

令和 6 年 6 月 3 日現在

機関番号：22604

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2022～2023

課題番号：22K18927

研究課題名（和文）ポリエステルから高付加価値有機分子への直接変換を可能とする革新的触媒の設計・開発

研究課題名（英文）Design and development of innovative catalysts for direct conversion of polyesters to value-added organic molecules

研究代表者

三浦 大樹（Miura, Hiroki）

東京都立大学・都市環境科学研究科・准教授

研究者番号：20633267

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：ポリエステルの炭素資源としての利用を目的として、不活性なC-O結合の変換反応の開発を進めた。まずアルキルエステルの変換を可能とする触媒系の開発をすすめたところ、担持金ナノ粒子触媒がジシラン存在下においてエステル中の安定なC-O結合を効率的にC-Si結合へと変換し、対応するアルキルシランを高収率で与えることを明らかにした。触媒表面の分析や速度論的な反応機構解析を詳細に行った結果、金ナノ粒子と担体が協働することで目的のC-O結合変換が効率的に進行することを明らかにした。さらに本手法を用いることでポリエステルなどの高分子化合物から有機ケイ素化合物モノマーを合成できることも明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

廃棄ポリマーの森林及び海洋での蓄積が深刻な環境問題として挙げられている。これまでケミカルな循環法として、ポリマーをアルカリ条件での加溶媒分解によって原料モノマーへ回帰させる方法や、改質によるガス化が提案されてきたが、高エネルギー負荷型変換であった。本研究では担持Au触媒がポリマーを解重合しつつ、そのモノマーユニットを高付加価値化成品へと直接変換出来ることを明らかにした。これは環境問題の解決に貢献するだけでなく、多量に存在する廃棄ポリマーに対して革新的な使用用途を与えることができることから、炭素資源循環にも大きく貢献できる重要技術といえる。

研究成果の概要（英文）：We have developed a catalyst system for the conversion of unactivated C-O bonds. First, we developed a catalyst system for the conversion of alkyl esters, and found that supported gold nanoparticle catalysts efficiently promoted the conversion of stable C-O bonds in esters to C-Si bonds in the presence of disilane to give the corresponding alkylsilanes in high yields. Detailed analysis of the catalyst surface and kinetic study revealed that the cooperation of Au nanoparticle and supports was responsible for the efficient conversion of C-O bonds. Furthermore, the present Au catalytic system can promote the depolymerization and silylation of polyesters to give the corresponding organosilicon compound monomers.

研究分野：触媒化学

キーワード：担持金触媒 C-O結合変換 ポリエステル解重合

1. 研究開始当初の背景

ポリエチレンテレフタレート (PET) に代表されるポリエステル (PE) は、容器、衣料繊維などの材料として我々の生活に不可欠である。一方、海洋ゴミとして年間約 800 万トン以上が蓄積されるなど、廃棄 PE が生態系に大きな悪影響を与えていることが今や世界的問題となっている。今後持続可能な社会の実現のために、循環利用の効率化や生分解性の高い PE の開発とともに、廃棄 PE の新たな利用法の開発が必要である。現在、PET ボトルなどの PE のケミカルな循環法として、ポリマーをアルカリ条件での加溶媒分解的解重合によって原料モノマーであるジカルボン酸とジオールへ回帰させる方法や、改質によるガス化が採用されているが、高エネルギー負荷型化学変換であるため、経済的メリットが少なく普及は十分ではなかった。一方我々は、金ナノ粒子がソフトな Lewis 酸性など他の金属には無い興味深い性質を示すことに着目し、金ナノ粒子を基盤とした触媒を反応機構の観点から精密に設計することで、様々な有機分子の効率的変換反応に対して優れた反応効率と環境調和性を両立する触媒系を構築してきた。またごく最近、担持 Au 触媒が C-O 結合の C-B 結合への変換反応に対して、従来報告されてきた均一系金属錯体触媒よりも 2 ケタ高い触媒活性を示すなど、担持 Au 触媒が C-O 結合変換に対して高い潜在性を有することも明らかにしている。しかし、PE の基本骨格であるカルボン酸アルキルは基幹原料であるアルコールから容易に誘導出来るにもかかわらず、エステル結合 (sp³ C-O 結合) が極めて安定で、かつカルボン酸アニオンの脱離能が著しく低いために単純カルボン酸エステルの求核置換反応におけるアルキル求電子剤として利用は極めて困難というのが現在も有機合成化学分野における共通認識であり、ハロゲン化アルキルやアルキルトリフラートなどコスト負荷の大きな試薬合成を経るのが現状である。一方で我々は、金ナノ粒子が有する一電子酸化還元能に着目し、1 電子移動過程を含んだ場合にのみ進行する反応が電子源を共存させた場合に効率的に進行することや、反応中にラジカル中間体が発生することを予備的な検討で確認した。これらの過程で得た知見を活かすことで、PE 中の C-O 結合の 1 電子移動型開裂を伴う有用有機分子合成が実現可能と考えた。

2. 研究の目的

廃棄 PE の新しい用途として有用化成品の優れた供給源となる化学プロセスの開発が進めば、現代の廃棄 PE 問題の解決に大きく貢献するとともに、すでに多量に存在する PE を中心とした新しい資源循環体系の構築や、そこから誘導される化成品化学の発展も期待が出来る。そこで本研究では、様々な PE を高付加価値有機分子へと直接変換できる触媒系の開発を目的に以下の項目について検討を行った。

(1) 単純カルボン酸エステルの C-O 結合の直接変換を可能とする触媒系の開発

PE はモノマーがエステル結合で連結されている。単純カルボン酸エステルの sp³ C-O 結合は金属触媒によって切断が可能であるが、安定な中間体発生のために C-C 多重結合がアルキル鎖中に不可欠とされている。しかし、PE はこのような安定化部位のない極めて単純なアルキル鎖で構成されるため、まずエステル中の低反応性 sp³ C-O 結合の変換を可能とする新規な触媒反応の開発を検討した。

(2) ポリエステルをアルキル源とする高付加価値有機分子合成の展開

①の検討で開発したエステル変換用触媒を用いてポリエステルを多種の高付加価値有機分子へと高効率に変換できる触媒反応系の開発を検討した。

3. 研究の方法

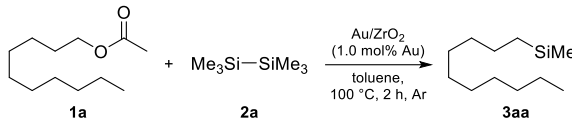
担持 Au 触媒は析出沈殿法によって調製した。蒸留水に金の前駆体(HAuCl₄), 担体を加え, NaOH を用いて pH を 7 に調整し, 70 °C にて 1 h 攪拌した。得られた粉末に対して焼成および水素還元を行い, 担持 Au 触媒を得た。生成物の定性・定量には GC, LC, GC-MS, NMR を用いた。調製した触媒は種々の分光学的手法によって構造解析を行った。

4. 研究成果

(1) 単純カルボン酸エステルの C-O 結合の直接変換を可能とする触媒系の開発

Decyl acetate (**1a**)と hexamethyldisilane (**2a**)の反応を Au/ZrO₂ 触媒を用いて検討したところ、反応が効率的に進行し、対応するアルキルシラン(**3aa**)が良好な収率で得られた (Table 1). 一方、Au に代えて Ni, Cu, Pd, Ag あるいは Pt を ZrO₂ に担持した触媒は本反応に対して全く活性を示さなかった。担体の効果は大きく、ZrO₂ と同じ両性酸化物である Al₂O₃ を用いた場合は良好な収率で生成物を与えたのに対して、表面に塩基性を持たない SiO₂, TiO₂ を担体とした場合はほとんど反応が進行しなかった。本反応は空気下でも進行し、厳密な雰囲気制御が不要な点で今後のスケール化に対して有利であると考えられる。続いてアルコールから容易に誘導できる脂肪族エステルの適用範囲を検討した (Table 2). Au/ZrO₂ 触媒存在下、ジシランをケイ素源とすることにより種々の 1 級及び 2 級アルキルエステルのシリル化が良好に進行し、対応する有機ケイ素化合物が良好な収率で得られた。またアリルおよびベンジル位におけるシリル化にも有効であった。プロパルギルエステルを基質とした場合には γ 位で選択的な C-Si 結合形成が起こり、対応するアレニルシランが高収率で得られることが分かった。一方、アルキルエーテルを基質とした場合、C-O 結合が開裂し、C-Si 結合および O-Si 結合が生成し、対応するアルキルシランがそれぞれ高収率で得られた (Table 2). シクロプロピル基を有する基質を用いてラジカルクロック実験を行ったところ、シクロプロパン環が開環するとともに、その末端部位にシリル基が導入されたことから、本反応に C-O 結合のホモリシスによるアルキルラジカル生成が含まれることが強く示唆された。

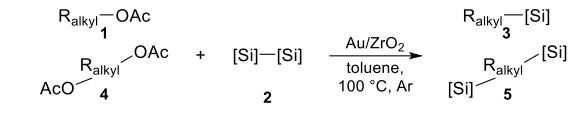
Table 1. Au/ZrO₂-catalyzed silylation of C(sp³)-O bond^a



Entry	Variation from the standard condition	Yield of 3aa (%) ^b
1	none	88
2	Ni, Cu, Pd, Ag or Pt instead of Au	0
3	Al ₂ O ₃ instead of ZrO ₂	69
4	SiO ₂ , TiO ₂ instead of ZrO ₂	<12
5	Under open air	93

^aReaction conditions: **1a** (0.30 mmol), **2a** (0.9 mmol), toluene (1.0 mL). ^bYields were determined by GC analysis by using biphenyl as an internal standard.

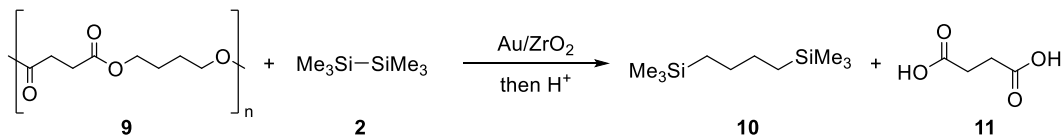
Table 2. Substrate scope of substrates



^a C₁₀H₂₁-[Si]: SiMe₂O^tBu : 54%, SiMe₂OTMS : 72%, SiMe₂Ph : 63%
 91%
 79%
 77%
 82%
 59%
 R = *p*-Me : 83%, R = *p*-CF₃ : 89%, R = *m*-Cl : 77%
 R = Ph : 89%, R = ^tBu : 69%, R = SiMe₂Ph : 80%
 82%
 R = Cl : 82%, R = OAc : 95%

(2) 担持 Au 触媒によるポリエステルの解重合的シリル化

(1)の検討で安定な C(sp³)-O 結合の変換を可能にする触媒反応が開発できたことから、ポリエステルの分解に展開した。Au/ZrO₂ 触媒を用いて、ポリエステルの 1 つである Polybutylene succinate (**9**)とジシランの反応を検討したところ、解重合的シリル化が良好に進行し、目的のジシリルアルカン(**10**)及びジカルボン酸(**11**)が良好な収率で得られた (Scheme 1)。さらに Au/ZrO₂ 触媒は種々のポリエステル及びジシランの反応に対して高い活性を示した。また、本触媒反応はグラムスケールのポリエステルの分解にも有効であった。



Scheme 1. Depolymerizative silylation of polyester over a supported Au catalyst

以上本研究では、担持 Au 触媒とジシランを用いることで安定な C-O 結合を C-Si 結合へと効率的に変換できることを明らかにした。さらにこの触媒系を用いることで、ポリエステルを解重合しつつ、対応する有機ケイ素化合物へと直接変換できることを見出した。これらの触媒系はいずれも容易に再利用可能であり生成物への金属の混入がないなど高い環境調和性能を有していた。廃棄ポリマーなどの未利用炭素資源の有効利用は持続可能な社会の実現のためには不可欠な技術であり、今後触媒系をさらに発展させることでより高度な炭素資源循環体系の確立が期待できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Miura Hiroki, Doi Masafumi, Yasui Yuki, Masaki Yosuke, Nishio Hidenori, Shishido Tetsuya	4. 巻 145
2. 論文標題 Diverse Alkyl-Silyl Cross-Coupling via Homolysis of Unactivated C(sp ³)-O Bonds with the Cooperation of Gold Nanoparticles and Amphoteric Zirconium Oxides	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 4613 ~ 4625
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.2c12311	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Miura Hiroki, Yasui Yuki, Masaki Yosuke, Doi Masafumi, Shishido Tetsuya	4. 巻 13
2. 論文標題 Deoxygenative Silylation of C(sp ³)-O Bonds with Hydrosilane by Cooperative Catalysis of Gold Nanoparticles and Solid Acids	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 6787 ~ 6794
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.3c00973	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Miura Hiroki, Ameyama Kaede, Shishido Tetsuya	4. 巻 366
2. 論文標題 Harnessing Supported Gold Nanoparticle as a Single Electron Transfer Catalyst for Decarboxylative Cross Coupling	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Advanced Synthesis & Catalysis	6. 最初と最後の頁 62 ~ 69
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adsc.202300462	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Doi Masafumi, Miura Hiroki, Shishido Tetsuya	4. 巻 26
2. 論文標題 Borylation of Stable C(sp ³) ₂ Bonds of Alkyl Esters over Supported Au Catalysts	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 2902 ~ 2907
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.4c00225	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

[学会発表] 計11件(うち招待講演 6件/うち国際学会 2件)

1. 発表者名 岡本 紗椰香、土井 雅文、安井 祐希、三浦 大樹、宍戸 哲也
2. 発表標題 担持Au触媒を用いたポリエステル分解重合的シリル化
3. 学会等名 日本化学会 第103春季年会(2023)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 三浦 大樹、土井 雅文、安井 祐希、宍戸 哲也
2. 発表標題 金ナノ粒子-両性酸化物の協働によるC(sp ³)-O結合のシリル化
3. 学会等名 第68回有機金属化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 土井雅文・安井祐希・三浦大樹・宍戸哲也
2. 発表標題 担持Au触媒を用いたC(sp ³)-O結合ホモリシスによる有機ケイ素化合物合成
3. 学会等名 第130回触媒討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 安井祐希・土井雅文・三浦大樹・宍戸哲也
2. 発表標題 担持金触媒を用いるアルキルエステルとヒドロシランのシリルクロスカップリング
3. 学会等名 第130回触媒討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 三浦大樹
2. 発表標題 高効率有機分子変換を可能とする金-他元素協働作用型固体触媒の開発
3. 学会等名 2023年度フロンティア材料研究所 学術賞受賞記念講演会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 三浦大樹
2. 発表標題 異種元素協働で拓く不均一系有機合成の新展開
3. 学会等名 第19回触媒化学ワークショップ 静岡（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 三浦大樹
2. 発表標題 分子間結合形成を促進する 金ナノ粒子-他元素協働触媒作用
3. 学会等名 第132回触媒討論会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Hiroki Miura
2. 発表標題 Supported Gold Nanoparticles as Single-Electron Transfer Catalysts for Cross-Coupling Reactions
3. 学会等名 International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2023 (C&FC2023)（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Hiroki Miura
2. 発表標題 Silylation of Stable C-O bonds by Supported Gold Catalysts and the Application for Depolymerization of Polyesters
3. 学会等名 Asian Polyolefin Workshop 2023 (AP02023) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 三浦大樹
2. 発表標題 炭素資源循環に資する不均一系有機合成反応
3. 学会等名 日本化学会 第104春季年会(2024) (招待講演)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 土井雅文・岡本紗椰香・安井祐希・三浦大樹・宍戸哲也
2. 発表標題 担持Au 触媒を用いたポリエステル分解重合的シリル化
3. 学会等名 第 12 回JACI/GSC シンポジウム
4. 発表年 2023年

〔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
---------	---------