

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 9 日現在

機関番号：84421

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410197

研究課題名(和文) 二酸化炭素とグリセロールを原料とする新規ポリカーボネート類の創製

研究課題名(英文) Synthesis of polycarbonates using carbon dioxide and glycerol as starting materials

研究代表者

三原 正稔 (Mihara, Masatoshi)

地方独立行政法人大阪市立工業研究所・有機材料研究部・研究主任

研究者番号：70416296

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：二酸化炭素とグリセロールの両者を原料として利用し、鎖状のグリセロールトリカーボネート及び環状のグリセロールジカーボネートを選択的に合成することに成功した。得られたカーボネート類は、ポリ乳酸用の改質剤として、加工性を向上させることが示された。本法は、未利用資源から機能性材料へ変換する好例の1つとして考えられる。

研究成果の概要(英文)：The selective synthesis of linear tricarbonates of glycerol and cyclic dicarbonates of glycerol using glycerol and carbon dioxide simultaneously as the starting materials is achieved. The prepared carbonates could be applied to a modifier for polylactic acid, showing the improvement of the processability. This method is regarded as a good example for converting unutilized resources into functional materials.

研究分野：有機合成

キーワード：二酸化炭素 グリセロール カーボネート

1. 研究開始当初の背景

2013年度の日本の二酸化炭素の総排出量は13億トンにのぼり、その削減や有効利用は急務の課題である。そのため、安価で毒性がなく豊富に存在する二酸化炭素を理想的なC₁源としてとらえ、有用化合物へ変換する方法が活発に研究されている。またグリセロールも、近年のバイオディーゼル燃料の生産に伴い、世界で年間100万トン以上もの副生が見込まれ、有効利用が強く望まれている。

既に我々は、硫黄やセレン触媒と一酸化炭素を用いるカルボニル化反応を利用し、グリセロールから効率よくグリセロールカーボネートを合成することに成功している。また、アミジン基(DBU)が二酸化炭素を可逆的に脱着できる性質を利用し、触媒量のDBUと二酸化炭素を用いるキナゾリン誘導体の合成およびアミジン基を表面に持つ再分散可能な機能性ポリマーの合成に成功している。

2. 研究の目的

本研究では、これらの知見を基にして、二酸化炭素とグリセロールの両者を原料として用いる、新規機能性カーボネート類の合成を目指した。

(1) カーボネート合成法の開発

二酸化炭素とグリセロールから種々のカーボネート類を合成する方法を開発する。まず、グリセロールのジ・トリカーボネート化の条件を明らかにする。次いで、ジ・トリカーボネート化の条件を基にして、ポリカーボネートの合成を行う。

(2) 機能性カーボネート類への展開

上記で得られたカーボネート類を機能性材料として利用する。求電子剤のアルキル鎖長や骨格を変化させることにより、所望の物性もつ化合物へと誘導する。

3. 研究の方法

(1) カーボネート合成法の開発

二酸化炭素とグリセロールからのカーボネート類の合成において、アルキル化剤として臭化ブチルを用いて、種々の条件を検討する。まず、有機強塩基がカーボネート類の収率へおよび影響を調べ、次いで、二酸化炭素の圧力、反応温度、溶媒、原料の量比などの諸条件を検討する。その際、生成物として、鎖状のジカーボネート体およびトリカーボネート体が選択的に合成できる条件を示す。最後に、トリカーボネート体が最も効率良く得られる条件を用いて、ポリカーボネートへの変換を試みる。

(2) 機能性カーボネート類への展開

合成したグリセロールのトリカーボネート体、ジカーボネート体、ポリカーボネート体を、樹脂の改質へ利用する。ここでは、再生可能資源である二酸化炭素とグリセロールを原料とする特徴を生かすため、バイオプラスチックの代表であるポリ乳酸に焦点をあて、その加工性について検討する。ポリ乳酸と合成したカーボネート類を混練後、成形し、カーボネート類の構造の違いが、加工性に与える影響を調べる。

4. 研究成果

(1) カーボネート合成法の開発

二酸化炭素とグリセロールと臭化ブチルを有機強塩基存在下で反応させたところ、鎖状のトリカーボネート体 **1a** に加えて、環状のジカーボネート体 **2a**、グリセロールカーボネート **3** の3つの混合物が主生成物として得られた(図1)。その際、*t*BuTMG (*N*-*tert*-butyl-*N'*, *N'*, *N''*, *N''*-tetramethylguanidine) を有機強塩基として用いた場合に、**1a** の生成比が最も高くなった。さらに、種々の反応条件を検討した結果、下記の条件で反応させた場合に、目的の **1a** が89%の収率で得られることが明らかになった。

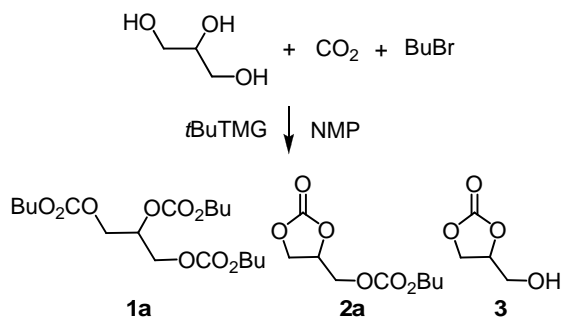


図1 二酸化炭素とグリセロールと臭化ブチルからのカーボネート類の合成

1a の合成条件:

glycerol (1 mmol), CO₂ (0.7 MPa), BuBr (10 eq),
tBuTMG (6 eq), NMP (1 mL), 25 °C, 18 h

本反応は、臭化ブチル以外の様々なハロゲン化アルキルへ適用することができ、1級や2級のハロゲン化アルキルに加えて、官能基を有するハロゲン化アルキルからも対応するトリカーボネート **1a-g** が得られた (図2)。ただし、3級のハロゲン化ブチルや2位にメトキシ基、エステル基を有するハロゲン化アルキルでは、**1** への変換が全く行えないあるいは低収率となった。従って、従来は、ホスゲンから誘導されるクロロギ酸エステルとグリセロールを反応させて合成するのに対し、本法では、二酸化炭素とグリセロールを直接反応させて **1** を合成することができた。

1	R-	yield (%)
1a	Bu-	89
1b	PhCH ₂ -	90
1c	CH ₂ =CHCH ₂ -	92
1d	nC ₁₂ H ₂₅ -	81
1e	sBu-	61
1f	EtOC(O)(CH ₂) ₃ -	81
1g	NC(CH ₂) ₄ -	81

図2 鎖状トリカーボネート **1** の合成

当初、ハロゲン化アルキルの使用量を調整することで、鎖状のジカーボネート体の合成を試みる予定であったが、実際は、環状のジカーボネート体 **2a** が優先的に得られた。そ

こで、**2a** の選択的合成を目指して、検討した結果、下記に示す条件 (二酸化炭素常圧下、加温して、臭化ブチルを滴下) で反応させることにより、**2a** を良好な収率で得ることに成功した (図3)。ここでは、先の **1a** の合成とは異なり、二酸化炭素を加圧することなく、より温和な条件で反応は進行する。また、種々のハロゲン化アルキルへ適用することができ、**2a-g** が 47-92% で得られた。従って、反応条件を変えるだけで、**1a** と **2a** を選択的に合成することができた。

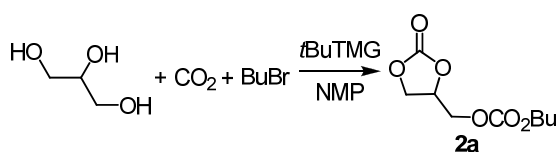


図3 環状ジカーボネート **2a** の合成

2a の合成条件:

glycerol (1 mmol), CO₂ (0.1 MPa), BuBr (6 eq), tBuTMG (6 eq), NMP (1 mL), 50 °C, 4 h
(drop/stir=3/1)

以上のように、tBuTMG を用いることにより、二酸化炭素とグリセロールの原料から、鎖状のトリカーボネート類及び環状のジカーボネート類を選択的に合成することが可能になった。

最後に、ジハロゲン化物をアルキル化剤として用いて、ポリカーボネートの合成を試みた。現在のところ、オリゴマー体の合成まで可能であることを確認している。

(2) 機能性カーボネート類への展開

上記で合成可能な、鎖状のトリカーボネート体 **1a** と **1d**、環状のジカーボネート体 **2a** と **2d** の4種類について、ポリ乳酸の改質剤としての性能を評価した。ポリ乳酸へこれらのカーボネート類をそれぞれ20部ずつ添加して、混練・成形を行った結果、**1a**、**2a**、**2d** については、ポリ乳酸の材質を損なわず、加工性の向上が見られた (図4)。同じアルキル鎖長を持つ、鎖状 **1** と環状 **2** のカーボネート類を比

較すると、2の方がより柔軟性が見られた。今後、成型加工性や柔軟性を付与するための新規改質剤として、展開が期待される。

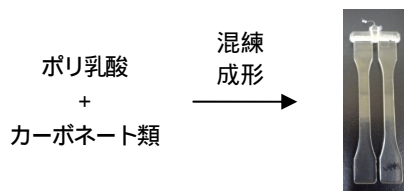


図4 ポリ乳酸の成形

以上のように、有効利用が強く望まれている二酸化炭素とグリセロールを直接原料として使用し、1や2のカーボネート類を初めて合成することができた。また、得られた生成物は、樹脂改質剤として利用できた。従って、本合成法は、工業的副産物から付加価値製品へ変換する有用な手法の一つとして考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計3件)

Toshihide Taniguchi, Mitsutaka Imoto, Motonori Takeda, Takeo Nakai, Masatoshi Mihara, Toshiyuki Iwai, Takatoshi Ito, Takumi Mizuno, Akihiro Nomoto, Akiya Ogawa, Hydrolysis of Diazonium Salts Using a Two-Phase System (CPME and Water), *Heteroatom Chemistry*, 査読有, 26, **2015**, 411-416, 10.1002/hc.21275
Masahiko Saibara, Kazuhito Ashida, Kouji Satomi, Toshiyuki Iwai, Takeo Nakai, Masatoshi Mihara, Takatoshi Ito, Takumi Mizuno, Redox-neutral iron-sulfur promoted transformation of 2-nitrophenols and 2,6-disubstituted *p*-cresols into 2-arylbenzoxazoles, *Synlett*, 査読有, 25, **2014**, 1565-1570, 10.1055/s-0033-1338995
水野卓巳、中井猛夫、三原正稔、伊藤貴敏、PBO fiber 原料 ジアミノレゾルシノールの二酸化炭素・硫黄によるカルボニ

ル化反応、科学と工業、査読有、87、**2013**、147-153、

<http://www.osakaira.com/kagaku.html>

〔学会発表〕(計15件)

諸賀要、岩澤哲郎、三原正稔、中井猛夫、岩井利之、伊藤貴敏、大野敏信、水野卓巳、Synthesis of Glycerol Carbonates from Carbon Dioxide and Glycerol, and

Development for the Application、第96回日本化学会春季年会、平成28年3月26日、同志社大学

三原正稔、グリーンケミストリーを目指したヘテロ原子化合物の合成 - 未利用資源を活用するカーボネート類の合成 -、ヘテロ原子部会第3回懇話会、平成28年2月10日、大阪科学技術センター

伊藤貴敏、岩井利之、中井猛夫、三原正稔、水野卓巳、大野敏信、Synthesis of Cyclic Organophosphorus Compounds, 6H-dibenz[c, e][1, 2]oxaphosphorin

Derivatives, and Its Applications、2015環太平洋国際化学会議、平成27年12月16日、ハワイコンベンションセンター

水野卓巳、三原正稔、中井猛夫、反応系内で酸化と還元の両方が起こる有機反応、平成27年度府市合同発表会、平成27年12月1日、大阪産業創造館

谷口寿英、井本充隆、竹田元則、中井猛夫、三原正稔、岩井利之、伊藤貴敏、水野卓巳、野元昭宏、小川昭弥、Synthesis of *m*-Substituted Phenols via Diazonium Salts Hydrolysis Using CPME/H₂O、第7回東アジアシンポジウム、平成27年9月3日、大阪府立大学

諸賀要、岩澤哲郎、三原正稔、中井猛夫、岩井利之、伊藤貴敏、大野敏信、水野卓巳、二酸化炭素とグリセロールからの環状グリセロールジカーボネート類の合成、第35回有機合成若手セミナー、平成27

年 8 月 1 日、京都府立大学
谷口寿英、井本充隆、竹田元則、中井猛夫、三原正稔、岩井利之、伊藤貴敏、水野卓巳、野元昭宏、小川昭弥、Hydrolysis of Diazonium Salts Using Two-phase System (CPME and Water)、第 3 回プロセス化学国際シンポジウム、平成 27 年 7 月 14 日、国立京都国際会館
三原正稔、諸賀要、岩澤哲郎、中井猛夫、岩井利之、伊藤貴敏、大野敏信、水野卓巳、二酸化炭素とグリセロールからのグリセロールジカーボネート類およびトリカーボネート類の選択的合成、第 95 回日本化学会春季年会、平成 27 年 3 月 28 日、日本大学
伊藤貴敏、岩井利之、中井猛夫、三原正稔、水野卓巳、大野敏信、Friedel-Crafts 型リン原子導入反応による二官能性リン化合物の合成、第 95 回日本化学会春季年会、平成 27 年 3 月 28 日、日本大学
三原正稔、中井猛夫、水野卓巳、二つの未利用資源を有効活用するカーボネート類の合成、平成 26 年度府市合同発表会、平成 26 年 11 月 27 日、大阪市立工業研究所
西原匡彦、芦田一仁、里見亨史、岩井利之、中井猛夫、三原正稔、伊藤貴敏、水野卓巳、硫黄-鉄触媒存在下 Redox-Neutral 反応による 2-ニトロフェノールと 2,6-二置換 *p*-クレゾールからの 2-フェニルベンゾキサゾール合成、日本プロセス化学会 2014 サマーシンポジウム、平成 26 年 8 月 1 日、タワーホール船堀
三原正稔、中井猛夫、岩井利之、伊藤貴敏、大野敏信、水野卓巳、強塩基を利用する二酸化炭素とグリセロールからのトリカーボネートの合成、日本化学会第 94 春季年会、平成 26 年 3 月 29 日、名古屋大学
伊藤貴敏、岩井利之、中井猛夫、三原正稔、水野卓巳、大野敏信、Friedel-Crafts 型リン

原子導入反応を利用した有機リン系難燃剤中間体の効率的合成法、第 40 回有機典型元素化学討論会、平成 25 年 12 月 6 日、近畿大学

三原正稔、中井猛夫、岩井利之、伊藤貴敏、大野敏信、水野卓巳、再利用可能な塩化鉄/シリカゲルによる酸無水物と求核剤からのカルボン酸誘導体の合成、日本プロセス化学会 2013 サマーシンポジウム、平成 25 年 7 月 19 日、つくば国際会議場
水野卓巳、中井猛夫、三原正稔、常圧二酸化炭素を原料としたキナゾリン合成における強塩基 DBU の役割、日本プロセス化学会 2013 サマーシンポジウム、平成 25 年 7 月 18 日、つくば国際会議場

〔産業財産権〕

出願状況 (計 3 件)

名称 : Preparation of novel bis(hydroxyphenyl) benzoxazole compounds

発明者 : Masahiko Saibara, Kazuhito Ashida, Takumi Mizuno, Takatoshi Ito, Masatoshi Mihara, Toshiyuki Iwai, Takeo Nakai

権利者 : 同上

種類 : 特許

番号 : PCT/JP2014/080846

取得年月日 : 平成 26 年 11 月 21 日

国内外の別 : 国外

名称 : 2-(ヒドロキシフェニル)ベンゾキサゾール類の製造方法

発明者 : 西原匡彦、芦田一仁、水野卓巳、伊藤貴敏、三原正稔、岩井利之、中井猛夫

権利者 : 同上

種類 : 特許

番号 : 特願 2013 - 251676

出願年月日 : 平成 25 年 12 月 5 日

国内外の別 : 国内

名称 : 新規なビス(ヒドロキシフェニル)ベン

ゾオキサゾール化合物

発明者：西原匡彦、芦田一仁、水野卓巳、伊藤貴敏、三原正稔、岩井利之、中井猛夫

権利者：同上

種類：特許

番号：特願 2013 - 251677

取得年月日：平成 25 年 12 月 5 日

国内外の別：国内

〔その他〕

工研テクノレポート 平成 25 年度研究成果報告 「二つの未利用資源を一挙に有効活用」

6 . 研究組織

(1)研究代表者

三原 正稔 (MIHARA, Masatoshi)

(地独) 大阪市立工業研究所・有機材料研究部・研究主任

研究者番号：70416296

(2)研究分担者

中井 猛夫 (NAKAI, Takeo)

(地独) 大阪市立工業研究所・有機材料研究部・研究員

研究者番号： 60443545