



東北大学



2016 年 4 月

報道機関 各位

国立大学法人東北大学大学院工学研究科
東京理科大学

世界初 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法 の開発に成功

東北大学大学院工学研究科の富重圭一教授、田村正純助教及び東京理科大学工学部工業化学科の杉本裕教授の研究グループは、二酸化炭素とジオール(2 個の水酸基が 2 個の異なる炭素に結合している脂肪族あるいは脂環式化合物)を触媒的に直接重合させる方法を世界で初めて開発しました。ジオールを原料として用いた従来のポリカーボネート直接合成は、ホスゲンなどの有毒な試薬を用いた方法しかなかったのに対し、本研究では、無害な二酸化炭素とジオールから一段で合成可能であることを世界に先駆けて示しました。生産量の多いポリカーボネートをホスゲンではなく二酸化炭素を用い、同時にバイオマスから誘導されたジオールとの反応で合成が実現されれば、大幅な二酸化炭素の削減につながるプロセスの構築が期待されます。

開発した手法では、酸化セリウム(CeO_2)触媒と 2-シアノピリジンを用い、二酸化炭素と 1,4-ブタンジオールを 130°C といった比較的温和な条件で反応させることで、二酸化炭素と 1,4-ブタンジオールが交互重合したポリカーボネートが高収率(97%)で得られます。さらに、様々な両末端ジオールに適用可能であることも見出しました。この成果は 2016 年 4 月 14 日付(英国時間)で Nature publishing group の学術雑誌 Scientific Reports (注 1) 電子版に掲載されました。

本研究は、公益信託 ENEOS 水素基金の補助を受けて実施されました。

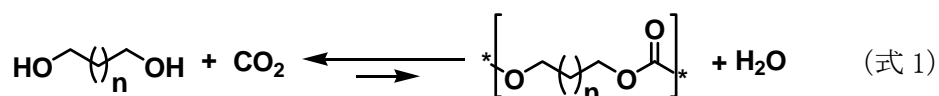
(注 1) Scientific Reports : 自然科学(生物学、化学、物理学、地球科学)のあらゆる領域をカバーする有力雑誌の一つ。Impact Factor: 5.578。

Web page: <http://www.nature.com/articles/srep24038>

論文: Direct Copolymerization of CO_2 and Diols

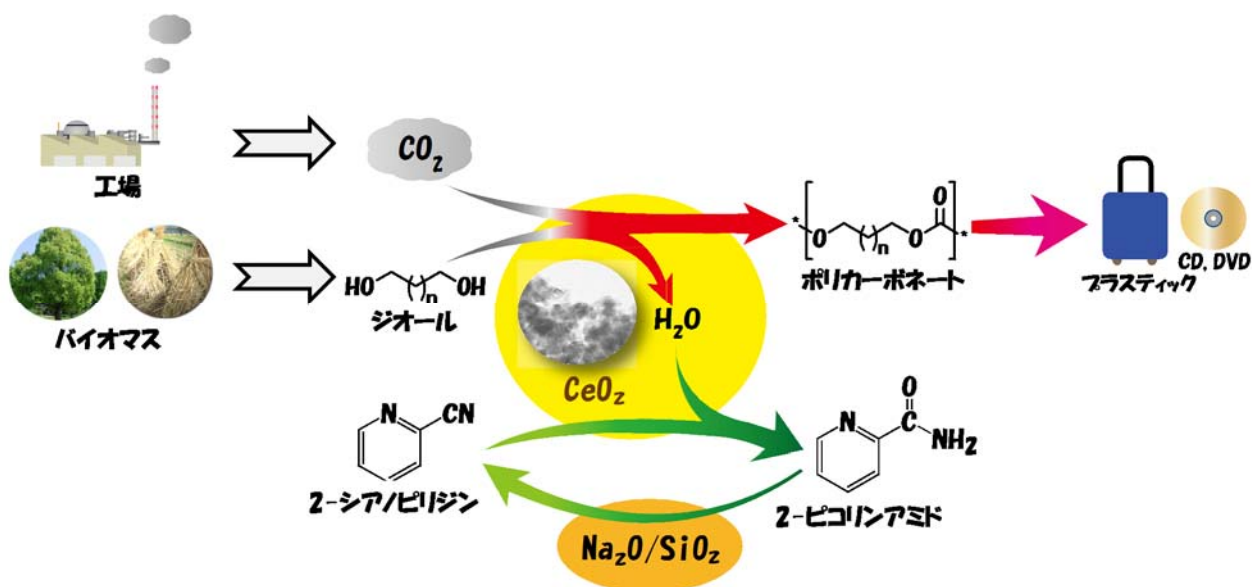
1. 背景

二酸化炭素から有用化学品を合成する手法の開発は、二酸化炭素排出量の削減及び安価かつ安全な反応試薬としての利用の観点から期待されていますが、二酸化炭素の化学的に非常に安定で反応性が低いという性質のため、その変換は困難です。ポリカーボネートは有用なエンジニアリングプラスチックであり、その生産量も多く、二酸化炭素を用いて合成できれば二酸化炭素削減に大きく寄与することが期待されています。最も簡便かつグリーンな合成法と考えられるジオールと二酸化炭素から直接ポリカーボネートを合成する手法（式1）は、化学平衡による転化率に対する制約*¹⁾が厳しく、有効な触媒系も報告されていませんでした。



近年、本研究グループでは、上記反応と同様に平衡制約が厳しいメタノールと二酸化炭素からのジメチルカーボネート合成に有効な触媒開発を行い、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有効であることを報告しました。この触媒系では、反応により生成した水を効率的に除去することで、反応の平衡による制約を克服し、高収率でジメチルカーボネートを与えることを明らかにしました（論文1）。

2. 研究成果概要および本成果の意義



今回開発した触媒系では、酸化セリウム触媒を用いて、1,4-ブタンジオールと添加剤である2-シアノピリジンを加えた溶液を50気圧(5 MPa)の二酸化炭素で加圧し、130℃で反応を行いました。8時間反応させることで得られたポリカーボネートは収率97%(分子量1070、分散度1.33)となり、二酸化炭素とジオールの反応が進行し、高い収率で重合物を得ることに世界で初めて成功しました。この反応では、反応溶液への触媒活性成分の溶出は観測されず、また触媒を反応後回収し、焼成処理することで再使用しても活性の低下は見られませんでした。

さらに、さまざまな鎖長のジオールを用いても、同様に対応するポリカーボネートが高収率(94→99%)で得られました。反応により2-シアノピリジンの水和物である2-ピコリンアミドが生成しますが、2-ピコリンアミドの脱水に有効なNa₂O/SiO₂触媒を用いることで2-シアノピリジンを再生可能と考えられます(論文1)。これらのプロセスの組み合わせにより、二酸化炭素から高収率

なポリカーボネートのみを製造するプロセスが可能になります。

本研究で開発した手法は、これまで幅広く研究が行われてきた環状カーボネートの開環重合や環状エーテル（エポキシドなど）と二酸化炭素の重合反応では得られないポリカーボネートを一段で与える手法です。また、ジオールとして近年活発に研究されているバイオマス由来のジオールを用いることで、化石資源を用いないグリーンポリマーを合成することも可能になると考えられます。

（論文1）M. Honda, M. Tamura, Y. Nakagawa, S. Sonehara, K. Suzuki, K.-i. Fujimoto, K. Tomishige, ChemSusChem, 6 (2013) 1341-1344.

* 1) 化学平衡による転化率に対する制約

順方向と逆方向の反応が両方とも進行する可逆反応において、順方向と逆方向の反応速度が釣り合っている状態を化学平衡状態と呼ぶ。反応物質の転化率は化学平衡により制約を受け、平衡状態での転化率以上に進行することはない。制約が厳しいということは、この平衡状態での転化率が極めて低いことを意味している。

～本件に関するお問い合わせ～
東京理科大学 研究戦略・産学連携センター
TEL:03-5228-7440 FAX:03-5228-7441
E-mail:ura@admin.tus.ac.jp