

2E23

クマリン二量体のクリック反応による
ポリエステル合成と分解性評価

(徳島大院理工) ○斎藤光莉・押村美幸・平野朋広

1. 緒言

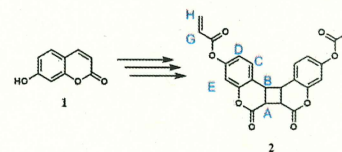
近年、廃プラスチックの有効な処理手段として、ケミカルリサイクルが注目されている。有効な手法の一つとして、低エネルギーで低環境負荷、高効率である光分解があげられる。

クマリン誘導体は、特定波長の光により[2+2]光付加環化反応と開環反応が可逆的に進行する¹。この特徴を利用してポリマーの主鎖にクマリン二量体を導入することで、光照射によりモノマー単位まで分解でき、ケミカルリサイクルを達成できると考えた。さらに、重合反応にクリック反応を用いることで、よりグリーンなポリマー合成法が期待できる。

そこで本研究では、光によってモノマー単位まで分解可能なポリエステルを合成するため、[2+2]光付加環化反応と、続くチオール-エン反応を行った。また、得られたポリマーに光照射を行い、分解挙動を調べた。

2. 実験

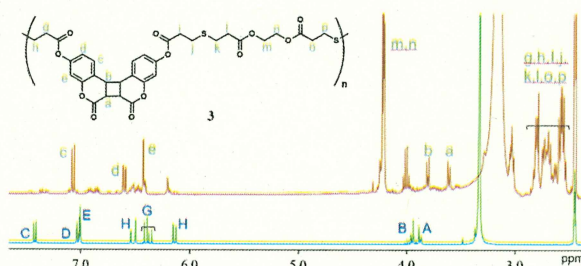
既報²を参考に7-ヒドロキシクマリン (1) の光二量化を行った後、塩化アクリロイルと反応させ、アクリロイル基を2個含むクマリン二量体 (2) を合成した。2とエチレンビス (3-メルカプトプロピオナート) (EBMP) を等量と、塩基触媒を加え、窒素雰囲気下で所定時間反応を行った。光付加環化反応の転化率、生成したポリマーの分子量や末端の構造解析には、¹H NMR、SECおよびMALDI-TOF MSを用いた。



Scheme. Synthesis of 2 from 1.

3. 結果と考察

1の光二量化および塩化アクリロイルとの反応は定量的に進行した。その後、EBMPとのチオール-エン反応を試みた。塩基触媒としてトリエチルアミン (TEA) を加えて40°Cで反応を行った場合、¹H NMRより2のビニル基のシグナル G、H (6~6.5 ppm) が消失したことから、重合の進行を確認した (Figure)。また、SEC

Figure. ¹H NMR spectra of 3 (upper) and 1 (lower) (400 MHz, DMSO-*d*₆, 70 °C).

から得られた数平均分子量 (M_n) は 3.9×10^3 であった。一方TEAを加えて60°Cで反応を行った場合、SECではポリマーの生成が示唆されたが ($M_n = 4.5 \times 10^3$)、¹H NMRではクマリン二量体由来のシグナルが見られず、副反応の進行が示唆された。反応温度が重合反応機構に大きく影響を与えると推測されたことから、温度や触媒などの反応条件の検討を行う。

[1]S. Poplata, A. Tröster, Y.-Q. Zou, T. Bach, *Chem. Rev.*, **116**, 9748–9815 (2016).[2]Y. Chen, K.-H. Chen, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **35**, 613–624 (1997).

光反応とクリック反応を利用したクマリンからの ポリエステル合成とその分解性評価

徳島大院理工 ○押村美幸・斎藤光莉・平野朋広

【緒言】

持続可能な社会の実現に向け、資源の循環的利用や環境負荷低減のために、廃プラスチックの有効な処理手段の開発が求められている。その手法の一つとして、低エネルギーかつ低環境負荷、高効率である光分解反応を利用したケミカルリサイクルに注目した。クマリン誘導体は、特定波長の光により [2+2] 光付加環化反応と開環反応が進行し、可逆的に二量化および開裂が起こる¹。この特徴を利用して当研究室では、クマリン同様に光反応性を有するケイ皮酸二量体とジオールとの重縮合反応により、 $M_n = 3900\text{--}13600$ のポリエステルを合成し、光照射によりモノマー単位まで分解可能であることを報告した²。

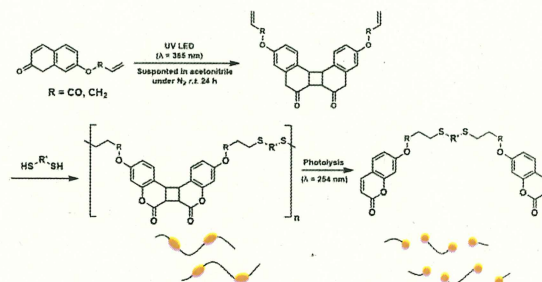
本研究では、ポリマーの主鎖にクマリン二量体を導入し、光照射によりモノマー単位まで分解可能とすることで、ケミカルリサイクルの達成を目指した。クリック反応の一種であるチオール-エン反応を利用することで、よりグリーンなポリマー合成法の開発を試みた。クマリン誘導体の [2+2] 光付加環化反応と続くチオール-エン反応によりポリマーを合成し、光照射を行い、分解挙動を調べた (Scheme)。

【結果と考察】

7-ヒドロキシクマリンから 7-アリルオキシクマリンを合成し (収率 87%)、光二量化反応によりジアリル体を得た (収率 >99%)。その後の AIBN を触媒としたエチレンビス (3-メルカプトプロピオンート) との反応により、付加重合が進行し SEC より $M_n = 9.6 \times 10^3$ のポリマーが得られたことを確認した。DSC より $T_g = 43.1^\circ\text{C}$ となり、主鎖に芳香環を有する PET ($T_g = 62\text{--}77^\circ\text{C}$) と比較して、炭素鎖が長いことため低い値となった。側鎖に芳香環を有するケイ皮酸誘導体を用いたポリエステル ($T_g = 34.9\text{--}91.2^\circ\text{C}$)² でも合成に用いたジオールの剛直性に伴い上昇すると報告されており、本手法で合成したポリエステルでもジチオールの剛直性を変化させることで T_g が向上すると考えられる。

合成したポリマーのクロロホルム溶液に波長 254 nm の光を 12 時間照射したところ、¹H NMR より二量体由来のシクロブタン環のシグナル (A, B) が低磁場シフトしたことから、シクロブタン環が開裂し、分解反応が進行したことを確認した (Figure a)。また SEC より、ピークが低分子量側にシフトし、分子量が減少したことから、分解が進行したことを確認した (Figure b)。

1. G. M. J. Schmidt, *Pure Appl. Chem.* **1971**, 27(4), 647.
2. K. Abe, M. Oshimura, R. Kawatani, T. Hirano, K. Ute, *Polymer* **2024**, 306, 127204.



Scheme. Synthesis and degradation evaluation of photodegradable polymers derived from 7-hydroxycoumarin dimers and dithiols.

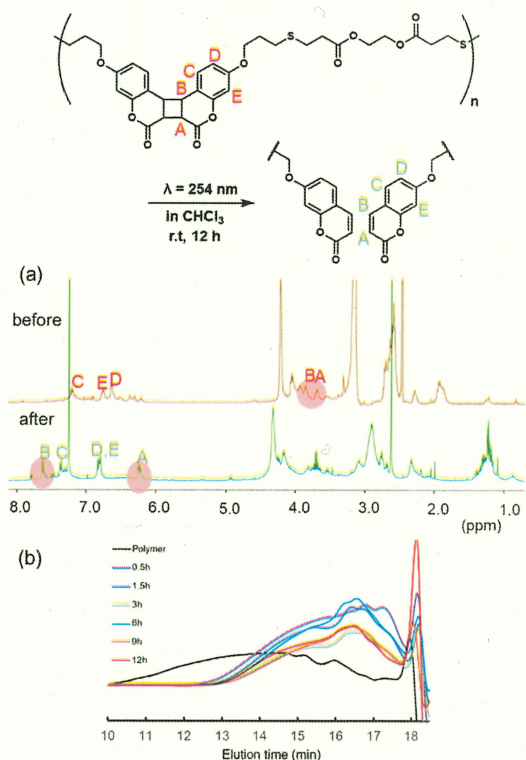


Figure. (a) ¹H NMR spectra of the products upper: DMSO-*d*₆, 70 °C, 400 MHz, lower: CDCl₃, 25 °C, 400 MHz and (b) SEC curves of the degradation products.

Synthesis and degradation of polyesters from coumarin derivatives using photo and click reaction

Miyuki Oshimura, Hikari Saito, Tomohiro Hirano (Department of Applied Chemistry, Tokushima University, 2-1, Minami-Josanjima, Tokushima 770-8506, Japan) Tel & Fax: +81-88-656-7404, E-mail: oshimura@tokushima-u.ac.jp