

特別寄稿 2

二酸化炭素とジオールからの直接ポリカーボネート合成用触媒の開発

東北大学大学院 工学研究科応用化学専攻 教授 とみしげ けいいち
富重 圭一



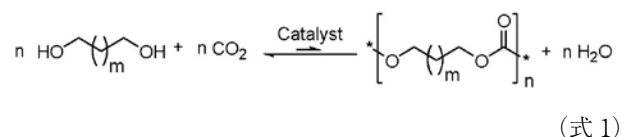
1. はじめに

二酸化炭素は温室効果ガスの主要成分であり、地球温暖化の懸念から排出抑制、削減が急務である。一方、見方を変えれば、二酸化炭素は地球上の至る所に豊富に存在する安全かつ安価な C1 原料とみなすことができる。二酸化炭素はその安定な物性のため、直接変換することは難しく、変換には多くのエネルギー投入が必要である。低エネルギーな変換手法として、二酸化炭素の非還元の変換があり、それは、二酸化炭素は還元されず、低いエネルギー状態が保たれるためである。この手法により有機カーボネート、カーバメート、尿素化合物及びそれらのポリマーなどが合成可能である。二酸化炭素からの尿素合成は工業化されており、その生産量は 1.7 億トン (2012 年) にも上る¹⁾が、カーボネートやカーバメートなどは工業化のハードルがまだまだ高く、それは、二酸化炭素の低反応性と平衡的制約によるところが大きい。本稿では、二酸化炭素とジオールからの直接ポリカーボネート合成に有効な触媒系の開発の現状と課題について報告する。

2. ポリカーボネート

ポリカーボネートはカーボネート結合 (O-C(=O)-O) で繋がれたポリマーのことであり、ビスフェノール A を原料としたポリカーボネート樹脂を一般的に指す。ポリカーボネートは汎用エンジニアリングプラスチックとして用いられ、透明性、高い耐衝撃性、優れた機械的強度を有し、その世界市場は約 300 ~ 400 万トンであり、汎用エンジニアリングプラスチックの中で最大の 40% を占めている²⁾。一方、脂肪族ポリカーボネートは生分解性や熱特性等の特異な物性を有し、電子部品用セラミックス用のバインダーや食品包装材などへの応用が期待されている³⁾。ポリカーボネートの既報の合成法としては、①ジオールとホスゲンとを共重合させるホスゲン法、②ジオールと有機カーボネートのエステル交換反応、③環状エーテル (エポキシドやオキセタン) と二酸化炭素を共重合、④環状カーボネートの開環重合などが知られている。①や②では、ジオールの多様性に応じた多様なポリカーボネートの合成が可能であるが、有機カーボネートもホスゲン等から合成されること

を考えると、これらのプロセスはコスト、安全性、副生物の観点から望ましくない⁴⁾。③ではカルボニル源として二酸化炭素を直接用いられるというメリットがあるが、基質である環状エーテルの種類が限られるため、多様なポリマー合成には不向きであり、環状エーテルのコストやハンドリング等の問題もある。④も同様に、環状カーボネートの多様性が低く、カーボネートの別途合成が必要といった問題も抱える。これらの手法に比べ、二酸化炭素とジオールの共重合によるポリカーボネート直接合成法 (式 1) は、環境に優しく、安価な製造法と考えられ、多様なポリカーボネートの合成が期待できるが、これまでに成功した例は報告されていなかった。



3. 二酸化炭素とアルコールからのカーボネート合成の課題

本反応の主な課題の一つは、二酸化炭素の低反応性である。これについては、当研究室において以前から二酸化炭素の変換に関する研究がなされており、触媒として金属酸化物である酸化セリウムや酸化ジルコニウムが有効であり、その固体表面の酸・塩基両機能性サイトにより二酸化炭素が活性化されることを報告している⁵⁾⁻⁷⁾。もう一つの課題は、ポリカーボネートは、原料であるアルコールや二酸化炭素に比べると熱安定性が低いため、平衡上ポリカーボネート合成が不利となることである。これは、カーボネート合成 (ジアルキルカーボネート、環状カーボネート、ポリカーボネート) の共通の課題である。これらの反応では、式 1 に示したように、水が副生するため、それを反応系外に除去するか、他の安定な化合物に変換することが求められる。我々の研究室では、二酸化炭素とメタノールからの炭酸ジメチル合成をモデル反応に、様々な脱水剤や反応性試薬を酸化セリウム触媒に組み合わせた反応系の検討を行ってきた。その中で、酸化セリウムにニトリル化合物の水和反応を脱水手法として組み合わせた反応系が有効であることを見出した⁸⁾⁻¹⁴⁾。理論生成水と同量の 2-

シアノピリジンを用いた場合でも効率的に反応が進行し、メタノールベースでの炭酸ジメチル収率 94%を達成し、既報の触媒系の中で最も高い収率を得ることに成功している¹¹⁾。高活性・高収率は、反応により生成した水が酸化セリウム触媒による 2-シアノピリジンの水和反応に効率的に使われたためであり¹²⁾、同じ反応条件で、酸化セリウムの二酸化炭素活性化能と 2-シアノピリジン水和能が共働することで、平衡制約を克服したと言える。

4. ポリカーボネートの触媒的 direct 合成¹⁵⁾

酸化セリウムと 2-シアノピリジンから成る触媒系を用いて、二酸化炭素と 1,4-ブタンジオールからの直接ポリカーボネート合成を行った。反応は酸化セリウム 0.17 g (1 mmol)、1,4-ブタンジオール 10 mmol、2-シアノピリジン 100 mmol (量論量の 10 倍)、二酸化炭素 5 MPa (室温)、403 K、8 時間で行った。1,4-ブタンジオールと二酸化炭素からの環状化合物はほとんどできず、ポリマーが選択的に得られた。他の金属酸化物と 2-シアノピリジンを組み合わせた触媒系でも反応を行ったが、2-シアノピリジンとジオールとのエステル化などの副反応は進行するものの、ポリマーは生成しなかった。よって、酸化セリウムと 2-シアノピリジンを組み合わせた触媒系がポリカーボネート合成に有効であることがわかった。次に、酸化セリウムと 2-シアノピリジンから成る触媒系を用い経時変化について検討した (図 1)。403 K という比較的温和な条件下で、反応はスムーズに進行し、1 時間で転化率がほぼ 100% となった。副生成物であるエステルは少量観測されたが、目的ポリマーの選択性は 97% と非常に高く、反応時間を伸ばしても選択性は低下しなかった。一方、平均分子量 (M_n) は時間の経過に伴って増加し、8 時間で最高 M_n は 1070 となった。 M_n から重合度を算出したところ、約 9 量体のポリカーボネートが生成した。しかしながら、さらに反応時間を延ばすと平均分子量は徐々に減少し、1000 弱で横ばいとなった。一方、分散度の指標である M_w/M_n は 8 時間までは大きく増加し 1.33 となり、時間と共に徐々に増加した。一方、2-シアノピリジンの水和によるアミド生成反応も高選択率 (90 ~ 97%) で進行することを確認した。炭酸ジメチル合成の時と同様に、副生する水が 2-シアノピリジンの水和反応により効率的に除去されたためと考えられる。

生成したポリマーを MALDI-TOF-MS (マトリックス支援レーザー脱離イオン化飛行時間型質量分析計) 測定にて解析した (図 2)。主要ピーク (青字) と小さいサブピーク (ピンク字) が等間隔に観測された。それらの分子量から主要ピークは二酸化炭素とジオールの交互重合体の両末端が OH 基であるポリカーボネートであり、そのピーク間隔はポリカーボネートの単位ユニットの分子量である 116 と一致した。一方、サブピークは末端の OH 基が 2-シアノピリジンもしくは 2-ピコリンアミドと反応しエステル化されたポリカーボネートであった。末端 OH 基のエステル化

により末端がキャップされることにより反応性部位が失われることは、分子量が増加しない一因となっていると考えられる。

更なる高分子量のポリカーボネート合成を目指し、二酸化炭素圧 (0.5 ~ 5 MPa) 及び 2-シアノピリジン量 (5 ~ 200 mmol) の依存性について検討した。2-シアノピリジン量は選択率にはほとんど影響を与えなかったが、5 mmol まで下げると、活性は著しく低下し、それに伴い平均分子量も徐々に低下した。100% 転化時の理論生成水量が 10 mmol であるため、水を除去するためには 10 mmol 以上の 2-シアノピリジンが必要であることが確認された。0.5 MPa 二酸化炭素条件でもオリゴマー選択性は 99% と高く、分子量もほとんど低下しないことから、低圧二酸化炭素でも十分反応を行えることを確認した。

最後に、様々な両末端ジオールを用いて反応を行った (図 3)。直鎖のアルキル鎖を有する両末端 1 級ジオールでは反応が良好に進行し、交互重合体が高収率 (97 ~ >99%) で得られた。その重合度は約 7 ~ 9 程度となり、1,4-ブタンジオールと同等の重合度を与えた。しかし、シクロヘキサン環やベンゼン環骨格を有する両末端 1 級ジオールでは、選択性は高いが転化率は 50% 程度と低く、重合度も低下した。従って、ジオールの立体構造が大きく反応性に影響を与えることが明らかとなった。1 級と 2 級水酸基を有するジオールでは、転化率、選択率共に高い値を示したが、重合度の低下がみられた。2 つの 2 級水酸基を有するジオールでは、反応が著しく抑制され、さらに嵩高い 3 級水酸基を有するジオールでは反応は全く進行しなかった。これらの結果より、水酸基周辺に嵩高い置換基を有するジオールでは反応が著しく抑制され、反応が抑制されることがわかった。

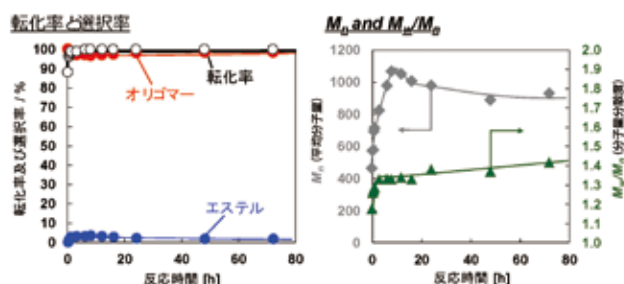


図 1 二酸化炭素と 1,4-ブタンジオールからのポリカーボネート合成の経時変化

反応条件：酸化セリウム 0.17 g, 1,4-ブタンジオール 10 mmol, 2-シアノピリジン 100 mmol, 二酸化炭素 5 MPa (室温時), 403 K; エステルは主に 2-シアノピリジンと 1,4-ブタンジオールの縮合エステル

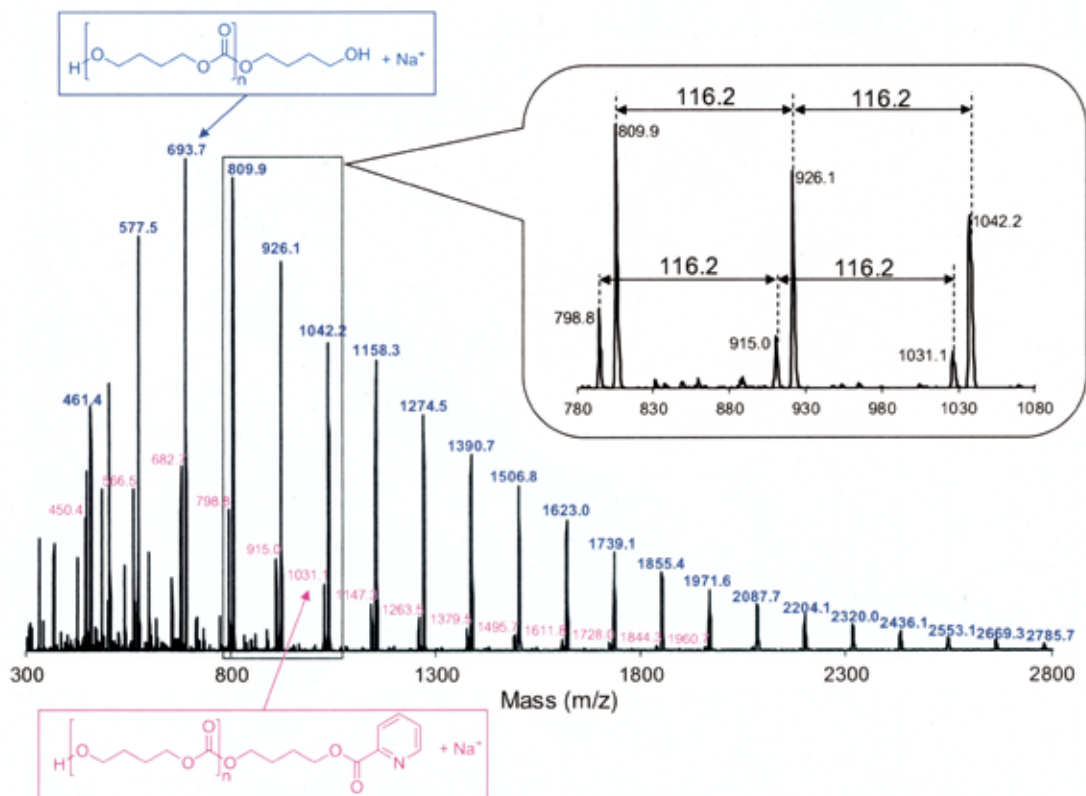


図2 酸化セリウム触媒と2-シアノピリジンからなる触媒系を用いた二酸化炭素と1,4-ブタンジオールの重合生成物のMALDI-TOF-MSスペクトル

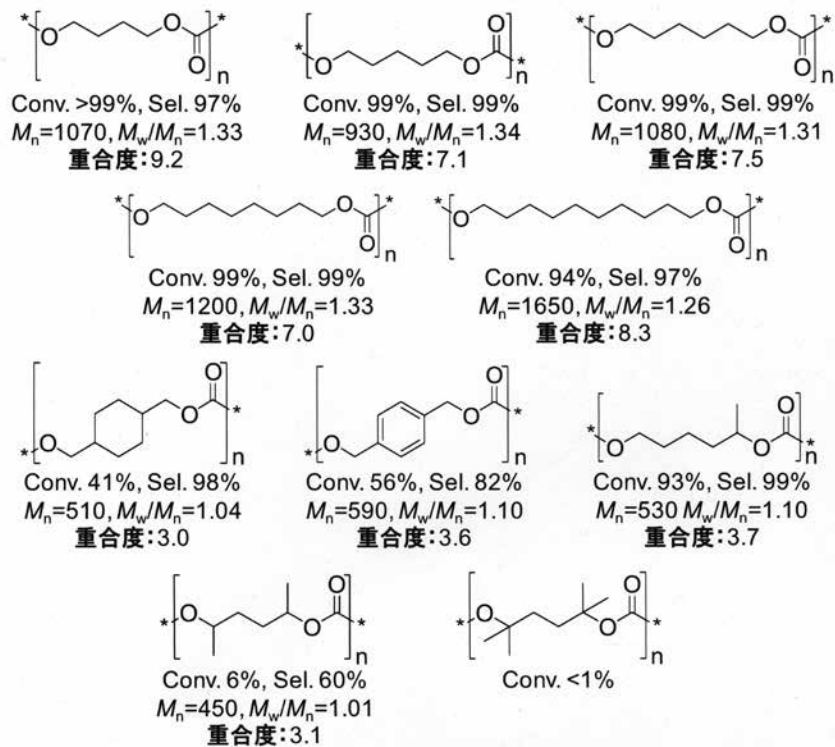


図3 酸化セリウムと2-シアノピリジンから成る触媒系を用いた二酸化炭素とジオールからの様々なポリカーボネート合成反応条件: 酸化セリウム 0.17 g, ジオール 10 mmol, 2-シアノピリジン 100 mmol, 二酸化炭素 5 MPa (室温時), 403 K, 24 h

5. おわりに

酸化セリウムと2-シアノピリジンから成る触媒系を用いることで、二酸化炭素とジオールからの直接かつ触媒的にポリカーボネートを合成することに成功した。しかしながら、重合度10以上のポリマー合成や多様なジオールへの展開といった課題がある。さらに、プロセスの観点から、副生する2-ピコリンアミドを2-シアノピリジンに再生する技術は必要不可欠であり、2-ピコリンアミドの脱水技術の確立も必要となるであろう。現状、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 触媒がこの脱水反応に有効であることは見出している¹¹⁾が、低活性であるため、高活性触媒の開発が必須と考えている。また、ジオール側についてもバイオマス由来化合物の選択的変換によりジオールを供給することが可能になれば、よりグリーンなポリカーボネートの合成が可能になると考えている。まだまだ開発段階ではあるが、C3～C6直鎖ジオールをバイオマス由来の基幹材料から合成する触媒の開発を当研究室でも進めている¹⁶⁾⁻¹⁸⁾。これらの技術をブラッシュアップすることで、実用的、低コストかつグリーンなポリマー合成を可能にする触媒反応系を開発し、二酸化炭素の削減に貢献したい。

謝辞

本研究は2015年度ENEOS水素基金の助成を受けて実施されました。

— 参考文献 —

- 1) <http://bsikagaku.jp/f-materials/N-fer-2014.pdf>.
- 2) シーエムシー・リサーチ調査部：“エンジニアリングプラスチック市場,” 工業材料, 162 (2), (2014) 年2月号 (<http://cmcre.com/archives/6548/>)
- 3) H. Sugimoto, S. Inoue; J. Polym. Sci. A, 42, 5561 (2004).
- 4) 三宅信寿：“(第3章第1節) 二酸化炭素原料からの炭酸エステル,” in 二酸化炭素の直接利用最新技術, p. 203 (エヌ・ティー・エス, 2013)
- 5) K. Tomishige, T. Sakaihorii, Y. Ikeda, K. Fujimoto; Catal. Lett., 58, 225 (1998).
- 6) K. Tomishige, Y. Furusawa, Y. Ikeda, M. Asadullah, K. Fujimoto; Catal. Lett., 76, 71 (2001).
- 7) Y. Yoshida, Y. Arai, S. Kado, K. Kunimori, K. Tomishige; Catal. Today, 115, 95 (2006).
- 8) M. Honda, A. Suzuki, B. Noorjahan, K.-i. Fujimoto, K. Suzuki, K. Tomishige; Chem. Commun., 4596 (2009).
- 9) M. Honda, S. Kuno, B. Noorjahan, K.-i. Fujimoto, K. Suzuki, Y. Nakagawa, K. Tomishige; Appl. Catal. A, 384, 165 (2010).
- 10) M. Honda, S. Kuno, S. Sonehara, K.-i. Fujimoto, K. Suzuki, Y. Nakagawa, K. Tomishige; ChemCatChem, 3, 365 (2011).
- 11) M. Honda, M. Tamura, Y. Nakagawa, S. Sonehara, K. Suzuki, K.-i. Fujimoto, K. Tomishige; ChemSusChem, 6, 1341 (2013).
- 12) M. Honda, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Nakao, K. Suzuki, K. Tomishige; J. Catal., 318, 95 (2014).
- 13) M. Honda, M. Tamura, K. Nakao, K. Suzuki, Y. Nakagawa, K. Tomishige; ACS Catal., 4, 1893 (2014).
- 14) M. Honda, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Tomishige; Catal. Sci. Technol., 4, 2830 (2014).
- 15) M. Tamura, K. Ito, M. Honda, Y. Nakagawa, H. Sugimoto, K. Tomishige; Sci. Rep., 6, 24038 (2016).
- 16) N. Ota, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Okumura, K. Tomishige; Angew. Chem. Int. Ed., 54, 1897 (2015).
- 17) Y. Nakagawa, M. Tamura, K. Tomishige; Catal. Surv. Asia, 19, 249 (2015).
- 18) Y. Nakagawa, M. Tamura, K. Tomishige; J. Mater. Chem. A, 2, 6688 (2014).