

研究シーズ探索プログラム 研究課題別評価書

1. 研究課題名

二酸化炭素を重合単位とする新しい合成高分子の開発と機能付与

2. 研究代表者

榎木 啓人 (東京工業大学 大学院理工学研究科 助教)

3. 研究シーズ探索成果の概要

二酸化炭素から誘導されるウレタンやカーボネートを含む合成高分子は、低炭素社会づくりに資する機能性材料の有力な候補である。本研究では、環状アミンを用いる二酸化炭素固定化による脂肪族ウレタンモノマーおよびポリマー合成の手法を探索した。その結果、含窒素環状カルベンの二酸化炭素付加体(NHC-CO₂)が、三級アミノ基を持つ三員環アミン(アジリジン)のカルボキシル化反応に有効な有機分子触媒として作用し、2-オキサゾリジノン類を選択的に与えることを見いだした。アミノ基上の側鎖置換基にエーテル結合やオレフィン、アルコール性水酸基を含む場合でもカルボキシル化が円滑に進行することが明らかになり、機能性官能基をもつポリウレタンへの変換の足がかりとなる環状ウレタンモノマー合成が可能になった。二酸化炭素由来の高付加価値高分子の開発には今後、重合触媒の精査や脂肪族ポリウレタン高分子の物性評価を継続的に研究する必要がある。

4. 研究シーズ探索のねらい

燃焼反応の最終生成物である二酸化炭素を用いる合成反応は、未利用炭素資源の有効利用の観点から大きな意義がある。これまでの当該分野の開発研究では、二酸化炭素の固定化効率の観点から、相応の需要が見込まれる既知の合成高分子系に関して二酸化炭素を原料とする代替プロセスが模索され、すでに実用化にも至っている。本研究は二酸化炭素由来の新たな高付加価値高分子の創製を実現するために必要な合成手法の開発を目的としている。特に、その候補として脂肪族ポリウレタン・ポリカーボネートに着目し、二酸化炭素由来のウレタン重合プロセスを可能にする触媒系の探索を行い、二酸化炭素利用の新たな需要を創出し得る合成技術の開拓をめざした。

5. 研究シーズ探索の方法と成果

5.1 方法

二酸化炭素を重合単位に含む高付加価値高分子の探索を可能にする脂肪族ポリウレタンおよびポリカーボネート合成手法の確立をめざし、置換アジリジン類の開環カルボキシル化反応の開発に取り組んだ。すでに本研究代表者による先行研究において、三員環アミン(アジリジン)類と超臨界二酸化炭素の共重合により二官能性高分子ポリ(ウレタン・アミン)合成に成功し、刺激応答性高分子としての機能を有することが明らかになっている。本研究では、窒素原子上に置換基を持つ三級アジリジンに対するウレタン選択性の高いカルボキシル化触媒を探索し、アジリジンからの直接的な共重合だけでなく、ウレタンモノマーの合成と続く重合による二段階

プロセスの可能性を追究した。特に、求電子性を示す二酸化炭素分子を活性化し求核性ユニットとして反応に利用することを想定した強求核性分子触媒を探索し、アジリジン類のカルボキシル化反応を試みた。超臨界二酸化炭素の利用や溶媒効果を精査することにより、反応場が触媒活性だけでなく生成物の選択性に与える影響を評価した。また、高分子の両親媒性制御に有効な親水性基をはじめとする機能性側鎖をもつウレタン合成への展開を図るために、アジリジン上の官能基許容性についても調べた。

5.2 成果

本研究グループにおいて既にカーボネート合成触媒としての有効性が明らかになっている含窒素ヘテロ環状カルベン(NHC)を触媒に用い、三級アジリジン(N-ベンジルアジリジン)と二酸化炭素との反応を試みた(式1)。

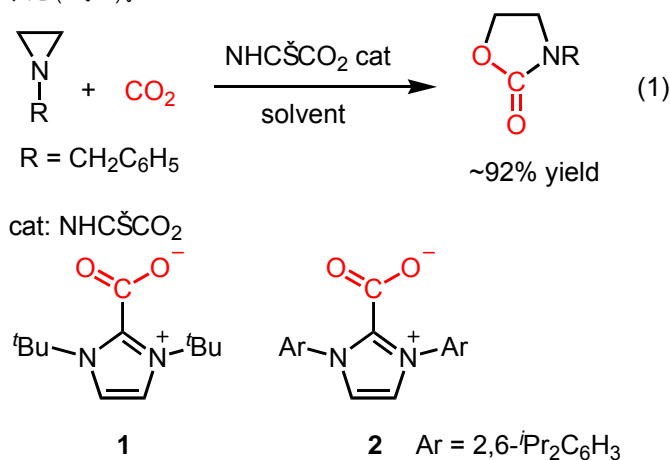


表1に示すように、基質/触媒比 = 20、5.0 MPa、100 °C の条件において、24 時間反応させたところ、無溶媒の条件ではアミンの重合物を含む複雑な混合物が得られた。そこで同条件下、有機溶媒を添加し反応を試みたところ二酸化炭素が導入された環状ウレタン(3-ベンジル-2-オキサゾリジノン)が生成し、アルコール性溶媒、特に2-プロパノールを用いた場合、環状ウレタン生成物を高収率かつ選択的に与えた。Entry 6 および 7 に示すように、式1の2つのNHCの触媒活性を比較すると、より電子供与性の高い置換基をもつ触媒分子ほど効率が向上したことから、当初想定した触媒設計の指針の通り、アジリジンに対する二酸化炭素の求核的導入により反応が進行していることが裏付けられた。さらに反応の経時変化や温度、圧力効果(表2)についても詳しく調べた結果、NHC触媒はより温和な条件においても触媒活性を示すものの、反応速度がやや低下することがわかった。

表1 N-ベンジルアジリジンのカルボキシル化反応
(5.0 MPa、100 °C、24 時間)

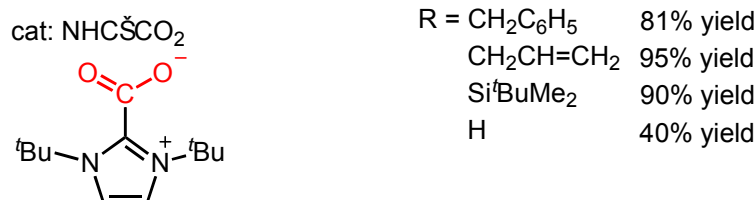
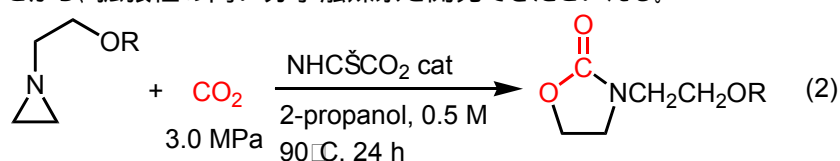
Entry	Catalyst	Solvent	Yield, %
1	1	none	complicated ^a
2	1	C ₆ D ₆	6
3	1	THF	13
4	1	CH ₃ CH ₂ OH	57 ^a
5	1	(CH ₃) ₃ COH	55
6	1	(CH ₃) ₂ CHOH	90
7	2	(CH ₃) ₂ CHOH	80

a) 重合物を含む複雑な混合物が生成

表2 3-ベンジル-2-オキサゾリジノンの合成条件の検討

Entry	Press, MPa	Temp, °C	Time, h	Yield, %
1	0.1	100	24	1
2	1.0	100	24	58
3	2.0	100	24	72
4	3.0	100	24	80
5	5.0	100	24	90
6	5.0	100	20	92
7	5.0	100	15	70
8	5.0	100	9	65
9	5.0	100	6	50
10	5.0	90	15	75
11	5.0	80	15	50

次に、反応条件を2-プロパノール中、二酸化炭素圧 3.0 MPa、90 °C に設定し、入手容易なアジリジンエタノールの誘導体を反応基質として用いた結果を式2に示す。アルコール性水酸基をベンジル基やアリル基、シリル基によって保護したものだけでなく、遊離のアジリジンエタノールも対応する環状ウレタン化合物に変換できることが明らかになった。これらの環状ウレタンの開環重合により、多様な機能性部位を側鎖に持つ脂肪族ポリウレタンへの誘導が可能になることから、拡張性の高い分子触媒系を開発できたといえる。



6. 自己評価

本研究では、先行研究において実施してきた小員環アミンモノマーと二酸化炭素の共重合反応に加え、環状ウレタンモノマーを経る二段階プロセスを想定した触媒系の探索を行った。研究開始時は合成法の開発と物性・機能評価の両立を目指していたが、中間報告の段階において3級アジリジンからの環状ウレタンモノマーの合成効率が低く、以後予定されていた研究スケジュールからの遅れが生じた。しかし、プロジェクトの最終段階においてアルコール性溶媒の効果を見だし、これをきっかけとして触媒系の高度な官能基許容性も明らかになった。中間報告後にターゲットとなる反応系や触媒設計の変更・中断の可能性もあったが、地道に探索研究を続けることによって成果を残すことができたことは、野城 PO より「当初の目標目的に対する一貫性を持つ」ようご指示とご支援をいただいたことによるものと考えている。探索研究のねらいに対する達成度は道半ばの状態であるが、今後の方向性を定める成果から引き続き研究を進める推進力が得られたといえる。末筆ながら、野城先生をはじめ評価委員の先生方、JST スタッフ方々のサポートにお礼を申し上げます。

7. PO の見解

本研究は、超臨界という特殊な条件下で、二酸化炭素の興味深い反応性を開拓してきた当研究者が、二酸化炭素を積極的に高分子内に取り込むことにより合成化学的に利用する固定化法を開拓していかうとした極めて挑戦的な研究である。

具体的には本研究は、三員環アミンと超臨界二酸化炭素との反応によりポリウレタン型の高機能性高分子材料の創製を目指していた。

不活性な CO₂ を活性化して合成に使うという目的はある程度達成され、二酸化炭素を化学原料とするプロセス開発のための基礎的研究目標は達成できた。しかし、研究期間中には、当初目的としていた高分子の機能は十分には調べきれていない。本研究で示されたプロセス技術を活用して、低炭素社会に向けての取り組みを現実化させていくためには、反応プロセスだけでなく、反応産物の使い道の対応が示されていかねばならない。その第一歩として今後、実用化に向けて生成物の物性を検討する必要がある。

CO₂ を反応材料として使うというアイデア自体、卓抜しており、挑戦性である。また反応メカニズムの研究としても学術的価値をもつ。以上列举した課題を解決していけば、低炭素社会にむけて game changing となりうる技術の基本原則となりうる可能性をもっているだけに、本研究の継続発展を期待したい。

8. 研究成果リスト

(1) 論文(原著論文) 発表

Atsushi Ueno, Yoshihito Kayaki, Takao Ikariya, "Effective CO₂ incorporation into tertiary aziridines by N-heterocyclic carbene catalysts", in preparation."

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 0 件

(3) 口頭発表

学会

国内 1 件, 海外 0 件

- ・ 日本化学会第 90 春季年会 「含窒素複素環カルベン触媒を用いる二酸化炭素固定化: N-置換アジリジンのカルボキシル化反応」
上野篤史、榎木啓人、碓屋隆雄

その他

国内 0 件, 海外 0 件

(4) その他の成果(受賞、著書、招待講演、特記事項等)

なし