

二酸化炭素資源化を指向する脂肪族ポリウレタン合成

榎本啓人¹

¹東京工業大学物質理工学院応用化学系 〒152-8552 目黒区大岡山 2-12-1-E4-1

Aliphatic Polyurethane Synthesis Directed towards CO₂ Utilization

Yoshihito Kayaki¹

¹Department of Chemical Science and Engineering, School of Materials and Chemical Technology,
Tokyo Institute of Technology
O-okayama 2-12-1-E4-1, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan

Cyclic urethanes are potential monomers for the production of aliphatic polyurethanes via ring-opening polymerization. In new approaches to six-membered cyclic urethanes derived from CO₂, carboxylative cyclization of aminoalkynes was targeted. To validate the carboxylation of homopropargylamines, an alkenylgold(I) complex was synthesized as a catalytic model intermediate for the 6-*exo* cyclization. Separately, the NHC-Au(I) complex was found to catalyze the selective synthesis of cyclic urethanes in a 6-*endo* fashion from primary propargylamines with CO₂ in 2,2,2-trifluoroethanol.

KEYWORDS: carboxylative cyclization, catalytic intermediate, cyclic urethane, gold complex

1. はじめに

燃焼反応の最終生成物である二酸化炭素を用いる合成反応は、未利用炭素資源の有効利用の観点から大きな意義がある。われわれは、31.1 °C、7.38 MPa をこえた温度・圧力条件で形成される超臨界二酸化炭素を用いる三員環アミン（アジリジン）類との共重合反応により、脂肪族ポリ（ウレタン-アミン）の合成に成功している（Fig. 1）¹⁾。この高分子は水溶液状態で一定温度（下限臨界溶液温度；LCST）を境に白濁する可逆的なスイッチング挙動を示し、溶液状態における温度応答機能を有している。二酸化炭素に由来するウレタン構造の含有率は二酸化炭素の温度・圧力条件によって制御できるものの、最大 70% 台にとどまってい

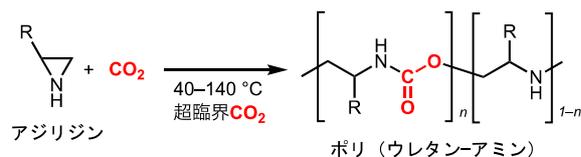


Fig.1. Synthesis of poly(urethane-amine) from CO₂ with aziridines under supercritical conditions.

る。

これに代わる脂肪族ポリウレタン合成法として、環状ウレタンモノマーの開環重合が考えられる（Fig. 2）。ウレタンモノマーを二酸化炭素から合成し重合に至れば、実質的な二酸化炭素由来の高分子合成技術になる。

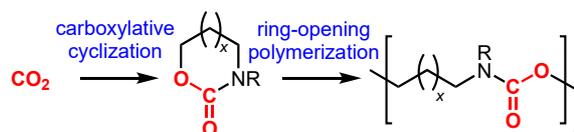


Fig.2. An alternative route to aliphatic polyurethanes.

そのようなアプローチの一環として、われわれはこれまで不飽和アミンの環化カルボキシル化反応をはじめとする触媒的ウレタン合成法を開発してきた^{2,3)}。しかし、得られる生成物は、開環反応に不向きな五員環ウレタンに限られることから、本研究では環員数が異なるウレタン化合物の選択的合成に焦点を当てた。

例えば NHC 金触媒存在下、プロパルギルアミンは

常圧の二酸化炭素と反応し、高効率に五員環ウレタンを与える (Fig. 3) ²⁾。この触媒系に対し、(1)一炭素増炭したホモプロパルギルアミンの適用と、(2)プロパルギルアミンの環化の位置選択性を制御した六員環ウレタン合成を検討した。

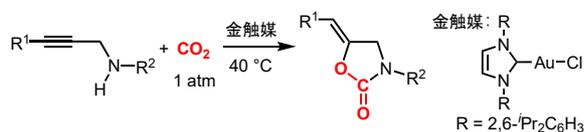


Fig.3. Carboxylative cyclization of propargylamines.

2. 環化カルボキシル化による6員環ウレタン合成研究

2.1 ホモプロパルギルアミンと二酸化炭素の反応

プロパルギルアミンの環化カルボキシル化反応において高い触媒活性を示す NHC 金(I)錯体を用い、ホモプロパルギルアミン **1** と二酸化炭素との反応を試みた。Fig. 4 に示すように、常圧の二酸化炭素雰囲気下、**1a** と化学量論量のヒドロキッド金(I)錯体を THF 中、室温で反応させたところ、カルボキシル化された化合物 **2a** が収率 77% で得られた。さらに置換基が異なる類似の錯体 **2b** の単結晶 X 線構造解析によって、6員環ウレタン骨格を含む構造が裏付けられた。

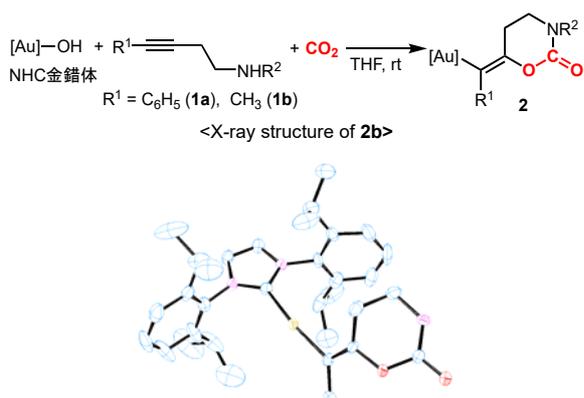


Fig.4. Urethane formation by treatment of hydroxido-gold(I) complex with homopropargylamines under CO₂.

2.2 プロパルギルアミンの 6-endo 選択的環化カルボキシル化反応

NHC 金(I)錯体による第 1 級プロパルギルアミン **3** の環化カルボキシル化反応における溶媒効果を調べたところ、アルコール性溶媒によって反応速度が向上するとともに、これまで生成しなかった六員環ウレタン **4** が得られることを見いだした (Fig. 5)。特に、2,2,2-トリフルオロエタノール (TFE) 中では 13 時間以内に反応は完結し、86% 収率で選択的に 6-endo 環化生成物が得られた。さらに反応中間体モデルを使った検証実験の結果、反応は一旦 5-exo 環化した後、転位を伴う環拡大反応によって見かけ上 6-endo 環化体を与えることが判明した。今後、多様な環状ウレタン合成への応用が期待される結果である。

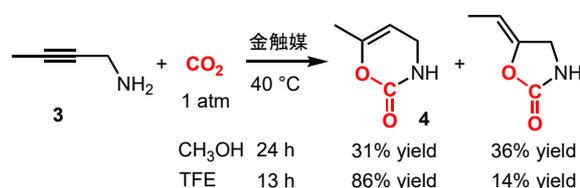


Fig.5. Selective synthesis of 6-membered cyclic urethane from propargylamine and CO₂.

3. まとめ

二酸化炭素固定による脂肪族ポリウレタン合成の基盤技術として、新規な触媒的 6 員環ウレタン合成法を開発した。現在、一連の環状ウレタン生成物の反応性の解明に取り組み、重合研究への展開を図っている。末筆ながら、本研究の推進にあたり貴財団の多大なご支援を受け、改めて拝謝申し上げる次第である。

文 献

- (a) O. Ihata, Y. Kayaki, T. Ikariya, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 717. (b) O. Ihata, Y. Kayaki, T. Ikariya, *Chem. Commun.* **2005**, 2268. (c) O. Ihata, Y. Kayaki, T. Ikariya, *Macromolecules* **2005**, *38*, 6429.
- (a) S. Hase, Y. Kayaki, T. Ikariya, *Organometallics* **2013**, *32*, 5285. (b) S. Hase, Y. Kayaki, T. Ikariya, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 5135.
- (a) K. Yamashita, S. Hase, Y. Kayaki, T. Ikariya, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 2334. (b) A. Ueno, Y. Kayaki, T. Ikariya, *Green Chem.* **2013**, *15*, 425. (c) Y. Kayaki, M. Yamamoto, T. Suzuki, T. Ikariya, *Green Chem.* **2006**, *8*, 1019.