

ポリウレタンを有機分子触媒として用いる 環状カーボネートの合成

本九町卓

長崎大学大学院工学研究科 〒852-8521 長崎県長崎市文教町 1-14

(第一回 ポリウレタン国際技術振興財団研究助成)

Synthesis of cyclic carbonate by using a polyurethane as an organic catalyst

Suguru Motokucho

Nagasaki University, Bunkyo-machi, Nagasaki city, Nagasaki 852-8521

An efficient, halogen-, metal- and solvent-free catalytic system was developed for the conversion of CO₂ and an epoxide to the corresponding cyclic carbonates in the presence of polyurethane. This study describes a new method for synthesizing five-membered cyclic carbonates from epoxide and carbon dioxide. The finding of this work is that the catalyst is not ‘numerously reported synthetic catalysts’ but polyurethane. Then, it can create an advanced catalyst system for the synthesis of cyclic carbonate by using polymer.

KEYWORDS: polyurethane, cyclic carbonate, epoxide, carbon dioxide

1. はじめに

二酸化炭素は、生命活動や工業的なエネルギーの創出の際に生成されるものであり、産業が大きく発展した現在では、過剰なエネルギーの利用、プラスチックなどの産業廃棄物の増加に伴って、二酸化炭素の排出量は増大し、大気中の二酸化炭素濃度は増加傾向にある。しかしながら、別の視点から考えると、二酸化炭素は化学的に安定で、爆発の危険性や毒性もなく安全であり、さらに我々の生命活動により常に生成されるため、地球上に大量に存在する安価な原料である。そのため、二酸化炭素を炭素資源として用い、有用な有機化合物を合成することは、二酸化炭素の有効な活用方法として期待される。特に、二酸化炭素を反応基質として用いる二酸化炭素の固定化の反応プロセスの開発は、環境保護の観点から、工業化学やバイオテクノロジーの分野において注目されている。

二酸化炭素を反応基質として合成される化合物に、メタノール¹、ギ酸^{2,3}、尿素、カーボネート化合物などがある。この中で、尿素的合成はすでに工業化され

ており、年間数万トン単位で生成されているが、メタノール、ギ酸、カーボネート化合物に関しては、今も活発に研究がなされている。その中でもカーボネート化合物は、二酸化炭素とエポキシから直接合成可能である。カーボネート化合物の中でも、五員環状カーボネート(5CC)はポリカーボネートのようなエンジニアリングプラスチックの原料や非プロトン性極性溶媒、有機合成の中間体⁴、リチウムイオン電池の電解質⁵などとして用いられている有用な有機化合物であり、CDやDVD、携帯電話の普及などに伴いその市場は着実に伸び、世界生産量は200万トン以上に達している。5CCは、ジオールとホスゲンを用いて合成されてきたが、一酸化炭素と塩素から合成されているホスゲンは猛毒であることから、安全で環境低負荷型の新たな合成方法として、無毒で安全な二酸化炭素と環状エーテルであるオキシランを用いて、5CCを合成する反応プロセスが活発に研究されている。

また、この反応において、さまざまな均一系触媒^{6,7}および不均一系触媒⁸⁻¹⁰が研究されてきた。5CCはこのような触媒が二酸化炭素およびオキシランを活性化することで合成されているが、そのために様々な触媒の研究がなされている。しかしながら、金属錯体¹¹⁻¹³

やイオン液体¹⁴などの均一系触媒は、5CC との分離が困難であるという問題を有している。これに対し、固体固定化触媒¹⁵⁻¹⁷は不均一系触媒として作用するが、不均一系触媒は均一系触媒と比べ収率が低下するという問題を有している。これらのことから、安全かつ高収率で反応が進行する触媒の開拓が望まれ、現在も新たな触媒の研究が盛んに行われている。

新たな触媒開発のために、触媒がエポキシおよび二酸化炭素を活性化することに注目する。極性官能基を有する化合物は、エーテルの酸素原子およびカルボニル化合物の酸素原子に対して、水素結合および配位することで、それぞれを活性化することが知られている。ここで、ウレタン基に注目する。ウレタン基は極性官能基であることから、上記のようにエポキシおよび二酸化炭素を活性化することが考えられる。また、ウレタン基を有するウレタン化合物は、原料であるアルコールおよびイソシアネートの化学構造を変化するだけで、様々な化学構造を得ることができるということから、種々のエポキシに対して触媒として用いることが可能であると考えられる。また、ウレタン化合物であるポリウレタンは多くの有機溶媒に溶解しにくいという長を有している。反応後、ポリウレタンが溶解しない溶媒を用いてろ過するだけで、5CC とポリウレタンとの分離が容易に行えることが期待される。

本研究では、ポリウレタンを触媒としてフェニルグリシジルエーテル(PGE)と二酸化炭素から 4-フェノキシメチレン-1,3-ジオキサラン-1,2-オン(5CC)を合成することを目的として研究を遂行した。以下にその内容を報告する。

2. 実験項

2.1 試薬

1,4-ブタンジオール(和光純薬(株)製)、テトラヒドロフ

ラン(THF ; 和光純薬(株)製)および *N,N*-ジメチルホルムアミド(DMF ; 和光純薬(株)製)は、水素化カルシウム(ナカライテスク(株)製)を乾燥剤として加え、減圧蒸留したものを用いた。4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(日本ポリウレタン工業(株)製)、フェニルグリシジルエーテル(PGE: 和光純薬(株)製)、ジラウリン酸ジ-*n*-ブチルスズ(DBTL ; 和光純薬(株)製)および蒸留水(高杉製薬(株)製)は精製を行わずそのまま用いた。

2.1 生成物の構造同定

2.1.1 プロトン核磁気共鳴(¹H-NMR)測定

得られた生成物を 30 mg 秤量し、重水素化クロロホルム(CDCl₃)を 0.8 mL 加え溶解させ測定試料とした。測定は、超伝導多核種磁気共鳴装置 JNM-GC400(400 MHz, 日本電子(株)製)を用い、積算回数は 8 回とした。

2.1.2 フーリエ変換赤外(FT-IR)分光測定

フーリエ変換赤外(FT-IR)分光の測定は、Bio-Rad Laboratories FTS 3000 MXN を用いて、KBr 法にて行った。分解能は、4 cm⁻¹ 測定範囲は、4000-800 cm⁻¹ として積算回数を 32 回とした。

2.2 ポリウレタンを用いた PGE のカーボネート化反応

容量 50 mL のガラス製サンプル管に PGE 0.75 g(5.0 mmol)およびポリウレタン 0.86 g(5.0 mmol)を加えた。200 mL オートクレーブ型耐圧反応装置に原料の入ったサンプルを入れ、密封した。反応装置内を二酸化炭素雰囲気にした後、液化二酸化炭素を所定の圧力になるように導入した。この反応装置内の温度が 150 °C となるようバンドヒーターを用いて加熱し、150 °C に達した時の圧力を反応圧力とした。反応装置内の温度を 150 °C で 48 時間保持した。その後、氷水を用いて素早く反応装置を室温まで冷却した。室温で反応装置からゆっくりと圧力を解放し、常圧とした後、

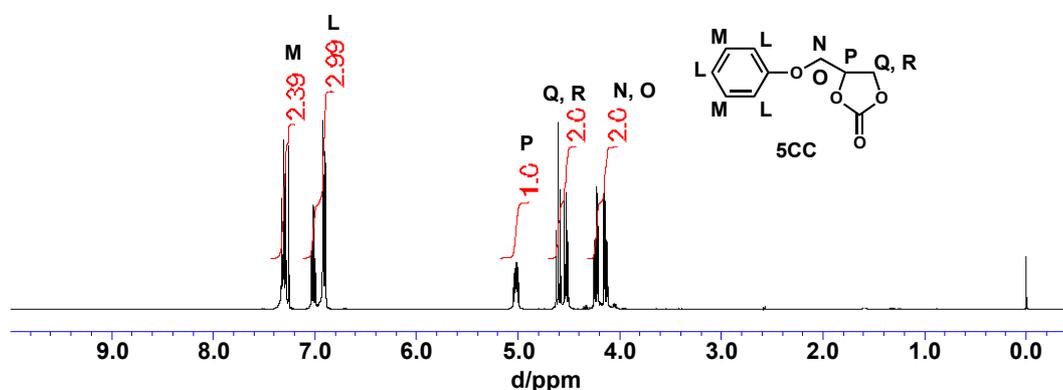


Figure 1. ¹H NMR spectrum of purified product of the reaction of PGE with CO₂ in the presence of polyurethane.

反応装置内から、サンプル管を取り出した。サンプル管内の試料の¹H-NMR測定を行い添加率は下記の式に従って算出した。

PGE のオキシラン環と 5CC のメチン基に由来するシグナルの積分値を元に；

転化率 = $100 - [(PGE \text{ のシグナルの積分値}) / ((PGE \text{ の積分値}) + (5CC \text{ のシグナルの積分値}))] \times 100(\%)$

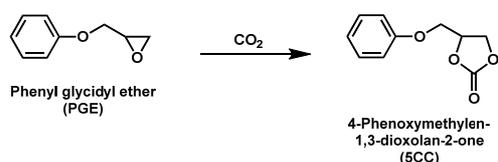
選択率 = $[(5CC \text{ のシグナルの積分値}) / ((PGE \text{ の積分値}) + (5CC \text{ のシグナルの積分値}))] / [100 - [(PGE \text{ のシグナルの積分値}) / ((PGE \text{ の積分値}) + (5CC \text{ のシグナルの積分値}))]] \times 100(\%)$

3. 結果と考察

3.1 ポリウレタンを用いた PGE のカーボネート化

PGE のみを圧力 9.0 MPa で加熱加圧したが、PGE は何ら変化を起こさなかった。次に同じ条件で、ポリウレタン共存下、PGE を圧力 9.0 MPa で加熱加圧したところ、反応混合物中には、ポリウレタンと PGE に由来するシグナル以外に新たなシグナルが複数観測された。得られた反応混合物をカラムクロマトグラフィーにより単離した生成物の¹H-NMRスペクトルを Figure 1 に示す。得られた化合物の¹H-NMRスペクトルは、6.80-7.40 ppm にベンゼン環に由来するシグナルを与え、4.95 ppm に 5CC のメチン基に由来する P, 4.45 および 4.52 ppm に 5CC の環構造のメチレン基に由来する Q, R およびメチレン基 N, O シグナルである。このことから、ポリウレタン存在下において、PGE と二酸化炭素を加熱加圧することにより、5CC が生成することが明らかとなった。

以上より、Scheme 1 に PGE と二酸化炭素の反応による 5CC の生成反応を示す。



Scheme 1. Addition reaction of PGE with CO₂.

3.2 ポリウレタンを用いた PGE の 5CC 化の種々の反応条件がおよぼす影響

Figure 1 に、温度が 120-180 °C におけるポリウレタンを用いた際の、PGE のカーボネート化反応の時間依存性を示す。明確に温度が高い方がより高い収率で 5CC を与えることが明らかとなった。

Figure 2 に、温度 150°C、反応圧力 9.0 MPa における

PGE の 5CC 化反応の時間依存性を示す。ポリウレタンを用いた反応では、反応時間 48 時間で PGE は、ほぼ完全に消費され、PGE に由来する 5CC がほぼ定量的な

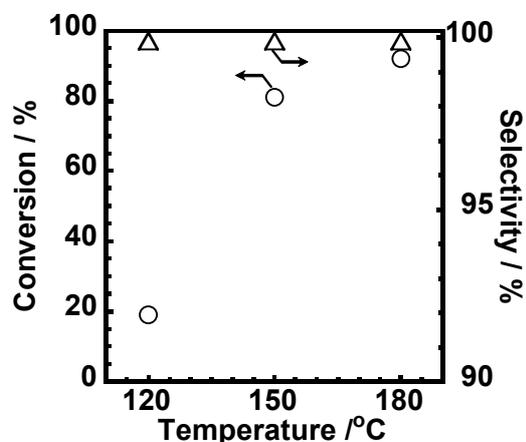


Figure 1. Effects of the reaction temperature on the synthesis of PGE-5CC by using of polyurethane.

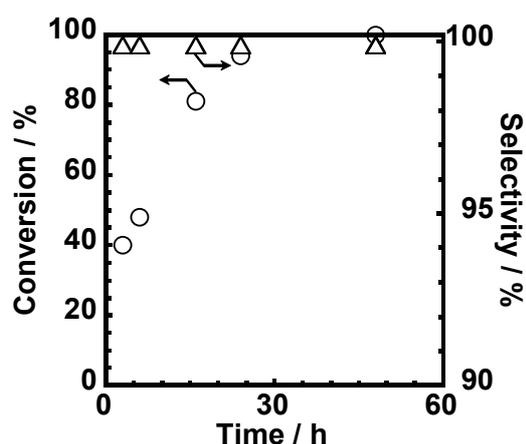


Figure 2. Effects of the reaction time on the synthesis of PGE-5CC by using of polyurethane.

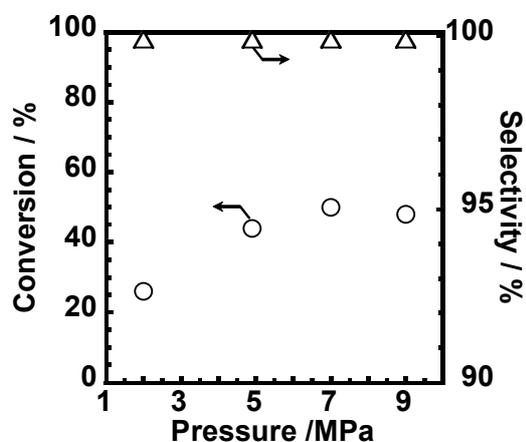


Figure 3. Effects of the CO₂ pressure on the synthesis of PGE-5CC by using of polyurethane.

収率で得られた。

Figure 3 に, 反応温度 150 °C における種々の圧力における 5CC 収率と選択率を示す。5.0MPa 以上の高い圧力では, 5CC の収率に明確な差が現れなかった。

3.3 反応機構

以上の結果より, Figure 4 に示す反応機構を推察する。加熱により生成したアミダートイオンのアルコキサイドが二酸化炭素に求核付加し, カーボネートアニオンが生成する。このカーボネートアニオンがウレタン基によって活性化されたエポキシに求核攻撃をすることで, エポキシが開環し, 生成したアルコキサイドがカルボキシル基に求核付加することで閉環し, 環状カーボネートを生成すると考えられる。

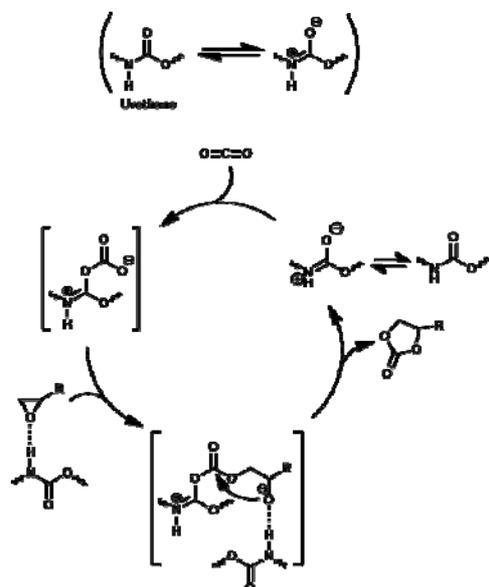


Figure 4. Reaction mechanism of synthesis of 5CC from PGE by using of urethane compound.

4. まとめ

本研究では, ポリウレタンを触媒として用いPGEと二酸化炭素から, 五員環環状カーボネートが生成することを明らかとした。

5. 謝辞

本報告書に記載された内容を基にして, 学会発表ならびに学術雑誌¹⁸⁾として公開いたしました。ここに関係各位に対し深く感謝申し上げます。

文 献

- 1) Tavolaro A., Tavolaro P., *Catal. Commun.*, **2007**, 8, 789–794
- 2) Tai C., Pitts J., Linehan J., Main A., Munshi P., Jessop P., *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 1606–1614
- 3) Fujita E., Muckerman J., Himeda Y., *Biochimica et Biophysica Acta*, **2013**, 1827, 1031–1038
- 4) Yoshida M., Ihara M., *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, 2886–2893
- 5) Fauteux D., Koksang R., *J. Appl. Electrochem.*, **1993**, 23, 1–10
- 6) Chatelet B., Joule L., Dutasta J., Martinez A., Szeto K., Dufaud V., *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 5348–5351
- 7) Shintaku H., Takemoto T., Kawasaki S., Hanasaka F., *Energy Procedia*, **2013**, 37, 6710–6721
- 8) Dai W., Luo S., Luo X., Tiu X., Au C., *Catalysis Today*, **2014**, 233, 92–99
- 9) Han L., Choi H., Kim D., Park S., Liu B., Park D., *J. Molec. Catal. A: Chemical*, **2011**, 338, 58–64
- 10) Bahr M., Mulhaupt R., *Green Chem.*, **2011**, 14, 483–489
- 11) Clegg W., Harrington W. R., North M., Pasquale R., *Chem. Eur. J.*, **2010**, 16, 6828–6843
- 12) North M., Young C., *Catak. Sci. Technol.*, **2011**, 1, 93–99
- 13) Melendez J., North M., Pasquale R., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 3323–3326
- 14) Watile R., Deshmukh M. K., Dhake P. K., Bhanage M. B., *Catal. Sci. Technol.*, **2012**, 2, 1051–1055
- 15) North M., Villuendas P., Young C., *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 11454–11457
- 16) North M., *ARKAT-USA, Inc.*, **2012**, i, 610–628
- 17) Marisol F., R., *J. Molec. Catal. A: Chem.*, **2014**, 392, 83–88
- 18) Motokucho S., Takenouchi Y., Satoh R., Morikawa H., Nakatani H. *ACS Sus. Chem. Eng.*, **2020**, 8(11), 4337–4340