

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 16 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K15329

研究課題名(和文)グリセリンを原料とするファインケミカル合成

研究課題名(英文)Catalytic synthesis of fine-chemicals from glycerol

研究代表者

田中 真司(Tanaka, Shinji)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員

研究者番号：20738380

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本プロジェクトでは、グリセリンの誘導体であるグリシドールを用いたエステル交換反応について、実用的なポリマー担持型触媒を開発し、その触媒構造と反応メカニズムについて最先端の固体NMRを用いて詳細に検討しつつ、触媒を改良させた。この反応を、グリセリンを出発原料とする反応へと改良していく中で、炭酸ジメチルを使用する環状カーボネート化が反応制御のために有効であることがわかった。その反応から派生し、PETの解重合反応から発生するエチレングリコールを捕捉するアイデアを着想し、グリーンケミストリーの観点から有用な反応の開発に至った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本プロジェクトでは、触媒的エステル交換反応を基盤として、新規ポリスチレン担持型触媒を用いるグリシジルエステル合成反応と、ポリエチレンテレフタレート(PET)のエステル交換による解重合反応を達成した。どちらも有機ポリマーが反応に介在する不均一反応であることが学術的視点からの特徴である。すなわち、ポリマーの構造解析手法の確立が重要であり、その点において固体NMRに精密解析手法の適用は特筆すべき点である。また、社会的意義としては、環境調和性に優れた反応を開発し、クリーンな手法で有用化学品を合成できる手法を提案した点を挙げる事ができる。

研究成果の概要(英文)：We developed a practical polymer-supported catalyst for transesterification of methyl esters with glycidol, which is a useful derivative of glycerol. The structure of catalyst on polymer and reaction mechanism were investigated in detail using high-sensitivity solid-state NMR. In the course of study on catalytic conversion of glycerol, we found that utilization of dimethyl carbonate toward trapping polyol compounds is effective for controlling transesterification. We conceived the strategy of capturing the ethylene glycol generated from the depolymerization reaction of PET, leading to the development of a reaction that is useful from the viewpoint of green chemistry.

研究分野：触媒化学

キーワード：触媒反応 ポリマー担持型触媒 エステル交換反応 固体NMR ポリエステル

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

グリセリンは一般的に油脂の加水分解により生成し、近年はバイオディーゼル燃料（脂肪酸メチルエステル）の副生成物として大量製造されている。グリセリン自体も化学品として有用であるものの、化石燃料に代わる機能性化学品原料としての利用が注目されてきた。これまでのターゲットは主に汎用化学品への変換反応であったため、本プロジェクトでグリセリンを原料としたファインケミカルの合成を進めることとした。特に、電子デバイス等に広く用いられる高機能プラスチックの1つであるエポキシ樹脂原料を生産する触媒反応に着目した。これらのエポキシ樹脂の原料は現在、石油を原料とするプロセスで得られるエピクロロヒドリンを変換することで製造されるが、石油資源の枯渇や、有機塩素化合物の混入の問題から環境調和性に優れた代替法の開発が強く求められていた。

2. 研究の目的

我々は、グリセリンを原料とするファインケミカル合成のための複合担持型触媒の開発を計画した。具体的には、グリセリンを原料として高機能エポキシ樹脂モノマーとなるグリシジル化合物を効率的かつハロゲンフリーで合成する手法の開発を目指す。バイオディーゼル燃料の普及により、副産物であるグリセリンの有効利用が近年強く求められている。これまでグリセリンの選択的酸化/還元により基礎化学品への変換が研究されてきたが、より付加価値の高いファインケミカルへの直接変換は未開拓であった。申請者はこれまで独自に進めてきた担持型触媒開発の知見を活かし、複合担持型触媒を新たに設計・開発することで、グリセリンを原料としてワンポッドで効率良くグリシジル化合物へと変換する手法開発を進める。

3. 研究の方法

プロジェクト開始当初の計画では、グリシジルエステルのワンポッド合成法のための3つの鍵反応を想定し、触媒開発を進めた（グリセリンカーボネート合成、メチルエステルとのエステル交換、脱炭酸反応）。本研究における触媒設計は、ポリマー等に固定化した担持型触媒に焦点を当てて進めた。固相と液相の相分離により、最終段階で生成するグリシジルエステルの分解を抑制する効果が見込まれるとともに、複数の触媒を固定化することによる複合化が容易であることが主な理由である。また、固体NMRによるポリマー担持触媒の精密解析も触媒活性の向上のために最大限活用する。すなわち、反応前、反応中、反応後の触媒の状態を精査することで、戦略通りに各活性種が発生しているかどうかを確かめ、触媒構造の最適化を高速で進める。さらに、本研究計画の後半ではグリセリンと炭酸ジメチルによるグリセリンカーボネート合成反応から着想し、炭酸ジメチルを活用するポリエチレンテレフタレートのエステル交換反応に取り組んだ。

4. 研究成果

まず初めに、グリセリンの有用な誘導体の一つであるグリシドールを用いるエステル交換反応触媒の開発を進めた。架橋型ポリスチレンに対して、アルキル鎖長の異なる第三級アミンを導入することで、アルキルアンモニウム塩担持触媒を調製した。エステル交換への活性を上げるために、アルキル鎖長に加えて対アニオンを最適化する必要があるが、この時アルキルアンモニウム塩がホフマン脱離等により触媒不活性な第三級アミンへと分解する可能性があることが知られている。そこで、対アニオン交換条件を最適化し、アルキルアンモニウム塩の構造を損なわずに対アニオン交換できる条件を確立した。本研究の特色として、触媒の構造解析に固

体NMR分光法を活用することにより、確かな分析結果に基づいた触媒調製が可能であることを示した。特に、高感度固体NMR分析により、回収再利用時の触媒の劣化の有無や、触媒活性種の直接観察にも成功し、一般的に分析法に制限のある担持型触媒であっても論理的な触媒設計が可能であることを実証した。本手法で調製した触媒は、グリシドールとメチルエステルのエステル交換反応によるグリシジルエステルの合成に、高い活性および再利用性を示すことを確認した (図1)。

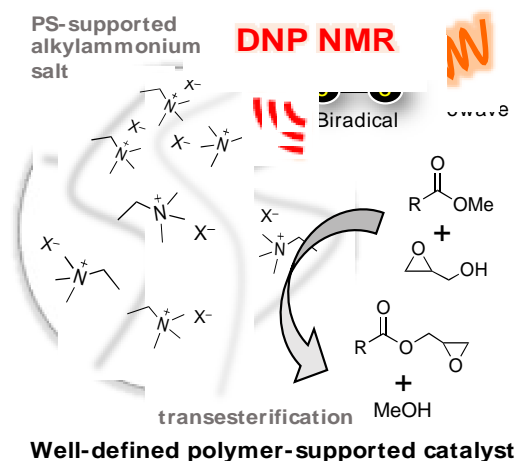


図1. ポリスチレン担持触媒によるグリシジルエステル合成研究の概念図

次に、グリセリンの直接的変換法についても研究を進め、炭酸ジメチルとの反応により効率よくグリシジルカーボネートを得るための触媒開発を行なった。この研究からアイデアを創出し、炭酸ジメチルによるエチレングリコールの捕捉を鍵とする、ポリエチレンテレフタレートのエステル交換による解重合法の開発に成功した。具体的には、室温～50度程度の低い温度でメタノールによるエステル交換が進行し、高収率かつ高純度でテレフタル酸ジメチルを単離することに成功した (図2)。

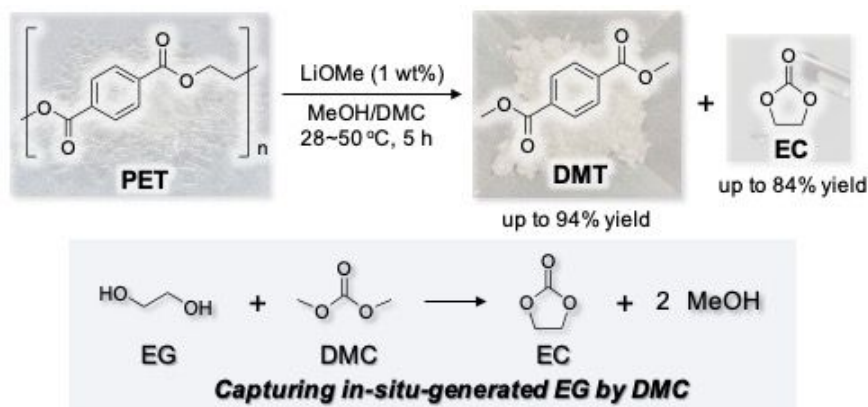


図2. 炭酸ジメチルによるエチレングリコールの捕捉を鍵とするPETのエステル交換反応

本プロジェクトを総括すると、グリセリンを原料とするファインケミカル合成を進める中で、エステル交換反応と炭酸ジメチルの使用によるポリオール化合物のカーボネート化が鍵となることを認識、その点について研究を深化させることができたと言える。グリセリンの誘導体であるグリシドールを用いたエステル交換反応について、実用的なポリマー担持型触媒を開発し、その触媒構造と反応メカニズムについて最先端の高感度固体NMRを用いて詳細に検討しつつ、触媒

を改良させた。この反応を、グリセリンを出発原料とする反応へと改良していく中で、炭酸ジメチルを使用する環状カーボネート化が反応制御のために有効であることがわかった。その反応から派生し、PETの解重合反応から発生するエチレングリコールを捕捉するアイデアを着想し、グリーンケミストリーの観点から有用な反応の開発に至った。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

| | |
|--|-------------------------|
| 1. 著者名 Shinji Tanaka, Junichi Sato, Yumiko Nakajima | 4. 巻 23 |
| 2. 論文標題 Capturing ethylene glycol with dimethyl carbonate towards depolymerisation of polyethylene terephthalate at ambient temperature | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Green Chemistry | 6. 最初と最後の頁 9412-9416 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d1gc02298a | 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 Shinji Tanaka, Yumiko Nakajima, Atsuko Ogawa, Takashi Kuragano, Yoshihiro Kon, Masanori Tamura, Kazuhiko Sato, Christophe Coperet | 4. 巻 13 |
| 2. 論文標題 DNP NMR spectroscopy enabled direct characterization of polystyrene-supported catalyst species for synthesis of glycidyl esters by transesterification | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Chemical Science | 6. 最初と最後の頁 4490-4497 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D2SC00274D | 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 該当する |

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

| |
|------------------------------------|
| 1. 発表者名 田中 真司、中島 裕美子 |
| 2. 発表標題 ポリエチレンテレフタレートの高圧解重合法の開発 |
| 3. 学会等名 日本化学会第102春季年会 |
| 4. 発表年 2021年～2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 田中真司、中島裕美子、佐藤 一彦 |
| 2. 発表標題 固体DNP-NMRを活用するポリマー担持型有機分子触媒の開発 |
| 3. 学会等名 日本化学会第101春季年会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|------------------------------------|
| 1. 発表者名 田中真司、中島裕美子、佐藤一彦 |
| 2. 発表標題 植物由来資源からの高性能エポキシ樹脂原料の合成 |
| 3. 学会等名 第9回JACI/GSCシンポジウム |
| 4. 発表年 2020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 | | |
|---------|------------------|--|--|
| スイス | スイス連邦工科大学チューリッヒ校 | | |