

平成 30 年 6 月 2 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14480

研究課題名(和文) 二酸化炭素によるポリエーテルの新規解重合反応を開拓する層状ケイ酸塩触媒の開発

研究課題名(英文) Development of layered silicate catalysts for valorization of polyether wastes with carbon dioxide

研究代表者

前野 禅 (Maeno, Zen)

大阪大学・基礎工学研究科・助教

研究者番号：30721154

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：層状固体酸触媒を用いたポリエーテルの新規解重合反応を開拓することに成功した。カルボン酸誘導体を試剤とするC-O結合開裂により、高分子量PEGや非イオン性界面活性剤など様々なポリエーテルから有用なエステル類を合成する手法を開発した。二酸化炭素からカルボン酸を合成する技術と組み合わせることができれば、有効利用が望まれるポリマー廃棄物と二酸化炭素の両方を有効に利用した革新的化学プロセスの構築につながる。また、層状固体酸触媒の層間は触媒活性点近傍にポリエーテルを取り込む反応場として機能することを明らかにした。上記の触媒能と吸着能を利用することで、水中のポリマー廃棄物の回収・解重合プロセスを提案した。

研究成果の概要(英文)：The novel depolymerization reactions were successfully developed using cation-exchanged montmorillonites as layered solid acid catalysts. In the depolymerization of polyethers with carboxylic acid derivatives, diverse polyether compounds, such as high-molecular-weight PEG and nonionic PEG surfactants, were converted to valuable esters. The combination of this depolymerization with the synthetic method of carboxylic acid derivatives from carbon dioxide would provide a promising technology for valorization of polymer wastes and carbon dioxide. Spectroscopic studies revealed that interlayer nanospaces of the montmorillonite catalysts have high compatibility with polyether compounds, allowing the efficient depolymerizations on the acid sites. Based on the above catalytic activity and compatibility, we proposed a new protocol for capture of polyether wastes in water and its utilization.

研究分野：触媒プロセス

キーワード：グリーンケミストリー 解重合 C-O結合 ポリマー廃棄物 層状粘土化合物 固体酸触媒 資源リサイクル

1. 研究開始当初の背景

CO₂を原料とする化成品合成に向けた触媒開発は、CO₂の固定化だけではなく、石油資源の枯渇問題に対する一つのアプローチとして大きな注目を集めてきた。これまでのCO₂の化成品への触媒の変換として、カーボネート合成、ギ酸への水素化などがあるが、その多くは反応性の高い試薬や厳しい反応条件が必要であり、上記の試薬や条件を必要としないCO₂の触媒の変換法の開発が望まれていた。

また近年、ポリマー廃棄物の有効利用も世界的に取り組むべき課題となっている。2014年の欧州議会では多量のCO₂の排出を伴う焼却処理による熱エネルギーへの変換を削減し、ポリマー廃棄物の有効利用の比率を増大させる議案が採択されている。その有効利用方法として、解重合反応があげられる。解重合反応は、高分子廃棄物をモノマーや他の低分子化成品へと変換できる資源循環型反応であり、これまでに6-ナイロンなどいくつかの高分子の解重合反応が開発・確立されてきた。

一方で、polyethylene glycol (以下 PEG) のような水溶性高分子は未だその分解・リサイクルは確立されていない。PEG はバルクや水溶液の形態で廃棄される。これまで、熱分解、Fenton 試薬を用いたラジカル分解が研究されてきたが、C-O 及び C-C 結合がランダムに切断され、ガス分子や無数のオリゴマー体へと非選択的に分解される。最近では、均一系金属錯体触媒を用いたカルボン酸塩化物やヒドロシランを試剤とする C-O 結合選択的な切断による解重合反応も報告されている。しかしながら、これらの錯体や試剤はしばしば入手が困難であり、大気中の水分で分解するので取り扱いが困難であった。

上記の背景のもと、「CO₂を試剤に用いて PEG など様々なポリエーテルを有用化成品へと解重合することで、有効利用が望まれる物質だけを原料とし、反応性の高い試剤を用いる従来系から脱却した化学プロセスが開拓できる」と考えた。また、本解重合反応を実現するにあたり、取り扱いが容易な不均一系触媒にて達成することができれば、触媒の分離回収・再使用が容易なプロセスになりうると考え、本研究に取り組んだ。

2. 研究の目的

本研究では上記反応を促進する不均一系触媒の開発を目指し、カルボニル基を有する化合物の活性化による解重合反応と、ポリエーテルの C-O 結合の活性化による解重合反応の効率的な固体触媒の開発に取り組んだ。これらの研究を通して、入手容易な化合物を試剤に用いたポリエーテルの新規解重合反応を達成することと、CO₂やポリエーテルを活性化できる効率的な触媒反応場の設計指針を得ることを目的とした。

3. 研究の方法

解重合反応を効率的に促進する不均一系触媒を開発するために、層状粘土化合物の一つであるモンモリロナイトに着目した。モンモリロナイト [Montmorillonite (Na-mont): Na_{0.66}(OH)₄Si_{7.7}(Al_{3.34}Mg_{0.66}Fe_{0.19})O₂₀] は、負電荷を帯びたアルミノシリケート層と電荷を補償するナトリウムカチオン (Na⁺) から構成されている。層間の Na⁺は触媒活性点になりうる他のカチオン種と交換可能であり、カチオン交換型 mont は液相有機合成反応の不均一固体酸触媒として応用されている。また、mont 層間は膨潤性によりポリマー分子と相互作用する性質を有するので、有機無機ハイブリッド材料の作製に応用されている。これらの特徴を利用すれば、mont の層間は触媒活性点にポリマー分子を取り込む反応場として機能し、解重合反応を促進する効率的な不均一系触媒が開発できると考えた。そこで、様々なカチオン交換型 mont を中心に用いてポリエーテルの解重合反応の開発に取り組んだ。

4. 研究成果

(1-1) カルボン酸無水物を用いたポリエーテルの解重合によるグリコールジエステル合成反応

CO₂活性化による解重合反応の設計指針を得るべく、C=O 結合を有する試剤としてカルボン酸無水物を用いた C-O 結合の開裂によるポリエーテルの解重合反応を検討した。モデル反応として、安息香酸無水物を用いた tetraethylene glycol (4量体) の解重合によるグリコールジエステル合成反応を行った。種々の固体酸触媒の中で、プロトン交換型 mont (H-mont) が特異的に高い触媒活性を示し、目的の生成物エチレングリコールジベンゾートを 99% の収率で与えた。3 次元のナノ細孔をもつゼオライトや不定形のシリカアルミナではほとんど反応が進行しない。mont の膨潤性により、活性点 (H⁺) が存在する 2 次元ナノ層間にポリエーテルが取り込まれる為、効率的な解重合反応が進行したと考察した。

このことを確かめるために、H-mont を無溶媒条件下、平均分子量 2,000,000 の PEG で処理し XRD 測定を行った。もとの H-mont の層間距離は 2.6 Å であるのに対して、PEG 処理後は 12.0 Å まで拡大することが分かり、層間にポリエーテルが容易に取り込まれることが明らかになった。このことは FTIR 測定からも示唆された。また、反応後の H-mont の XRD 測定から、層間距離は 3.1 Å まで減少し、層状構造は保たれていることも分かった。加えて、種々の対照実験などから層間の H⁺上でカチオン中間体を經由して反応が進行することが示唆された。すなわち、H⁺とカルボン酸無水物の反応により生成したアシルカチオン中間体が、ポリエーテルの酸素原子に求電子攻撃することで C-O 結合が解裂し、エス

テル末端及びカルボカチオン末端のポリエーテルフラグメントが生成する。次いで、カルボカチオン部位とカルボン酸が反応することで、もう一つのエステル末端フラグメントの生成とともに H^+ が再生する。この反応の繰り返しにより、グリコールジエステルへの解重合反応が進行すると考えられる。

本解重合反応系は、平均分子量 2,000,000 の PEG や PEG 界面活性剤 (例えば Triton X-100) など、様々な分子量や構造のポリエーテル化合物を原料として利用できる。また、H-mont は固体触媒であるため、反応後ろ過により容易に生成物から分離回収でき、大きな活性の低下なく少なくとも 3 回の再使用が可能であった。さらには、mont のポリマーとの高い親和性を活用することで、水溶液中の PEG 化合物を回収し、解重合することもできる。1.6 g の Triton X-100 を含む水溶液に 4.0 g の H-mont を加えて、ろ過すると 99% 以上の Triton X-100 が吸着により回収できた。次いで、回収した H-mont/Triton X-100 の複合体に無水酢酸/酢酸混合物を加えて解重合反応を行うと、工業用有機溶剤の一つであるエチレングリコールジアセテートを 2.2 g 得ることができた。このような水中のポリマー廃棄物の回収・解重合プロセスの例はなく本研究が初めてである。

(1 - 2) カルボン酸を試剤とする解重合反応への展開

カルボン酸は塩化物・無水物と比較して安定なため取り扱いが容易であり、様々な官能基を有するカルボン酸が入手できる。また、近年では CO_2 あるいはバイオマス化合物からカルボン酸を合成する技術が開発されている。よって、カルボン酸を試剤とするポリエーテルの解重合反応は、使い勝手が良く環境調和性の高い手法になりうる。

酢酸を用いた tetraethylene glycol の解重合反応をモデルとして、種々のカチオン交換型 mont 触媒を検討したところ、H-mont が本反応にも高い活性を示した。本反応系では、様々な官能基を有するカルボン酸を利用することができる。例えば、長鎖脂肪酸であるラウリン酸、ハロゲン基を有するクロロ酢酸、ヘテロ原子を有する *N*-フタロイルグリシン、ジカルボン酸であるコハク酸などが利用でき、両末端に対応する官能基をもつグリコールジエステルを良好な収率で得られた。特にクロロ酢酸との反応による解重合生成物は、アジ化ナトリウムあるいは脂肪族 3 級アミンとの反応により両末端にアジド基や 4 級アンモニウムカチオンをもつグリコールジエステルへと変換することができる。以上のように、対応する官能基をもつカルボン酸を C-O 結合を切断する試剤として利用することで、様々なグリコールジエステルをポリエーテルから合成できることを示した。

(2) 芳香族化合物のアルキル化反応を利用

した解重合反応の開発

上記(1)では、解裂に用いる試剤 (カルボン酸誘導体) を活性化することで、解重合反応が進行する。次にポリエーテルの活性化により解重合反応を促進することを目指し、プレnstेटド酸触媒によるエーテルの解裂によりアルキルカチオンを生成させることを考えた。すなわち、 H^+ のエーテルの O 原子への付加により、アルコールとアルキルカチオンが生成する。このアルキルカチオンを求電子試剤として利用できれば、低分子化成品への変換が可能になると着想した。

上記の考えのもと、チタンカチオン交換型 mont (Ti-mont) が、benzene との反応による poly (tetramethylene glycol) (PTMG) の解重合を効率よく促進することを見出した。本反応では、PTMG のテトラメチレンユニットの両末端が芳香環と結合を形成し、高沸点溶剤等として有用なテトラリン類が合成できる。

種々のカチオン交換型 mont を調製し、benzene との反応による PTMG の解重合反応を検討した。Ti-mont を用いると効率よく解重合反応が進行し、目的生成物である tetralin を収率 74% で得ることができた。均一系の強酸である trifluoroacetic acid と *p*-toluenesulfonic acid を代わりに用いたが本反応に全く活性を示さない。以上のことから、Ti-mont が特異的に活性を示すことが分かった。本触媒反応系においても、PTMG が層間に取り込まれることを XRD 測定により明らかにした。

次に、benzene 以外の芳香族化合物を用いた解重合を検討した。電子供与基である Me や MeO 基をもつ芳香族化合物は対応する置換テトラリンを高い収率で与えた。一方で、電子吸引基である CF_3 基を持つ芳香族化合物では目的の解重合反応が進行しない。この電子供与・吸引基の解重合に対する効果は、上述の想定した反応機構と一致する結果である。すなわち、電子豊富な芳香環には PTMG 由来のアルキルカチオンの求電子付加が進行するのに対して、電子不足の芳香環には求電子付加が進行しなかったものと考えられる。このような、アルキル化反応を伴う解重合反応の例はなく、本研究が初めてである。

以上、カチオン交換型 mont を用いて、いくつかのポリエーテルの新規解重合反応を開拓することに成功した。(1) のカルボン酸無水物やカルボン酸を試剤とする解重合反応では、様々なポリエーテル化合物を原料とするグリコールジエステル合成に成功し、水中のポリマー廃棄物の回収・解重合プロセスを提案した。 CO_2 からカルボン酸を合成する技術と組み合わせることで、有効利用が望まれるポリマー廃棄物と CO_2 の両方を有効に利用した革新的化学プロセスを構築できると思われる。また、(2) の芳香族化合物のアルキル化による環化反応を利用した新規解重合反応の開発も達成した。これら両方お

いて、mont 層間は活性点近傍にポリエーテルを取り込む反応場として機能していることを明らかにした。上記の研究は、新たな資源リサイクル及び環境浄化の技術を提供するものであり、Green Sustainable Chemistry の実現に大きく貢献できると言える。

また、(1)ではC=O結合をもつ試剤(カルボン酸無水物・カルボン酸)の活性化、(2)ではポリエーテルのC-O結合の活性化に関する知見を得ることができた。これらの知見に基づき、今後CO₂やポリエーテルの両方を同時に活性化できる反応場を固体表面に設計することでも、革新的解重合反応の開発を目指す。

これらの知見及び研究成果は、国内外の学会で発表した他、下記に記載した9報の論文として報告した(内本件に関連しない論文5報)。特に、日本化学会の年会における上述の成果の発表は、優秀講演賞(学術)の受賞に至った(下記、その他参照)。

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9件)

Z. Maeno, K. Midogochi, T. Mitsudome, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, Synthesis of glycol diesters through the depolymerization of polyethylene glycols with carboxylic acids using proton-exchanged montmorillonite catalyst. *Tetrahedron Lett.*, 2018, 59, 832-835. (査読有)
DOI:10.1016/j.tetlet.2018.01.056

T. Mizugaki, K. Togo, Z. Maeno, T. Mitsudome, K. Jitsukawa, K. Kaneda, New Routes for Refinery of Biogenic Platform Chemicals Catalyzed by Cerium Oxide-supported Ruthenium Nanoparticles in Water. *Sci. Rep.*, 2017, 7, 14007. (査読有)
DOI:10.1038/s41598-017-14373-1

Z. Maeno, T. Mitsudome, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, A Dual-functional Heterogeneous Ruthenium Catalyst for the Green One-pot Synthesis of Biphenols. *Catal. Sci. Tech.*, 2017, 7, 201-204. (査読有)
DOI: 10.1002/slct.201600052

T. Mitsudome, K. Miyagawa, Z. Maeno, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, J. Yamasaki, Y. Kitagawa, K. Kaneda, Mild Hydrogenation of Amides to Amines over Platinum-Vanadium Bimetallic Catalyst. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, 56, 9381-9385. (査読有)
DOI: 10.1002/anie.201704199

T. Mitsudome, T. Urayama, S. Fujita, Z. Maeno, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, A Titanium Dioxide-supported Gold Nanoparticle

Catalyst for the Selective *N*-Formylation of Functionalized Amines with CO₂ and H₂. *ChemCatCem*, 2017, 9, 3632-3636. (査読有)
DOI:10.1002/cctc.201700726

Z. Maeno, S. Yamada, T. Mitsudome, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, Effective Management of Polyethers through Depolymerization to Symmetric and Unsymmetric Glycol Diesters Using Proton-exchanged Montmorillonite Catalyst. *Green Chem.*, 2017, 19, 2612-2619. (査読有)
DOI:10.1039/C7GC00817A

T. Mitsudome, T. Urayama, T. Kiyohiro, Z. Maeno, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, On-demand Hydrogen Production from Organosilanes at Ambient Temperature Using Heterogeneous Gold Catalysts. *Sci. Rep.*, 2016, 6, 37682. (査読有)
DOI:10.1038/srep37682

T. Urayama, T. Mitsudome, Z. Maeno, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, Green, Multi-Gram One-Step Synthesis of Core-Shell Nanocomposites in Water and Their Catalytic Application to Chemoselective Hydrogenations. *Chem. Eur. J.*, 2016, 22, 17962-17966. (査読有)
DOI:10.1002/chem.201604763

Z. Maeno, H. Torii, S. Yamada, T. Mitsudome, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, Synthesis of Tetraline Derivatives through Depolymerization of Polyethers with Aromatic Compounds Using Heterogeneous Titanium-Exchanged Montmorillonite Catalyst. *RSC Adv.*, 2016, 6, 89231-89233. (査読有)
DOI:10.1039/C6RA20864A

[学会発表](計7件)

山田翔太, 前野禪, 満留敬人, 水垣共雄, 實川浩一郎, プロトン交換型モンモリロナイト触媒によるカルボン酸誘導体を用いたポリエーテルのエステルへの解重合反応, 第5回 JACI/GSC シンポジウム, 2016.6.2, ANA クラウンプラザホテル神戸(兵庫県神戸市)

前野禪, 満留敬人, 水垣共雄, 實川浩一郎, Highly Efficient Depolymerization of Polyethers with Carboxylic Acid Derivatives to Glycol Diesters Using Heterogeneous Montmorillonite Catalyst, Novel Catalysts for Energy and Environmental Issues, 2016.7.1, 北海道大学(北海道札幌市)

前野禪, 山田翔太, 満留敬人, 水垣共雄, 實川浩一郎, プロトン交換型モンモリロナイト触媒を用いたカルボン酸誘導体とのポリエーテルの解重合によるグリコールジエステル合成, 第118回触媒討論会, 2016.9.21, 岩手大

学（岩手県盛岡市）

Zen Maeno, Syota Yamada, Takato Mitsudome, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Efficient Depolymerization of Polyethers with Carboxylic Acid Derivatives to Various Esters Using Proton-exchanged Montmorillonite Catalyst, International Symposium in Catalysis and Fine Chemicals 2016 (C&FC 2016), 2016.11.11, Howard Civil Service International House (台北市・台湾)

前野 禅, 山田翔太, 満留敬人, 水垣共雄, 實川浩一郎, 層状固体酸触媒の特性を活かしたポリエーテル解重合反応による有用化成品合成, 第 119 回触媒討論会, 2017.3.22, 首都大学東京（東京都八王子市）

前野 禅, 山田翔太, 御堂河内薫, 満留敬人, 水垣共雄, 實川浩一郎, 層状固体酸触媒によるカルボン酸誘導体を用いたポリエーテルの解重合反応, 第 120 回触媒討論会, 2017.9.13, 愛媛大学（愛媛県松山市）

Zen Maeno, Takato Mitsudome, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Valorization of Polyether Wastes through Efficient Depolymerization Using Layered Solid Acid Catalysts, 日本化学会 98 回春季年会, 2018.3.21, 日本大学（千葉県船橋市）

〔その他〕

日本化学会 第 98 回春季年会にて、優秀講演賞（学術）を受賞

<http://www.csj.jp/nenkai/98haru/data/vol71-06.pdf>

前所属ホームページ

<http://www.cheng.es.osaka-u.ac.jp/jitsukawalabo/home.html>

現所属ホームページ（北海道大学）

<http://www.cat.hokudai.ac.jp/shimizu/>

6．研究組織

(1)研究代表者

前野 禅（MAENO, Zen）

大阪大学・大学院基礎工学研究科・助教

研究者番号：3 0 7 2 1 1 5 4