

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 13 日現在

機関番号：32660

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K15325

研究課題名（和文）ひずみの大きな5員環エーテルと二酸化炭素の共重合による新規ポリカーボネート合成

研究課題名（英文）Synthesis of aliphatic polycarbonate via copolymerization of 5-membered cyclic ethers with large distortion and carbon dioxide

研究代表者

本田 正義 (Honda, Masayoshi)

東京理科大学・工学部工業化学科・助教

研究者番号：70734078

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：5員環の環状エーテルである1,4-エポキシシクロヘキサンを、1,4-シクロヘキサジオールから一段階で合成できる新規固体触媒を開発した。適切な反応条件で行うことで、低沸点の副生成物の生成を抑制することができ、蒸留によって目的物を単離することに成功した。また、DFT計算の結果、この環状エーテルは、5員環の中では比較的大きな環歪みエネルギーを持つものの、CO₂との共重合が進行するほどのものではないことが明らかになった。この結果をもとに、様々な環状エーテルとCO₂の共重合の可能性を模索したが、より多くの外部からのエネルギーを必要とするため、より耐熱性の高い触媒の開発が求められる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ジオールの脱水によって選択的に環状エーテルを合成することは意外と難しいが、本研究で開発した固体触媒は、一段階で合成できるだけでなく、グラムスケールで比較的大量に合成が可能である。この反応系を利用して様々な基質に適用することができれば、高価で手に入りづらかったモノマーが容易に入手できるようになる。また、エポキシドとCO₂の共重合を進行させるためには、環状エーテルの環歪みエネルギーが重要な役割を果たしており、十分に大きな環歪みエネルギーを持つ基質を設計する必要があることを明らかにした。本研究手法により、CO₂を取り込む新たなポリマーを開発し、低炭素社会の実現に貢献していく。

研究成果の概要（英文）：A new heterogeneous catalyst was developed for the synthesis of 1,4-epoxycyclohexane, one of the five membered cyclic ether, from 1,4-cyclohexanediol. Under the optimized reaction conditions, the formation of by-products with low boiling point can be suppressed, where as a result 1,4-epoxycyclohexane can be isolated by a simple distillation. DFT calculation indicated that 1,4-epoxycyclohexane has a relatively large ring strain among the five membered ring cyclic ethers, but not enough to initiate the alternating copolymerization with CO₂. Based on these results, the possibility of the alternating copolymerization with CO₂ and various epoxides. However, it revealed that it required more energy input for the considered epoxides and it is expected that the development of a new catalyst with high heat resistance.

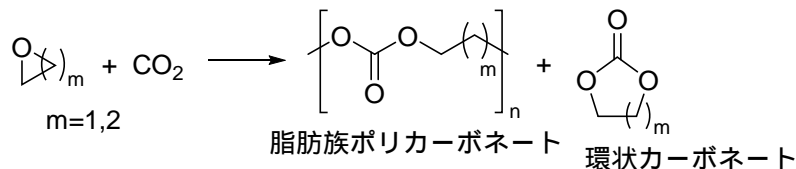
研究分野：触媒化学、高分子化学

キーワード：二酸化炭素 環状エーテル ポリカーボネート 固体触媒 ジオール

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

環状エーテルと二酸化炭素 (CO₂) の共重合による脂肪族ポリカーボネート合成は、最初の報告から半世紀以上が経過し、数多く研究されてきた。しかし重合が進行する環状エーテルはごく一部に限定されている。環状エーテルの構造に着目すると、3員環エーテルであるエポキシドと、4員環エーテルであるオキセタンのみが報告されている。これに対し本研究は、よりエネルギー的に安定な5員環エーテルとCO₂の共重合に挑戦する。



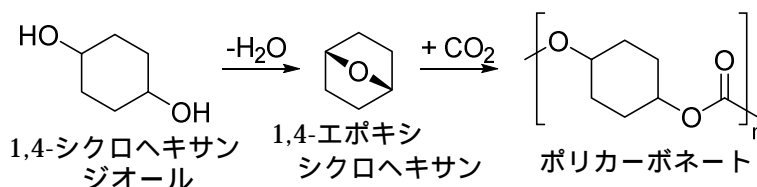
Scheme 1. 環状エーテルとCO₂からの脂肪族ポリカーボネート合成

この共重合を進行させるため、これまでに報告されている重合結果に着目した。エポキシドとCO₂の共重合では、側鎖構造の違いにより、三通りの反応結果が存在する。Scheme 1において、

重合によりポリカーボネートが生成する、重合は進行しないが環状カーボネートは生成する、何も反応しない、である。すなわちエポキシドの環ひずみエネルギーだけでなく、側鎖構造の違いによっても、反応経路が異なることを示している。そこで、エポキシドが開環してCO₂が挿入された反応中間体のC-O結合距離に着目した。重合により脂肪族ポリカーボネートが生成する場合はこの距離が長く、分子内環化により環状カーボネートが生成する場合はこの距離が短くなっていると予想した。この値を、重合が進行するか、分子内環化が進行するかを判断する指標に使い、さらに複雑な環状エーテルの重合可能性を探っていく。これにより、今まで達成されなかった新規ポリカーボネートの創出につなげていく。

2. 研究の目的

Scheme 2のように、歪みの大きな5員環エーテルとCO₂の共重合による脂肪族ポリカーボネートの合成を行う。



Scheme 2. 本研究における脂肪族ポリカーボネート合成

(1) 1,4-エポキシシクロヘキサンを収率80%以上で得る固体触媒を開発する

この反応は、有機合成でも、片側のOH基をハロゲン化し、環化するという多段階反応が必要であり、難易度が高い。また、安価な1,4-シクロヘキサンジオールから合成できるため、工業的にも大きなメリットがある。本研究では、この反応に有効な固体触媒を開発し、反応機構を解明する。

(2) 1,4-エポキシシクロヘキサンとCO₂の交互共重合を行い、新規ポリカーボネートの熱物性と機械物性を明らかにする

5員環エーテルの代表例であるテトラヒドロフラン (THF) は環ひずみが小さく、本反応のようなアニオン重合では開環しない。一方、本研究で用いる1,4-エポキシシクロヘキサンは、大きく歪んだ構造を持つため、開環する可能性が高い。特に、前述した反応中間体のC-O結合距離が長くなるため、重合が進行することが期待できる。この新規ポリカーボネートを合成し、熱物性と機械物性を明らかにする。主鎖にシクロヘキサン環を持つことから、芳香族化合物のように紫外線を吸収しない等、うまくいけば幅広い用途を持つ可能性がある。

(3) 環状エーテル構造を持つバイオマス由来化合物に計算化学的手法を適用し、CO₂との共重合が進行するか否かを検証する

これまでに報告されている様々な3員環と4員環のエーテル、本研究で用いる5員環エーテルとTHFに対してDFT計算を行い、重合が進行するか否かを判断する指標を作成する。この指標を基に、糖類などのバイオマス由来化合物のような、より複雑な環状エーテルの重合可能性を予測する。

3. 研究の方法

(1) 固体酸触媒を用いて反応を行い、目的生成物の収率向上を図る。1,4-エポキシシクロヘキサンの合成は、脱水反応であるため、流通系の反応装置を用い、固体酸触媒を試験する。ゼオライ

ト等の細孔径内で選択的に反応が進行するよう、6Å以上の大きな細孔を持つものを中心に試す。また、反応機構を調べるため、cis体、trans体の1,4-シクロヘキサジオールを基質に用いた経時変化を行い、選択率や反応速度の比較から反応経路を予想する。

(2) 5員環エーテルとCO₂の交互共重合に有効な触媒系を探索する。これまで、3員環エーテル(エポキシド)とCO₂の共重合に有効であると報告されているものを適用する。また、得られたポリマーの熱物性として、ガラス転移温度と熱分解温度を測定する。フィルムが作成できれば、ヘーズ測定や、XRD測定による結晶化度の算出、引張強度も測定する。

(3) DFT計算により、環ひずみのエネルギーと反応中間体のC-O結合の距離を算出する。うまくいけば、糖由来化合物にも適用し、重合が進行するかどうかを予想する。

4. 研究成果

(1) 1,4-シクロヘキサジオールからの1,4-エポキシシクロヘキサン合成では、酸触媒として、細孔径の異なるゼオライトと金属酸化物を約20種類試験した。反応の副生成物として3-シクロヘキセン-1-オールやジエン類、溶媒のアルコールと反応した1,4-シクロヘキサジオールが得られた。細孔径の小さいゼオライトでは、反応がほとんど進行しなかった。また、細孔径の大きなゼオライトでは、反応率は高かったものの、副生成物の選択率が高くなってしまった。ゼオライトの細孔内は、原料や生成物が通り抜けるには十分な空間であると考えられるが、立体的に反転できるほど十分な大きさではないため、E1脱離の方が優先して進行したと予想される。これに対し、金属酸化物では、目的とする1,4-エポキシシクロヘキサンの収率が高くなった。こちらは周囲に遮るものがないため、立体的に反転することができSN2反応が優先したと考えられる。

一方、単なる金属酸化物では、多くの副生成物が生成し、1,4-エポキシシクロヘキサンの単離・精製は困難であった。そこで、2級アルコールを強く吸着する酸化物を担持し、1,4-エポキシシクロヘキサンの収率向上を図った。その結果、1-20wt%のいずれの担持量においても、1,4-エポキシシクロヘキサンの収率はほとんど変化しなかったが、低沸点の副生成物の割合が劇的に減少した。これは担持した酸化物に、3-シクロヘキセン-1-オールなどの副生成物も吸着・反応したことで、より高沸点の化合物へと変換されたと考えられる。これにより、1,4-エポキシシクロヘキサンの収率は向上しなかったが、簡単な蒸留により目的生成物を単離することに成功した。

本研究期間では、1,4-シクロヘキサジオールからの1,4-エポキシシクロヘキサン合成のみに着目して実験を進めたが、今後は、様々なジオールからの環状エーテル合成に取り組んでいく。本研究により、適切な触媒が開発できたことから、類似の反応条件において反応が進行すると予想される。CO₂との共重合に限らず、様々な構造の環状エーテルの合成を試みる。

(2) 得られた1,4-エポキシシクロヘキサンとCO₂との共重合を試みたが、反応は進行しなかった。DFT計算により、1,4-エポキシシクロヘキサンの環歪みエネルギーを計算したが、当初の予想よりはるかに小さく、4員環エーテルであるオキセタンの約半分の値であった。そのため、5員環エーテルの中では比較的大きな環歪みエネルギーを持つものの、CO₂との共重合が進行するほど十分ではないことが明らかになった。

(3) DFT計算により、様々な環状エーテルの環歪みエネルギーを算出する方法を確立し、過去に報告されている実験値ともよく一致することを確認した。本研究では、CO₂と共重合する可能性を調べたが、結局は、これまでに報告されているエポキシドの環歪みエネルギーが十分に大きく、従来定説を裏づける結果となった。一方、当初予想していた、反応中間体のC-O結合の距離による選択性の違いについては、単に反応中間体の構造最適化を行うだけでは目的の構造に計算が収束しなかった。すなわち、基質の構造のみからは反応の選択性は予想できないと結論づけられた。このことから、触媒に基質が配位した反応中間体構造を計算したが、触媒の中心金属を計算に含めなければならないこと、触媒の配位子が大きく、計算に含める原子の数が多いことから、時間がかかってしまい、比較・検討するために十分なデータがまだ得られていない。これに関しては引き続き計算を進めていくことで、実験的には得られなかった知見が得られるものと考えている。

以上より、本研究では、環状エーテルであるモノマー合成においては、適切な触媒と反応条件を明らかにすることができた。こちらは反応装置の改良等も必要であったことから、研究期間内には論文として発表するに至らなかったが、近い将来、成果として発表することを予定している。

また、ポリマー合成に関しては顕著な成果は出なかったものの、重合が進行するかどうかを判断する手法を確立することができた。今後、この手法を、さらに幅広く適用することにより、CO₂と重合する新たな基質を見つけ、新規の脂肪族ポリカーボネート合成につなげていく。また、従来の有機金属錯体では熱安定性が低く、反応温度が100°C程度までしか適用できないという課題がある。新規の脂肪族ポリカーボネートを合成するためには、有機金属錯体だけでなく、無機化合物も含めて、高温でも耐えられる新たな触媒開発が求められることも明らかになった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------