

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 6 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26340078

研究課題名(和文) 高ガスバリア性樹脂製造のための新触媒プロセス開発

研究課題名(英文) Development of a new catalytic process providing resins of high gas barrier performance

研究代表者

伊藤 正人 (ITO, MASATO)

九州大学・先導物質化学研究所・准教授

研究者番号：20293037

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：ポリエステルの水素化反応によるポリオール合成を目指し、ポリエステル類の部分構造を模した低分子エステル類を調製し、ルテニウム触媒を用いた水素化反応の化学選択性や触媒活性について体系的な評価を行った。その結果モデルとしたモノエステル類では水素化反応と競合するアルコール交換反応が、反応速度の低下を招くのみで化学選択性には悪影響を与えないものの、オリゴエステル類では隣接エステル基間において併発するため深刻な副反応となること、加えてこの問題は優れた水素化触媒として報告されている如何なるルテニウム触媒を用いても簡単には解決できないことが明らかとなった。

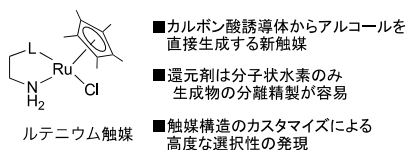
研究成果の概要(英文)：Catalytic performance of Ruthenium-based molecular catalysts for hydrogenation of low molecular esters whose structure may represent a partial structure of polyesters has been studied as a model for the hydrogenation of polyesters leading to polyols. As a result, alcoholysis of esters has been determined as a side reaction which may slow the rate of hydrogenation. Although it does not affect chemoselectivity in the case of monoesters, it may deteriorate chemoselectivity by a possible intramolecular version in the case of oligoesters. This unaddressed issue has never been resolved by any of conventional Ruthenium catalysts that have been reported to be effective for hydrogenation of esters.

研究分野：分子触媒化学

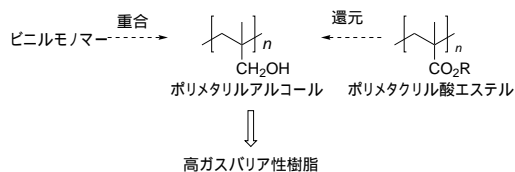
キーワード：Hydrogenation Gas barrier Polyol

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 二酸化炭素をはじめとする酸素含有率の高い有機化合物の水素化反応は持続的な炭素資源循環の鍵となる還元技術の一つと位置付けることができる。しかしながら水素分子を有機化合物に導入する触媒技術は、分極の少ない炭素-炭素多重結合を対象とするものが20世紀初頭から大きく発展してきたのに対し、分極の大きな炭素-酸素多重結合を対象とする触媒技術開発は長らく発展が滞っていた。これに対し申請者は炭素-酸素結合をもつ有機化合物の水素化反応に適した錯体分子の精密デザインを10年にわたり検討した結果、広範なカルボン酸誘導体を水素化反応によりアルコールに導くルテニウム触媒(図)の開発に成功した。



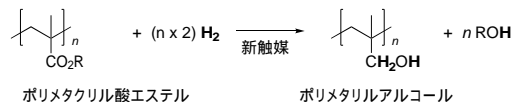
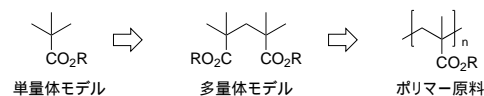
(2) ガスバリア性樹脂はこれまで食品、飲料、医薬品などの品質保持と包装材料の軽量化や多機能化に大きく貢献してきたが、既存ガスバリア性樹脂の機能を補完し凌駕する新たな樹脂の開発には未だに大きな可能性が残されている。高湿度下に高い酸素遮断能を示し、熱安定性と成形性に優れた樹脂として期待されるものの一つにポリメタリルアルコール(図)があげられる。その製造方法の一つとしてポリメタクリル酸エステルを還元する方法が嘗て検討されたが、その当時はカルボン酸エステルの水素化反応により直接アルコールを導く方法は知られておらずプロトン代用元素を含む還元剤を用いた方法が検討された。しかしながらポリオール合成におけるプロトン代用元素の利用は目的物の分離精製効率に致命的な障害を与えるため、ポリメタリルアルコールの高効率合成は未だ実現していない。



## 2. 研究の目的

汎用ポリエステル触媒的水素化反応によるポリオール合成を目標として、ポリメタクリル酸エステルの部分構造をもつ低分子エステル類の水素化反応を実施し、単量体モデルから多量体モデルへと段階的に検討を進めて、ポリメタリルアルコールをはじめとす

るポリオール類を効率的に導く手法(図)を確立することを本研究の目的とした。



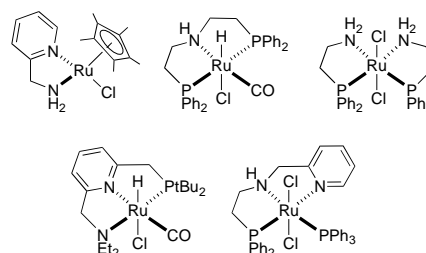
## 3. 研究の方法

(1) ポリメタクリル酸エステルの部分構造をもつ低分子エステル類として位に四級炭素原子をもつエステル化合物を種々調製し、単純エステル類の水素化反応に有効なルテニウム触媒を用いて対応するアルコール生成物を得る反応条件を精査する。

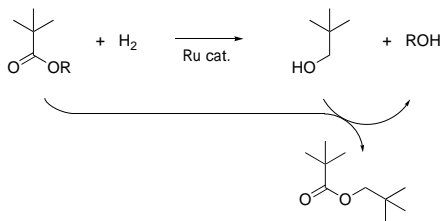
(2) ポリメタクリル酸エステル、ポリトリリン、あるいはこれらのモノマーと他のビニルモノマーとの共重合体の水素化反応を実施し、生じるポリオール類の分離精製技術を確立することによって、分子構造とガスバリア性との関連を明らかにするための足がかりとする。

## 4. 研究成果

位に四級炭素原子をもつ鎖状モノエステル類の水素化反応がルテニウム触媒(図)を選択することにより円滑に進行することを見いだした。

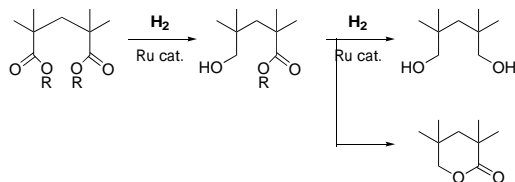


ただし高活性な触媒を用いた場合は水素化反応が高選択的に進行して対応するアルコール類を与えるものの、低活性な触媒を用いた場合は生成物アルコールと未反応のエステルとのアルコール交換反応が競合して反応系が複雑となることが明らかとなった(図)。

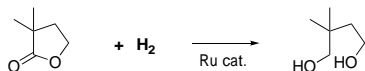


このアルコール交換反応は、安定な触媒前駆体から触媒活性種を系中で生じさせる目的で用いる塩基を単独に用いても進行するため、その影響を排除するために触媒活性種をあらかじめ純粋に調製し、これを用いた水素化反応の化学選択性との比較を行なった。その結果、本アルコール交換反応は触媒活性種そのものによって促進されていることが判明し、ルテニウムに結合したアルコキシド配位子そのものが高い求核性をもつことが示唆された。

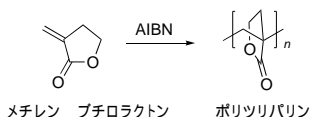
また図に示すような鎖状オリゴエステル類を基質とした場合には隣接するエステル官能基間で生じる副反応が深刻となることも明らかとした(図)。位に四級炭素原子をもつエステルの水素化反応が速やかに進行せずアルコール交換反応を併発する問題は、単純エステルの水素化反応に有効とされる代表的なルテニウム触媒に共通する問題であり、現在までのところ図のようなオリゴエステルを水素化反応により対応するオリゴオールを高選択的に得ることは困難である。



一方、位に四級炭素原子をもつ環状モノエステル類はルテニウム触媒の種類によらず対応するジオール生成物を高選択的に与え、アルコール交換反応などの副反応の併発は認められなかった(図)。



そこで同様な環状エステル構造を単位ユニットにもつポリエステルに相当するポリツリパリンを取り上げてその水素化反応を検討した。



メチレン トリクロラクトン      ポリツリパリン

メチレン トリクロラクトンを原料とするラジカル重合によってさまざまな重合度をもつポリツリパリンを調製したが、いずれの場合も極めて難溶性かつガラス転移温度も高いために、水素化反応に適した反応条件を見いだすには至らなかった。また有機溶媒に可溶性ポリエステルを探索すべくメチレン トリクロラクトンと他のビニルモノマーとの共重合体を種々調製したが、水素化反応に適した反応条件を見いだすには至らなかった。

## 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0件)

〔学会発表〕(計0件)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況(計0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.researcherid.com/rid/G-3690-2010>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

伊藤正人 (ITO MASATO)

九州大学・先端物質化学研究所・准教授

研究者番号：20293037

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

(3)連携研究者

( )

研究者番号：

(4)研究協力者

小野肇 (ONO HAJIME)

ユシロ化学工業・研究本部・本部長付

高橋宏明 (TAKAHASHI HIROAKI)

ユシロ化学工業・新規事業プロジェクト・主査

白川瑛規 (SHIRAKAWA HIDENORI)

ユシロ化学工業・新規事業プロジェクト