収率・高選択的に進む。ゆえに、二官能性の 5CC 含有化合物とジアミンを反応させると、ポリウレタンを合成できる<sup>7)</sup>。通常、毒性の高いイソシアネートを原料としてポリウレタンが合成されるため、この 5CC を使った反応は学術的にも工業的にもとても重要である。以上のことから、安価な CO<sub>2</sub> という廃棄物を使って 5CC 化合物を得て、環境低負荷にポリウレタンを合成できるわけである。

以上を踏まえ、本研究では、5CC 部位を分子内に 2 つ有するフラン誘導体 (FO-B5CC, Fig.2) を使い、これとジアミンからポリウレタンを合成することを試みた。このポリウレタンでは、5CC 部位に加えて主な構造もフラン環であ

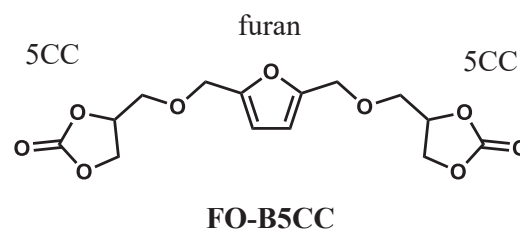


Fig.2. Furan-based bifunctional 5CC (FO-B5CC)

り、バイオマス度は高い。

## 2. 実験方法

試薬：

既報<sup>8)</sup>に類似の手順を経て、FO-B5CC を合成した。1,6-ジアミノヘキサン、1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカ-5-エン (TBD) は東京化成成分をそのまま用いた。DMSO は、水素化カルシウムを用いて減圧下で蒸留して使用した。

機器：

核磁気共鳴スペクトル <sup>1</sup>H NMR 測定では、JEOL JNM-ECA400 NMR を用いて室温で測定した。テトラメチルシランを内部基準とした。赤外吸収スペクトル (FT-IR) では、Jasco FT/IR-Plus を用いて、KBr 錠剤法により測定した。積算回数は 16 回とした。

ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) では、Jasco 製 RI-2031 Plus Intelligent RI Detector を検出器とする機器を用いた。溶媒に CHCl<sub>3</sub> を用いて、ポリスチレン換算で分子量を求めた。

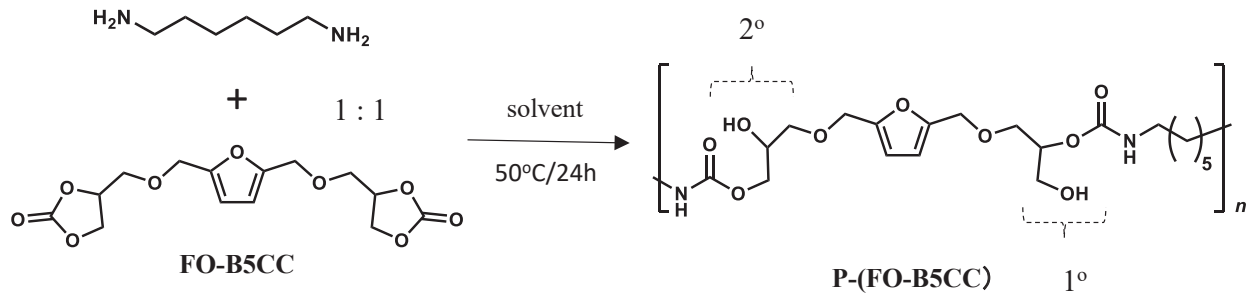
熱分析：

セイコー社製 TG/DTA 6200 を用い、昇温速度を 10°C/min、30°C から 500°C まで昇温させ、N<sub>2</sub> 雰囲気 (250 mL/min) 下で示差熱 - 重量同時測定を行った。

セイコー社製 DSC 6200 を用い、昇温速度を 5°C/min、-60°C から 150°C まで昇温させ、N<sub>2</sub> 雰囲気 (30 mL/min) 下で示差走査熱量測定を行った。試料をテフロン板に広げて、一晚自然乾燥し、さらに 100°C/3h 減圧乾燥したものを熱分析に用いた。

重合反応 (典型例)：

50 mL のナスフラスコに、FO-B5CC 842.4 mg (2.566 mmol) を入れた。DMSO 2.5 mL 加え、ジアミノヘキサン 298.8 mg (2.571 mmol) と TBD 35.9 mg (0.2579 mmol) を入れた。50°C で 24 時間攪拌した (経時変化として、反応液を一部抜き取り、NMR 測定により反応追跡した)。空冷後、反応液を約 200 mL の水に注ぐと、赤褐色の粘性固体が析出した。この上澄みをデカンテーションで取り除き、残った赤褐色液体を 60°C で約 30 分減圧乾燥した。これをメタノールに溶解し、目分量で 1 mL までエバポレーターで濃縮した。この溶液を、エーテル約 200 mL に滴下すると赤褐色の粘性固体が析出した。デカンテーション後、残った赤褐色の粘性固体を 60°C で 3 時間減圧乾燥した。その結果、



Scheme 3. Synthesis of P-(FO-B5CC) from FO-B5CC with 1,6-diaminohexane

薄い褐色の粘性固体として、ポリウレタン P-(FO-B5CC) を 815.7 mg (収率 72%) 得た。

### 3. 実験結果と考察

#### 3-1. 重合反応

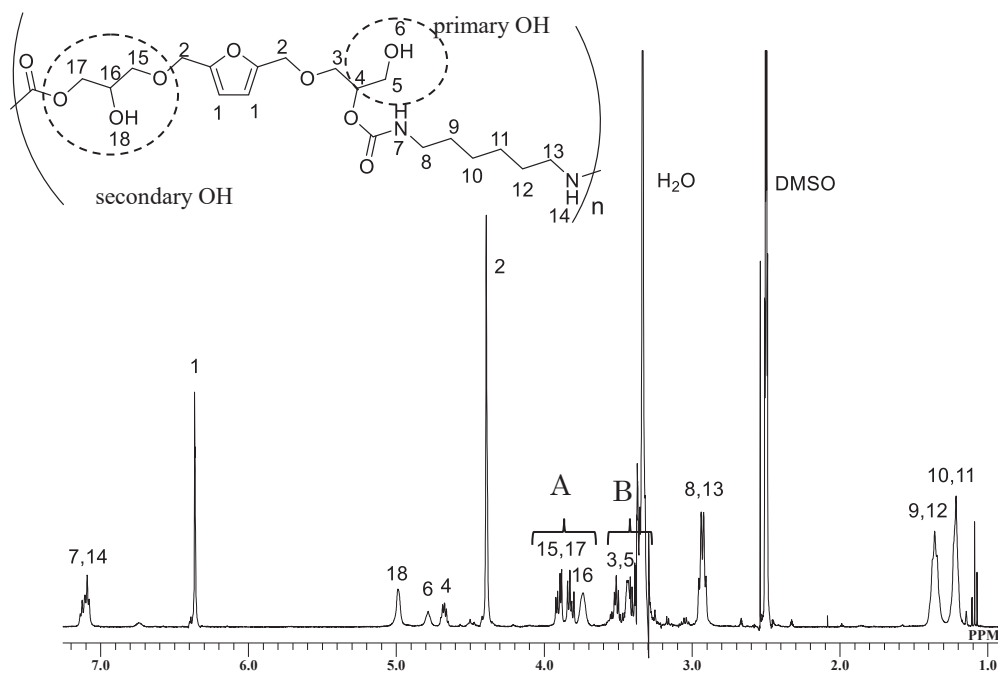
原料 FO-B5CC と 1,6-ジアミノヘキサンの重合 (重付加) 反応を行い、ポリウレタン P-(FO-B5CC) を得ることを試みた (Scheme 3)。ここでは、重付加反応であるために、原料の 5CC 部位とアミノ基が等モル量になるように原料を仕込んだ。

この反応では、その進行状況を追跡できた。具体的には、反応液の  $^1\text{H NMR}$  スペクトル中、6.4 ppm 付近のピークの積分値を 2 プロトン分としたとき、4.2 ppm のピーク (5CC 部位近傍のメチレン部位) の積分値の減少率から反応率を求めた。この結果、約 3 時間の反応で 5CC 部位が 9 割以上反応し、24 時間後にはほぼ定量的に反応した。すなわち定量的に重付加反応が起こったと言える。

#### 3-2. ポリウレタンの帰属とアセチル化

目的とするポリウレタン P-(FO-B5CC) は、水及びエーテル不溶分として、再沈殿を行って粘性固体として得た (収率 72%)。得られた P-(FO-B5CC) の FT-IR 測定の結果、原料の FO-B5CC で観測されていた  $1789\text{ cm}^{-1}$  の吸収は全て消失しており、5CC 部位が完全に反応したことが分かった。さらに、新たなピークとして  $1699\text{ cm}^{-1}$  に、ウレタン部位に基づくピークが観測された。

ポリウレタン P-(FO-B5CC) の  $^1\text{H NMR}$  測定の結果を Fig.3 に示す。重水素交換及び  $^1\text{H}-^1\text{H COSY}$  測定の結果から各ピークを帰属した。また、既報<sup>9)</sup> から、第一級、第二級アルコール部位を帰属した。これらの結果から、Fig.3 中の領域 A に第二級アルコール部位、領域 B に第一級アルコール部位のピークがある。アルコール部位が全て第二級とすると、6.4 ppm のピーク (1) を 2 プロトン分とした時、領域 A のピーク (15, 16, 17) は 10 プロトン分となる。このような考えをもとに、次の計算式で第二級アルコール

Fig.3.  $^1\text{H NMR}$  spectrum of polyurethane P-(FO-B5CC) in  $\text{DMSO}-d_6$

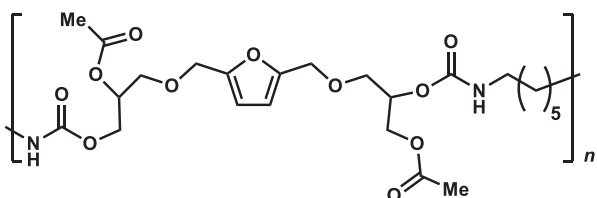


Fig.4. Acetylated P-(FO-B5CC)

部位の割合を求めた。

第二級アルコールの割合

$$= (\text{領域 A の積分値}) / 10 \times 100 \quad (\%)$$

100 - (第二級アルコール部位の割合) を、第一級アルコール部位の割合とした。その結果、第一級アルコール部位は 37%、第二級アルコール部位は 63% であった。

この P-(FO-B5CC) は、DMSO や DMF には溶けたが、クロロホルム等の汎用溶媒には溶解しなかった。そこで溶解性改善のため、さらに誘導化(アセチル化)反応を試みた。ピリジン中、P-(FO-B5CC) を無水酢酸と反応させ、エーテル不溶分としてアセチル化 P-(FO-B5CC) を得た (Fig.4)。収率は 56% であった。<sup>1</sup>H NMR 測定の結果から、ヒドロキシ基へのアセチル基の導入率は、90% 以上と考えられる。ヒドロキシ基が消失した結果、有機溶媒への溶解性は改善し、クロロホルムにも溶けるようになった。

### 3-3. 分子量測定と熱的性質

GPC 測定の結果、アセチル化 P-(FO-B5CC) の数平均分子量は 3460、分子量分布は 2.22 であり、オリゴマー程度であった。反応条件を最適化し、高分子量化を図る必要がある。P-(FO-B5CC) 及びアセチル化 P-(FO-B5CC) の熱的性質の測定結果を Table 1 に示す。

Table 1. Thermal properties

	$T_{ds}$ (°C) <sup>a</sup>	$T_g$ (°C) <sup>b</sup>
P-(FO-B5CC)	237	11.7 <sup>c</sup>
acetylated P-(FO-B5CC)	276	3.4 <sup>c</sup>

<sup>a</sup>5% weight-loss temperature. <sup>b</sup>glass transition temperature.

<sup>c</sup>value at second scan.

5%重量減少の温度  $T_{ds}$  は、いずれも 200°C 以上であり、アセチル化することによってやや温度が上昇したが、大きく変わらなかった。また、ガラス転移温度  $T_g$  は、予想より低く室温以下の温度であった。この低い  $T_g$  は、ポリウレタンの中にフレキシブルな構造が多いためと考えられる。

## 4. まとめ

五員環状カーボネートを分子内に 2 個有するフラン誘導体とジアミンを原料として、重付加反応を行い、対応するポリウレタンを得ることが出来た。また、その化学的構造や熱的性質を明らかにすることが出来た。様々な構造のフラン誘導体をバイオマスから得ることが出来るため、本研究内容は、環境にやさしい高分子創製の一助となりえる。今後、反応条件や化学構造を最適化することで、更なる化学的・熱的性質の改善を図っていく必要がある。

## 参考文献

- [1] Suguru Motokucho, Hiroshi Morikawa, Hisayuki Nakatani, Bart A. J. Noorder: Efficient and environmental-friendly dehydration of fructose to 5-hydroxymethyl-2-furfural in water under high pressure of CO<sub>2</sub>, *Tetrahedron Lett.* 57(42), 4742, (2016).
- [2] Robert-Jan van Putten, Jan C. van der Waal, Ed de Jong, Carolus B. Rasrendra, Hero J. Heeres, Johannes G. de Vries: Hydroxymethylfurfural, a versatile platform chemical made from renewable resources, *Chem. Rev.* 113(3), 1499, (2013).
- [3] Juben N. Chheda, Yuriy Román-Leshkov, James A. Dumesic: Production of 5-hydroxymethylfurfural and furfural by dehydration of biomass-derived mono- and poly-saccharides, *Green Chem.* 9(4), 342, (2007).
- [4] 有田俊雄: 非可食性・未利用資源活用の次世代バイオ包装材料, *食品と容器* 55(10), 618, (2014).
- [5] Steven K. Burgess, Johannes E. Leisen, Brian E. Kraftschik, Christopher R. Mubarak, Robert M. Kriegel, William J. Koros: Chain mobility, thermal, and mechanical properties of poly(ethylene furanoate) compared to poly(ethylene terephthalate), *Macromolecules* 47(4), 1383, (2014).
- [6] Hiroshi Morikawa, Masato Minamoto, Yuuta Gorou, Jun-ichi Yamaguchi, Hisatoyo Morinaga, Suguru Motokucho: Two Diastereomers of *d*-limonene -derived cyclic carbonates from *d*-limonene oxide and carbon dioxide with a tetrabutylammonium chloride catalyst, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 91(1), 92, (2018).
- [7] Janusz Datta, Marcin Wloch: Progress in non-isocyanate polyurethanes synthesized from cyclic carbonate intermediates and di- or polyamines in the context of structure-properties relationship and from an environmental point of view, *Polym. Bull.* 73(5), 1459, (2016).
- [8] Javier Martínez, Juan Fernández-Baeza, Luis F. Sánchez-Barba, José A. Castro-Osma, Agustín Lara-Sánchez, Antonio Otero: An efficient and versatile lanthanum heteroscorpionate catalyst for carbon dioxide fixation into cyclic carbonates, *ChemSusChem* 10(14), 2886, (2017).
- [9] Hidetoshi Tomita, Fumio Sanda, Takeshi Endo: Structural analysis of polyhydroxyurethane obtained by polyaddition of bifunctional five-membered cyclic carbonate and diamine based on the model reaction, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 39(6), 851, (2001).