

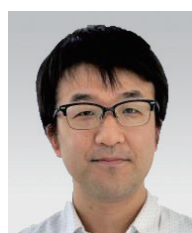
特集 高分子の合成・物性・機能を司る「^{いち}」

水素を用いた難分解性プラスチックのケミカルリサイクル



岩崎孝紀

東京大学大学院工学系研究科化学生命工学専攻
[113-8656] 東京都文京区本郷7-3-1
准教授，博士（理学）
専門は有機金属化学，有機合成化学。
<http://park.its.u-tokyo.ac.jp/nozakilab/>



高橋講平

同左

特任研究員，博士（工学）
専門は有機金属化学，高分子化学。
<https://www.jst.go.jp/erato/nozaki/index.html>

1. はじめに

炭素-ヘテロ原子（酸素や窒素）結合は、ヘテロ原子の反応性を利用した重合によって生産されるプラスチック材料に含まれる普遍的な化学結合であり、これを自在に開裂させることができればさまざまなプラスチックのモノマー化、すなわちケミカルリサイクルへと繋がる。中でも、最も安価で豊富な反応剤の一つであり、今後その生産量の拡大が見込まれる水素を還元剤とした結合の開裂反応は、原子効率にも優れ、理想的な手法の一つであると考えられる。

遷移金属触媒による分子状水素の開裂と、生じた金属ヒドリド錯体による不飽和結合への付加反応および炭素-ヘテロ原子単結合の開裂反応は、有機合成化学の研究や化学産業において古くから用いられてきた素反応である。近年では、遷移金属触媒と水素を用いた炭素-ヘテロ原子結合の開裂を、プラスチックのケミカルリサイクルへと適用する取り組みが注目を集めている。しかし、高分子鎖の絡み合いや低い溶解性に起因する問題もあり、実用に耐えうる反応は少ないのが現状である。

本稿では、汎用プラスチックの中でもとくに強固な炭素-ヘテロ原子結合を有する、いわゆる難分解性プラスチックのケミカルリサイクルに資する水素化分解触媒の開発に関する筆者らの取り組みを紹介する。

2. ウレアの炭素-窒素結合の選択的切断

有機合成化学では同じ極性をもつ官能基の反応性の差を利用し、標的分子の中で一番反応性の高い官能基を変換することで所望の分子を選択的に合成している。換言すれば、反応性に差がない官能基どうしを見分けることは難しい。また、反応性に劣る官能基を変換するためには、より反応性の高い官能基を一時的に別の構造へと変換する「保護」が用いられる。

カルボニル化合物は、そのカルボニル基に結合する二つの置換基によって、反応性が大きく異なる。とくに窒素原子が結合すると、窒素の非共有電子対とカルボニル基の共鳴によって、反応性は大きく低下する。

そのため、カルボニル基に窒素原子が二つ結合したウレアは、カルボニル化合物の中で一番反応性が低いとされている。実際に、2011年にMilsteinらによって最初に報告されたウレアの水素化分解反応では、片一方の炭素-窒素結合が切断されて生じるホルムアミド中間体はまったく得られず、速やかにもう一方の炭素-窒素結合も水素化分解され、二分子のアミンとメタノールが得られる（図1a）¹⁾。

これに対して筆者（岩崎）らは、独自に開発したイリジウム錯体触媒を1,3-ジフェニルウレアの水素化分解に用いると、ホルムアミドとアニリンの1:1混合物が得られることを見いだした（図1b）²⁾。すなわち、より反応性が高いとされるホルムアミド共存下において、本触媒はウレアを見分け選択的に水素化分解する特徴を有している。さらに、この反応に安息香酸エチルやウレタンを添加して反応を行ったところ、ウレアが選択的に反応し、エステルやウレタンは定量的に回収された（図1b）。これらのことから、本水素化触媒はエステル、アミド、ウレタンを損なうことなくウレアを選

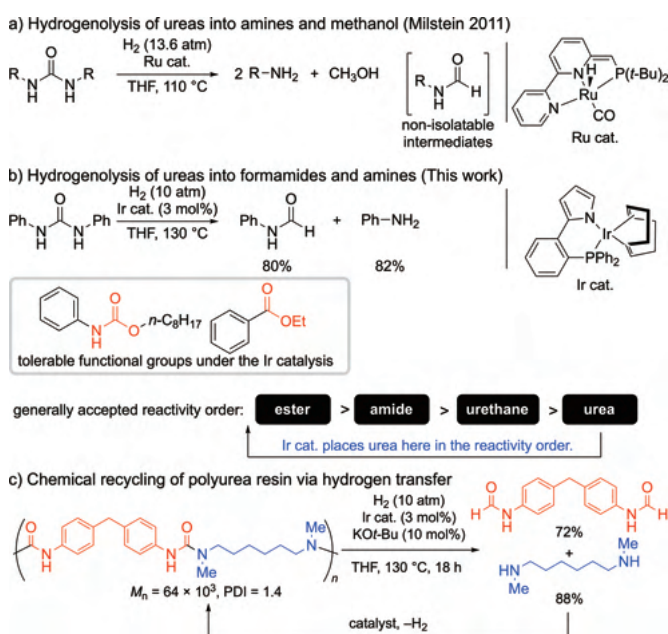


図1 ウレアの触媒的水素化分解とポリウレア樹脂のケミカルリサイクルへの展開

択的に水素化分解する特異な化学選択性を有していることが明らかとなった。

ホルムアミドが保持される特徴に着目し、ポリウレア樹脂のケミカルリサイクルに本触媒を適用した。汎用モノマーである4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)と N,N' -ジメチルヘキサンジアミンから数平均分子量64,000のポリウレア樹脂を調製し、水素化分解を試みたところ、MDI由来のジホルムアミドと N,N' -ジメチルヘキサンジアミンがそれぞれ72%, 88%収率で得られた(図1c)。ジホルムアミドとジアミンの遷移金属触媒による脱水素反応によりポリウレア樹脂の合成³⁾が報告されていることより、本水素化触媒と組み合わせることで、水素の移動のみによるポリウレア樹脂のケミカルリサイクルが可能となる。

3. エポキシ樹脂の炭素-酸素結合の切断

エーテルの炭素-酸素結合は一般に強固な結合であり、その開裂には高反応性の試薬や過酷な反応条件が求められる。古典的な有機合成化学ではボラン、シランなどを化学量論量用いる手法が一般的であるが、プラスチックのケミカルリサイクルを目的とする際には安価で豊富な反応剤の利用が必須である。一方、近年、遷移金属触媒を用いたエーテルの炭素-酸素結合開裂をとまなう反応が多数開発されている。その中で、水素を用いたエーテルの炭素-酸素結合の開裂反応も少ないながら報告された。たとえばHartwigらはニッケル触媒を用いて sp^2 炭素-酸素エーテル結合を⁴⁾、野崎らはイリジウム触媒を用いて sp^3 炭素-酸素エーテル結合⁵⁾を開裂させる反応を報告した。

今回筆者(高橋)らはエポキシ樹脂(図2a)の sp^3 炭素-酸素結合の水素を用いた開裂反応によるモノマー再生技術の開発を目指し研究を行った⁶⁾。すなわち、多くのエポキシ樹脂に共通する主鎖構造である β -ヒドロキシアルキルアリールエーテルに着目し、その sp^3 炭素-酸素結合を選択的に開裂できればモノマーの原料であるビスアレノール(ビスフェノールAなど)を回収できると考えた。

種々の触媒を検討した結果、アミン硬化型エポキシ樹脂のモデル基質である図2bに示す化合物と水素との反応をニッケルとリン配位子を組み合わせた錯体触媒により行くと sp^3 炭素-酸素結合の選択的な開裂が起こり、対応するアレノールが収率90%で得られることがわかった。

本系を図2cに示すアミン硬化型エポキシ樹脂に適用したところ、一般に有機溶媒にはまったく溶解しないエポキシ樹脂の沈澱が反応の進行とともに消失し、可溶な成分へと変換されることが見てとれた。さらに、得られた生成物をシリカゲルカラムで精製するとビスフェノールAが単離収率66%で得られた。また、実際にい

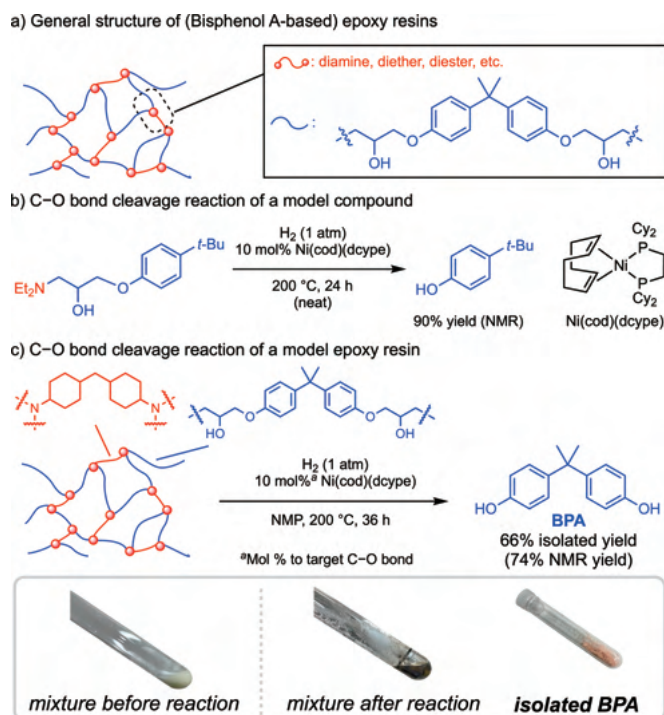


図2 エポキシ樹脂の炭素-酸素結合の切断

くつかの市販のエポキシ樹脂に適用しても28~33%の単離収率でビスフェノールAが得られた。ごく最近、Ahrensらによってルテニウム触媒を用いてエポキシ樹脂からビスアレノールを選択的に回収する反応が報告された⁷⁾。筆者らの系はより安価で豊富なニッケルを適用できた点に特徴があると考えている。

4. おわりに

本稿では、ERATO野崎樹脂分解触媒プロジェクトでの、筆者らの取り組みについて紹介した。ERATOプロジェクトの研究総括である野崎京子教授にこの場を借りて感謝申し上げます。

政府のプラスチック資源循環戦略では2035年までに使用済みプラスチックを100%有効利用することが目標として掲げられている。この目標実現に向けて、我々は触媒の力で貢献すべく、これからもユニークかつ実用に耐える高活性な触媒の開発に取り組んでいきたい。

文 献

- 1) E. Balaraman, Y. Ben-Devid, and D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 11702 (2011)
- 2) T. Iwasaki, K. Tsuge, N. Naito, and K. Nozaki, *Nat. Commun.*, **14**, 3279 (2023)
- 3) C. R. Langsted, et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **139**, 52088 (2022)
- 4) A. G. Sergeev and J. F. Hartwig, *Science*, **332**, 439 (2011)
- 5) S. Kusumoto and K. Nozaki, *Nat. Commun.*, **6**, 6296 (2015)
- 6) Y. Liao, K. Takahashi, and K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **146**, 2419 (2024)
- 7) A. Ahrens, et al., *Nature*, **617**, 730 (2023)