

News Letter

フォトポリマー懇話会 No.103 July 2023



地球環境問題の解決に向けて

豊橋技術科学大学 准教授

吉田 絵里

1. はじめに

地球環境問題が叫ばれて久しい。地球温暖化に始まり、大規模な森林火災や集中豪雨、海洋の酸性化と珊瑚の石灰化、海進による陸地の沈没、大気汚染や廃プラスチック（廃プラ）による環境汚染など、地球環境問題は今や我々の脅威となっている。これらの問題の中で、世界各地で起きている自然現象による甚大な被害は、この惑星がその誕生から現在に至るまで幾度も繰り返してきた寒冷期と温暖期の、現在これまでに経験したことのない温度上昇の温暖期の中にあるため、それが産業や技術の発展の陰で、負の排出物を放置してきた人為的要因にあることは疑いない。このような地球環境問題に対して、高分子、特にフォトポリマーがその解決に向けて果たし得る役割について考えてみたい。

2. 廃プラによる環境汚染

動植物が産する天然資源の代替物として、1950年代に石油原料から生み出されたプラスチックは、天然資源の消費を低減させただけでなく、我々の生活を潤し、利便性に応え、さらなる技術を創出し、そして何より材料科学の学術分野を飛躍的に発展させた。一方で、産業プラスチックは年々生産量を増し、今や地球上の廃プラの総量は90億トンといわれる。その汚染による被害は特に発展途上国で深刻である（図1）¹⁾。また、廃プラの約半数は、包装用や梱包用の製品によって占められており、人間社会によってもたらされた負の遺産である。もし、この先も有効なリサイクル対策が講じられないままプラスチックの生産量が延び続ければ、2050年までにその廃棄量は330億トンに達すると試算されている（図2）²⁾。さらに、風雨や紫外線など自然の作用により、廃プラが崩壊して排出され



図1 バングラディッシュのダッカで廃プラで埋め尽くされる運河¹⁾

るマイクロプラスチックやナノプラスチックは、海洋生物の生態を破壊し、食物連鎖によって我々の生活を脅かし始めている。このように、技術の発達に寄与し、今なお社会や文化を支え続けるプラスチックを、深刻な環境汚染の源にした責任の一端は、我々高分子化学者にある。なぜなら、プラスチックの化学的性質や構造的特性、さらにその構造形成を熟知し、廃プラ汚染問題の解決の糸口に最も近い立ち位置にいるのが高分子化学者だからである。

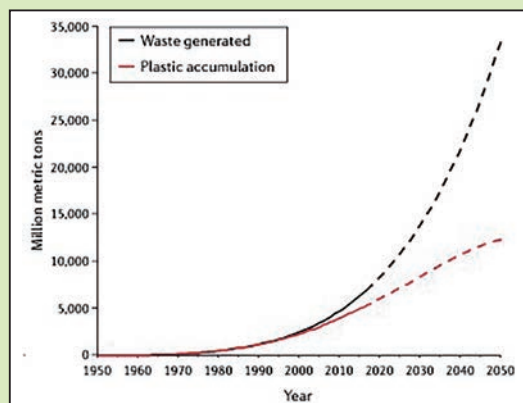


図2 廃プラの廃棄量の推移²⁾

環境汚染を引き起こしている主たる廃プラは、化石燃料から製造された生分解性に乏しい高分子であり、廃棄量の多いものから順に、ポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、ポリ塩化ビニル (PVC)、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリスチレン (PS) と続く (図 3)³⁾。重縮合で得られた PET を除き、いずれも連鎖重合で合成された高分子である。PET は近年、これを効率よく分解する酵素が開発され、生分解性プラスチックとしての道が開かれた⁴⁾。また、工業的な実用技術と切り離して考えたとき、PET は加水分解によってモノマーの回収が可能である。それに対し、C-C 結合を主鎖にもつほかの 4 種類の高分子は、化学的構造の安定性から、これらの解重合は容易ではない。中でも、PE のように天井温度が高く、分子的な極性のない対象的な分子構造のモノマーへの解重合は困難を極める。このような化学的な理由に基づいて、廃プラのリサイクル率は現在のところ、廃プラ総量の 10% ほどに過ぎない。リサイクルされない廃プラの一部 (12%) は焼却処理されるが、ほとんどの廃プラは埋立地で巨大なゴミの山を形成しているか、河川や海の表面に漂って水生生物や海洋生物の生態を脅かす状況になっている。この未処理の廃プラは、プラスチックの総生産量の 60% に相当することから、我々はプラスチックの製造に使用した化石燃料の 6 割を無駄に廃棄していることになる。

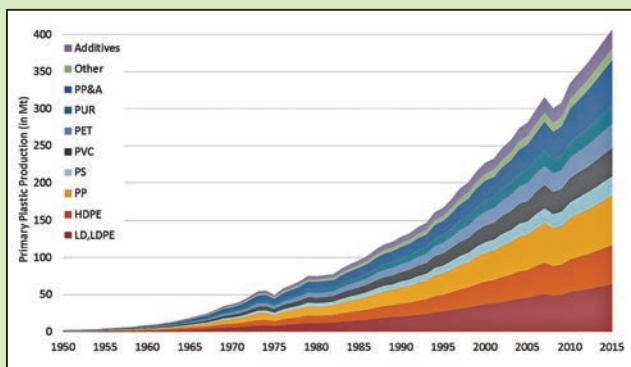


図 3 廃プラの内訳³⁾

3. 廃プラの再利用

廃プラのリサイクル率は現段階ではまだ高くはないが、その再利用法に関する研究は活発に行われている。廃プラの再利用方法には、化学的な処理を施さずそのままの素材を維持する物理的リサイクルと、化学反応や微生物によって別の化合物に変換する化学的リサイクルとがある。前者には洗浄による再利用のほか、木材やセメントとのコンポジットの製造などが含まれる。後者は、高分子反応によって化学的構造を別の構造に変換するアップサイクルや、熱分解によって燃料となる合成ガスの製造や原料モノマーの回収など

がある。アップサイクルの方法は、主としてカルボン酸やケトンへの酸素酸化であり、PE、PP、PS のいずれに対しても報告がある。また、PS に関しては、そのマイクロプラスチックやナノプラスチックが芳香族を含有し生体に対して毒性があるため、再利用の研究が進んでいる。PS のフッ素化 PS へのアップサイクルもその一例である。このように、廃プラのアップサイクルの研究が進展する一方で、廃プラの削減に最も有効な方法は、現段階では依然として熱分解である。連鎖重合で製造される、前述の 4 種類の高分子の中で、天井温度が比較的低い PS の解重合について、反応温度や熱源の種類、反応容器の設計など多方面からの検討がなされている。最近、熱源に電気的なパルス照射を用いた PP の解重合も見出されており⁵⁾、廃プラの原料へのリサイクル方法が確立されつつある。しかし、熱分解には通常 300 °C 以上の高温加熱を要することが、新たなエネルギー消費とみなされている。

廃プラの光分解について、PS の光照射によるカルボン酸やケトンへのリサイクル (図 4) や⁶⁾、PE や PS の光分解を TiO₂ や TiO₂/Cu-フタロシアニン錯体⁷⁾、ZnO-ポリビニルピロリドン、BiOCl、NiO、NiAl₂O₄ などの光触媒を用いて、溶液系と固相系の両方から検討している⁸⁾。特に固相系では、廃プラと光触媒との複合体フィルムを作成し、これに光照射することで高効率な分解を達成している。いずれにしても、これらの光分解の研究では CO₂ と水を光分解の最終目的物としており、廃プラを繰り返し再利用することはできない。

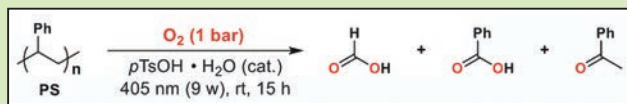


図 4 PS の可視光下での酸素酸化によるリサイクルの例⁶⁾

4. 問題解決に向けて

環境を汚染している非生分解性プラスチックの代替物として、微生物によって分解される生分解性プラスチックや光分解性プラスチックの合成研究と製品開発の進展がめざましい。しかし、我々の生活や社会に深く浸透している非生分解性プラスチックを、すべて生分解性プラスチックや光分解性プラスチックで置き換えるには時間がかかる。また、生分解性プラスチックの分解で産出される化合物が富栄養化となって河川や海洋にアオコの大発生を引き起こすといった、生分解性プラスチックによる二次汚染を懸念する声も強い。さらに、非生分解性プラスチックがこれらの生分解性および光分解性プラスチックに完全に置き換わったとしても、これまでに堆積された膨大な量の廃プラは、地球上に半永久的に残存し環境を汚染し続ける。廃

ラをエネルギー消費の少ない光反応で、繰り返し再利用が可能な化合物に変換できるアップサイクルの方法を見出し確立することが、我々フォトポリマーの研究に携わる者に課せられた課題である。

参考文献

- 1) D. Kwon, *Nature* **616**, 234 (2023).
- 2) K. L. Law, R. Narayan, *Nature Rev. Mater.* **7**, 104

- (2022).
- 3) R. Geyer *et al.*, *Sci. Adv.* **3**, e1700782 (2017).
- 4) H. Lu *et al.*, *Nature* **604**, 662 (2022).
- 5) Q. Dong *et al.*, *Nature*, **616**, 488 (2023).
- 6) Z. Huang *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **144**, 6532 (2022).
- 7) J. Shang *et al.*, *Environ. Sci. Technol.* **37**, 4494 (2003).
- 8) S-M. Lam *et al.*, *J. Environ. Chem. Eng.* **10**, 107594 (2022).

【研究室紹介】

お茶の水女子大学理学部化学科 矢島研究室

教授 矢島 知子

1. はじめに

私たちの研究室では、光ラジカル反応を用いたフッ素化合物の合成法の開発を一貫して行っております。フッ素を有する化合物は、医農薬品として、機能性材料として欠かすことのできない化合物であり、その合成法の開発は急務となっています。私たちの研究室では光を用いたフルオロアルキル基の導入反応について一連の研究を行っており、さまざまな含フッ素化合物の合成を可能としてきました。光反応と一言で申しましても、私たちの研究室では紫外光反応¹⁾から始まり、レドックス触媒を用いた可視光反応²⁾、より単純な有機化合物であるエナミン³⁾、さらにはアミン⁴⁾を触媒とする可視光反応とさまざまな反応について研究を行って参りました。つまりフォトポリマーそのものというよりは、フォトポリマーに応用可能な光反応の



図1 b 自慢のキレイな実験室です。

開発を行ってきたということが出来るかと思います。本稿では、単純なアミンを触媒とする可視光反応を用いた含フッ素低分子、高分子の合成に関する最近の研究⁴⁾を紹介します。ご興味いただけるようであれば幸いです。



図1 a 集合写真（卒業式の日一枚。その名の通り全員女子です。華やか！）。

2. 研究内容

2-1. ヨウ化ペルフルオロアルキル化

アミンによる活性化を利用した可視光フルオロアルキル化については、近年オレフィンやシアノアレーンなどへのヨウ化ペルフルオロアルキルとの反応が報告されています⁵⁾。これは、フッ素源であるヨウ化ペルフルオロアルカンとアミンとのハロゲン結合を形成した複合体に可視光が照射されることによりフルオロアルキルラジカルが生じると考えられています。私たちの研究室でも、単純なアミンがヨウ化ペルフルオロアルキルとオレフィンとのヨウ化ペルフルオロアルキル

化の光反応を促進することを見出していました。この反応に対して条件検討を行ったところ、触媒量のジイソプロピルエチルアミン (DIPEA)、テトラメチルエチレンジアミン (TMEDA) などの単純なアミンを添加し、白色LEDによる光照射をするのみで、さまざまな基質、ヨウ化ペルフルオロアルキルに対して良好な収率でヨウ素とペルフルオロアルキル基を有する化合物が合成できることを明らかにしました (図2・上)。この反応は安価・安全なアミンを用い、重金属を用いず、可視光照射のみで進行する環境適応型の反応といえます。現在、電子不足オレフィンへのヒドロキシペルフルオロアルキル化反応などを見出しており、さらに反応のバリエーションを増やしていきたいと考えています。

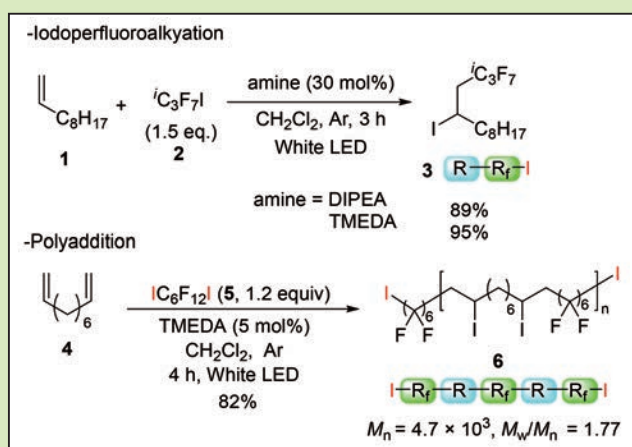


図2 さまざまなアミンで進行する光ヨウ化ペルフルオロアルキル化とその重付加

2-2. 逐次重合への展開

オレフィンへのヨウ化ペルフルオロアルキル化反応が高い収率で進行する条件を見出すことができましたので、この反応をポリマー合成に適用することとしました。この反応をジヨードペルフルオロアルキルとジエンに適用すると、逐次的な重付加が進行し、フルオロアルキル部とアルキル部を交互に有するポリマーが得られます。そこで、2-1. で検討してきたアミンを触媒とする可視光反応での最適条件を基に1,6-ジヨードペルフルオロアルカンと1,9-デカジエンとの反応に適用しました。その結果、対応するフルオロアルキル-アルキル交互型ポリマーを得ることができました。また、二ヨウ化物を小過剰用いることにより、両末端にCF₂I構造を有する生成物を良好な収率で得ることができました (図2・下)。このような重付加反応は、さまざまなジエンに展開できることから、新しい機能性ポリマーの合成法となると考えています。また、このジヨードペルフルオロアルカンを用いた光反応は、オレフィンを有するポリマーの架橋反応にも用いることができると考えられ、光硬化剤として用いる反応な

どについても検討を行っています。

2-3. 連鎖重合への展開

アミンを連鎖移動剤とする⁶⁾ 汎用モノマーの制御ラジカル重合は、南洋理工大学の後藤先生によって報告されています。しかし、これまでにヨウ化ペルフルオロアルキルを開始種とする反応例はありませんでした。この反応によりCF₂I構造からの重合が可能となれば、ヨウ素移動重合で合成された末端にヨウ素を有するフッ素ポリマーに適用することにより、フルオロポリマーと汎用ポリマーのブロックポリマーが合成可能になると考えることができ、意味のある反応であると考えました。そこで、アミンを触媒とし、ヨウ化ペルフルオロアルキルを開始種とする汎用モノマーの光重合について検討を行いました。その結果、TMEDAを開始種大して等量用いて可視光照射を行うことにより、メチルメタクリレート (MMA)、ブチルアクリレート (BA)、スチレンなどの汎用モノマーに対して重合が進行しました。しかしながら、MMA、BAを用いたときには開始種であるヨウ化ペルフルオロアルキルの残存が確認されました。これに対し、スチレンをモノマーとする反応では、ヨウ化物の残存がみられなかったことから、最も開始効率の高い反応であることが分かりました。この反応は、さまざまなヨウ化ペルフルオロアルキル、置換スチレンに対して有効であることも明らかにしており、制御能は高くないものの、CF₂I構造からの汎用モノマーの重合法となることを明らかにしました。

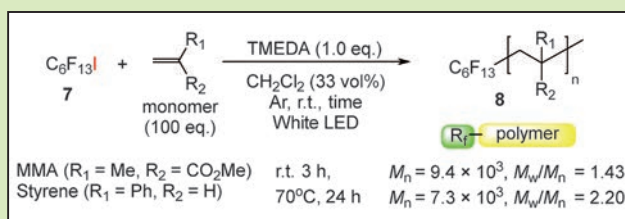


図3 ヨウ化ペルフルオロアルキルからの連鎖重合

2-4. 逐次-連鎖ワンポット反応への展開

2-2. での重付加、2-3. 連鎖重合双方ともに、同じTMEDAを触媒とする光反応であることから、逐次-連鎖ワンポット重合が可能であると考えて、検討を行いました。はじめに、小過剰のジヨードペルフルオロアルキルとジエンとの塩化メチレン溶液に5 mol%のTMEDAを添加し、可視光照射を4時間行うことにより、両末端ヨウ素の生成物6を得ました。この生成物は一部抜き出してNMR、GPC測定を行い (図4下 (b)、点線のGPC曲線)、2-2. で別途合成した重付加生成物 (図4下 (a)、点線のGPC曲線) と同様の末端ヨウ素が維持された重付加体が得られていることを確認しました。その後、一度溶媒を留去し、塩化メチレ

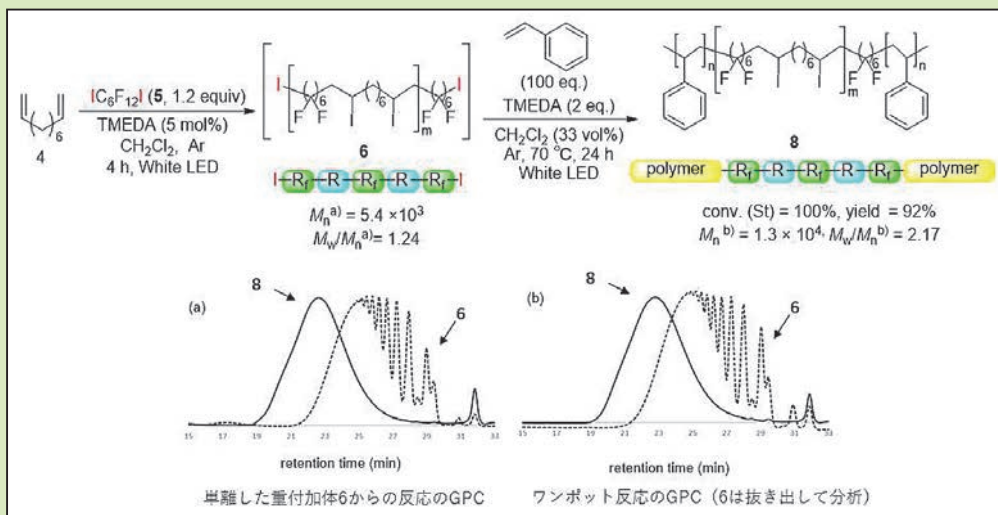


図4 逐次—連鎖ワンポット重合

ン、TMEDAを加え、モノマーであるスチレンを添加し、再度光照射を行いました。その結果、スチレンの転化率100%で良好な収率でポリマー8を得ることができました。このとき、重付加体6の残存も見られませんでした。別途合成した重付加体6から重合した生成物8とNMR、GPCの比較を行ったところ、同様の生成物が得られていることを確認し、珍しいワンポットでの逐次—連鎖光重合を達成しました。

3. おわりに

以上、アミンを触媒とする可視光反応によるフルオロアルキル基を有する低分子・高分子化合物の合成法の開発についても研究をご紹介させていただきました。この反応は、可視光反応で、安価で入手容易な試薬を用い、遷移金属を用いない環境適応型の反応です。これらの反応はさまざまな基質に対しての有効性が考えられ、新規含フッ素低分子・高分子化合物の合成を可能にできます。今後ターゲットを定めた合成とその物性に関する研究、この反応を用いた硬化反応や表面反応など広く展開していきたいと、楽しみにしています。

本研究成果をご紹介するにあたり、明るく、楽しく、前向きに一緒に研究を行ってきた学生さんたちに感謝申し上げます。また、末筆となりましたが、今回、執筆の機会をいただきました高原会長、編集委員ならびにご関係の皆様へ深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) T. Yajima, I. Jahan, T. Tonoj, M. Shinmen, A. Nishikawa, K. Yamaguchi, I. Sekine, H. Nagano; *Tetrahedron*, **2012**, *68*, 6856.
- 2) T. Yajima, M. Ikegami; *Eur. J. Org. Chem.*, **2017**, *15*, 2126.
- 3) T. Yajima, M. Murase, Y. Ofuji, *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 3808.
- 4) T. Kanbara, M. Arase, M. Tanaka, A. Yamaguchi, K. Tagami, T. Yajima, *Chem Asian J.* **2023**, e202300035.
- 5) X. Sun, W. Wang, Y. Li, J. Ma, S. Yu, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 4638 など。
- 6) C.-G. Wang, A. M. L. Chong, H. M. Pan, J. Sarkar, X. T. Tay, A. Goto, *Polym. Chem.* **2020**, *11*, 5559.



【新製品・新技術紹介】

二酸化炭素とジオールからの直接ポリマー合成

大阪公立大学 准教授 田村 正純

はじめに

近年、地球温暖化に伴う気象や生態系などへの影響が顕在化しており、二酸化炭素の削減技術の開発は必要不可欠である。そのような技術の一つとして、二酸化炭素を安価かつ安全なC1炭素資源とした化学変換がある。二酸化炭素は安価かつ安全な化合物であるが、その高い安定性により高効率かつ選択的に変換することは容易ではなく、二酸化炭素や反応基質を活性化できる触媒技術の開発が求められる。

二酸化炭素の変換は、還元を伴う還元的変換と還元を伴わない非還元的変換に大別できる。還元的変換によりメタン、メタノール、ホルムアルデヒド、ギ酸、アルコールやエーテルなどの有用化学品に変換可能であるが、水素やヒドロシランなどの還元剤や大量のエネルギーの投入を必要とする。一方、非還元的変換により有機カーボネートや有機カーバメート（カルバミン酸エステル）、有機尿素化合物、およびこれらのポリマーに変換可能である。この方法では還元剤を必要とせず、還元的変換に比べエネルギー的に有利である。また、カーボネート誘導体は一般的にホスゲンや一酸化炭素などの有毒ガスを用いて作られており、これらを代替する手法の開発が望まれていることも、非還元的変換の確立が望まれる理由の一つである。

二酸化炭素からのポリカーボネート合成の課題

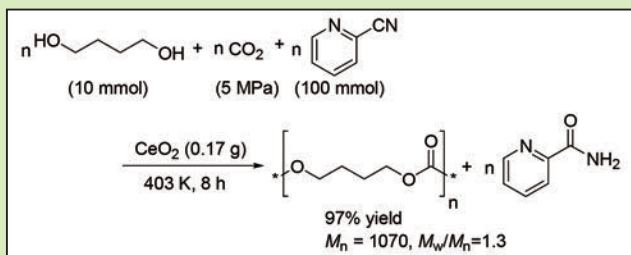
ポリカーボネートはカーボネート結合を有するポリマーで、芳香族ポリカーボネートと脂肪族ポリカーボネートに大別できる。芳香族ポリカーボネートは一般的にポリカといわれ、主にビスフェノールA骨格を有するエンジニアリングプラスチックである。脂肪族ポリカーボネートはアルキレン骨格を有するポリカーボネートであり、ポリウレタンの原料として主に用いられる。その生産量は少ないが、近年、ポリウレタンの物性コントロールに有効なジオールとしての用途が拡大し、年々増加傾向である。

ポリカーボネートは、これまでホスゲンとジオールを反応させることで合成されてきたが、ホスゲンの高い毒性のため、代替手法が求められてきた。そのような手法として、二酸化炭素と環状エーテル（エポキシド、オキサタン）の共重合、環状カーボネートの開環

重合が良く知られているが、基質の適用範囲や基質のハンドリングなどの問題を抱えている。ジオールとジアルキルカーボネートのトランスエステル化反応は古くから用いられる手法であるが、ジアルキルカーボネートが有毒なホスゲンやCOを原料として合成されることが課題となる。旭化成法では、エチレンオキシドと二酸化炭素から合成されたエチレンカーボネートとメタノールのエステル交換によりジメチルカーボネートを得ており、それをトランスエステル化に用いることで、ホスゲンを用いないプロセスを確立させている。二酸化炭素をポリカーボネートに取り込むことに成功している非ホスゲン法の代表例である。これらに比べ、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は、水のみを副生成物とするグリーンな反応系であり、ジオールを基質として用いることができるため入手性、基質適用性も広い。また、安価な二酸化炭素をカルボニル源として用いられる。問題点は、二酸化炭素の低反応性と平衡制約であるが、特に課題となるのは平衡制約であり非常に厳しい。したがって、副生する水を系外に除去することが必要不可欠であると考えられる。

脱水剤を用いた二酸化炭素とジオールからのポリカーボネート合成

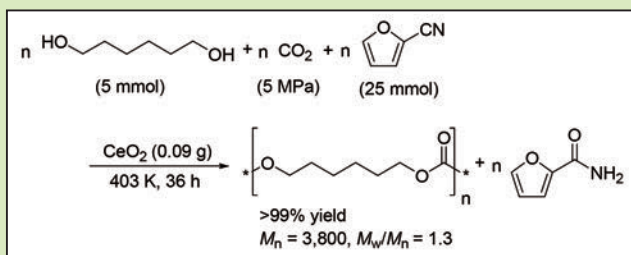
我々の研究グループでは、二酸化炭素の活性化に有効である酸化セリウムに、2-シアノピリジンをも有機脱水剤として組み合わせた触媒系が、二酸化炭素とアルコールからのジアルキルカーボネート合成に有効であることを見出している^[1]。2-シアノピリジンは水と反応してアミドとなり、水が反応系から疑似的に除去されることで平衡制約が克服される。そこで、本触媒系を二酸化炭素とジオールからの直接かつ触媒的なポリカーボネート合成に適用した（図1上イメージ）^[2]。二酸化炭素と1,4-ブタンジオールからのポリカーボネート合成反応は、403 K、二酸化炭素圧5 MPaの条件において進行し、目的物である交互重合したポリカーボネートが得られた。経時変化の結果、収率97%、数平均分子量 (M_n) 1,070 ($M_w/M_n = 1.33$) でポリカーボネートが得られた。



式1 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1,4-ブタンジオールからのポリカーボネート合成

反応時間をのばしても分子量は増加せず、ほぼ横ばいかむしろやや低下した。MALDI-TOF/MS分析から両末端が水酸基であるポリカーボネートジオールが主生成物であり、加えて末端が2-ピコリンアミド(2-シアノピリジンの水和物)でキャップされたポリカーボネートも生成していることが確認された。他の両末端ジオールでも反応は円滑に進行するが、重合度(7~9程度)が上がらないことが分かった。一方、2級アルコールや3級アルコールを有するジオールでは反応性の低下がみられ、水酸基まわりが立体的にかさ高いアルコールは本触媒系には難しいといえる。

重合度の向上を目指し、酸化セリウムとさまざまなニトリルを組み合わせた触媒系を検討した結果、2-フロニトリルが2-シアノピリジンよりも高い重合度を示すことがわかった(図1上イメージ)^[3]。酸化セリウムと2-フロニトリルからなる触媒系を用いて、経時変化を検討した結果、二酸化炭素と1,6-ヘキサンジオールの交互重合によるポリカーボネートが収率>99%、最高Mn3,800(Mw/Mn = 1.3)で得られた。



式2 酸化セリウムと2-フロニトリルから成る触媒系を用いた二酸化炭素と1,6-ヘキサンジオールからのポリカーボネート合成

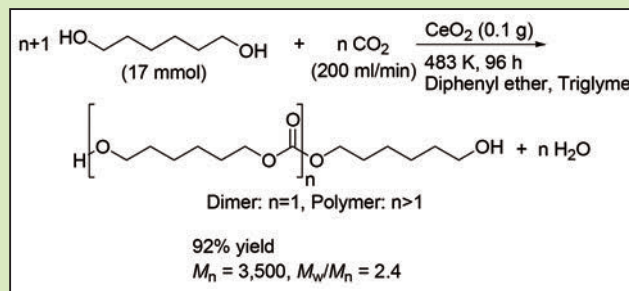
生成ポリカーボネートのMALDI-TOF/MS解析から、2-シアノピリジンの場合と同様、ポリカーボネートジオールが主に生成したが、末端水酸基が2-フラミド由来のアミドでキャップされたポリカーボネートや2-フラミドの分解により生成するアンモニア由来のカーバメートでキャップされたポリカーボネートの生成も確認された。速度論やポリマーの解析から、重合度が向上した理由として、2-フロニトリル由来のアミ

ドの方が2-シアノピリジン由来のアミドに比べて反応性が低いため、ポリマー末端の水酸基のキャッピングが起こりにくいことと、2-フロニトリルの酸化セリウム表面への吸着が2-シアノピリジンの吸着に比べて弱いことにより、2-フロニトリルの方が触媒表面でのポリカーボネートジオールの重合を阻害しにくいためであると考えられた。

酸化セリウムと2-シアノピリジンや2-フロニトリルといったニトリルからなる触媒系が、二酸化炭素とジオールの直接重合反応に有効であることを示した。ニトリルは脱水剤として機能しており、反応で生成した水によるニトリルの水和反応により擬似的に系内から水が除去されることで、平衡を克服している。ニトリルとして、2-シアノピリジンよりも2-フロニトリルを用いた場合、重合度の高いポリカーボネートが得られた。しかし、これらの触媒反応系の課題として、高圧の二酸化炭素を用いること、脱水剤ニトリル由来のアミドが量論量以上副生すること、ポリマー末端が脱水剤由来の化合物にキャップされることなどが挙げられ、さらなる触媒プロセスの改良が求められる。

脱水剤を用いない二酸化炭素とジオールからのポリカーボネート合成

脱水剤を用いた反応系の課題を克服するため、二酸化炭素流通系での反応を検討した(図1下イメージ)^[4]。化合物、生成物、水の沸点に着目すると、水の沸点は373 Kであるのに対して、ジオールや重合物の沸点は473 K以上であり、生成した水のみを蒸留除去可能と考えたためである。触媒は酸化セリウムを用い、1,6-ヘキサンジオールと二酸化炭素の反応を、483 Kで二酸化炭素をフローしながら行った。反応は円滑に進行し、96時間で転化率95%、選択率97%でポリカーボネートが得られた。Mnは3,500(Mw/Mn = 2.4)であった。反応器および得られたポリマーを図2に示す。常圧の二酸化炭素を用いジオールから触媒的にポリカーボネートに変換した初めての例である。



式3 酸化セリウム触媒と二酸化炭素フローリアクターを用いた二酸化炭素と1,6-ヘキサンジオールからのポリカーボネート合成

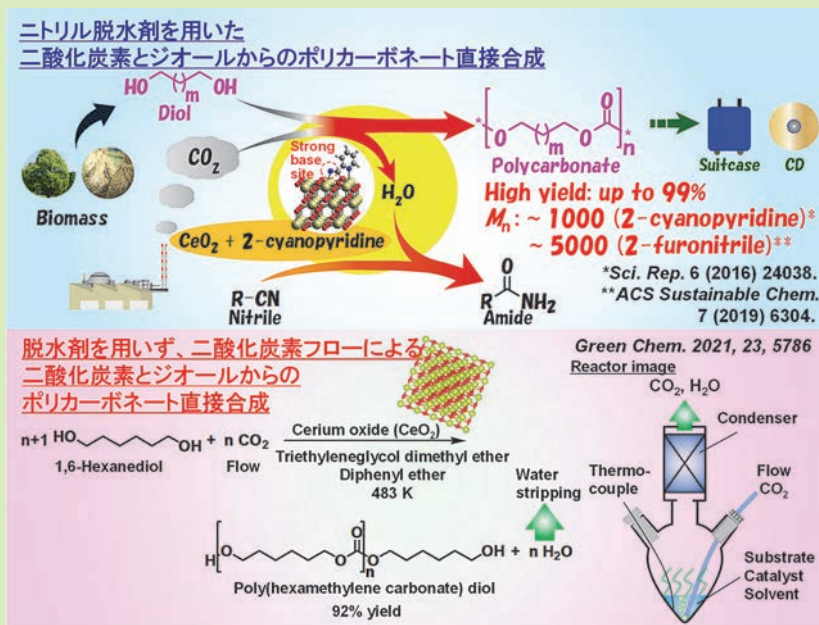


図1 脱水剤を用いた二酸化炭素とジオールからのポリカーボネート合成（上イメージ）と二酸化炭素フロー反応システムを用いた二酸化炭素とジオールからのポリカーボネート合成（下イメージ）

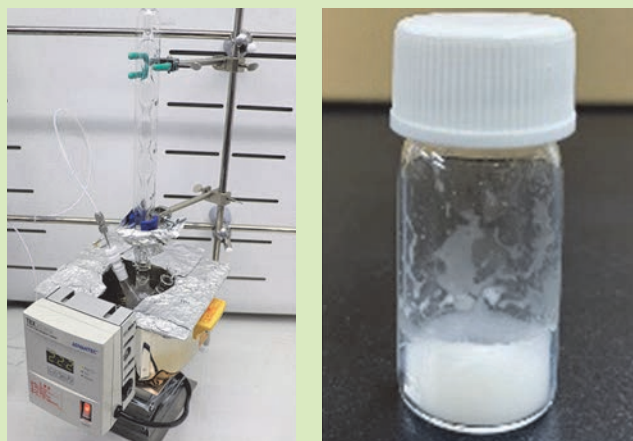


図2 二酸化炭素フローリアクターと生成ポリマー

生成ポリマーをMALDI-TOF/MS分析した結果、二酸化炭素と1,6-ヘキサジオールが交互重合した両末端が水酸基であるポリカーボネートジオールが高選択的に合成できていることが確認された。また、エーテル結合の生成もほとんど観測されず、非常に高純度のポリカーボネートジオールを合成可能である。また、酸化セリウムは再利用可能であり、本触媒系は沸点の高いジオールやモノオールに適用できることも確認した。

おわりに

二酸化炭素とジオールからのポリカーボネートジオールについて、我々の最近の研究例を中心に紹介した。本反応系の最大の課題は平衡制約であり、ニトリル脱水剤を用いる触媒反応系、二酸化炭素フロー反応

系が有効である。しかし、実用化を考えた場合、さまざまな課題があり、さらなる触媒プロセスのブラッシュアップがもとめられる。また、二酸化炭素からの化学品合成ルートは多く考えられ、今後、ポリマーのみならず、さまざまな有用化学品へと変換する技術が開発されることが望まれる。

参考文献

- [1] M. Honda, M. Tamura, Y. Nakagawa, S. Sonehara, K. Suzuki, K.-i. Fujimoto, K. Tomishige, *ChemSusChem.*, **6**, 1341–1344, (2013). b) M. Honda, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Nakao, K. Suzuki, K. Tomishige, *J. Catal.*, **318**, 95–107, (2014). c) M. Honda, M. Tamura, K. Nakao, K. Suzuki, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *ACS Catal.*, **4**, 1893–1896, (2014). d) M. Tamura, D. Hiwatashi, Y. Gu, A. Nakayama, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *J. CO₂ Util.*, **54**, 101744 (2021).
- [2] M. Tamura, K. Ito, M. Honda, Y. Nakagawa, H. Sugimoto, K. Tomishige, *Sci. Rep.*, **6**, 24038, (2016).
- [3] Y. Gu, K. Matsuda, A. Nakayama, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **7**, 6304–6315 (2019).
- [4] Y. Gu, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Nakao, K. Suzuki, K. Tomishige, *Green Chem.*, **23**, 5786–5796, (2021).

会告



第33回フォトポリマー講習会

会期：8月24日(木)～25日(金)
9時20分～17時20分
会場：オンライン (Zoom) にて開催
プログラム
Ⅰ 基礎編 (8月24日)
1) 光化学の基礎と分子デザイン
成蹊大学 稲垣昭子 氏
2) 光開始剤の基礎と反応
BASF ジャパン(株) 鮫島かおり 氏
3) フォトポリマーの光化学と特性
大阪公立大学 岡村晴之 氏
4) フォトポリマーの特性評価
リソテック ジャパン(株) 関口 淳 氏
5) フォトポリマーの材料設計
信州大学 上野 巧 氏
Ⅱ 応用編 (8月25日)
6) コーティング分野におけるモノマーと
フォトポリマーの役割と設計思想
荒川化学工業(株) 川添 圭 氏
7) 光硬化型接着剤および光アニオン硬化
の接着剤への活用
(株)スリーボンド 大槻直也 氏
8) 感光性耐熱材料の最近の進歩
東レ(株) 富川真佐夫 氏
9) 微細加工用レジストと
先端リソグラフィ技術
兵庫県立大学 渡邊健夫 氏
10) トピックス
光クリックケミストリー
～2022年ノーベル化学賞
「クリックケミストリー」の展開～
東京理科大学 有光晃二 氏
参加費：会員 18,000円 (4名以上参加の場合、一律 65,000円 / 会員企業)
日本化学会会員 18,000円
非会員 28,000円 学生 8,000円
※テキストはメールフォームによる
申し込み者にものみPDF配信する。
申込方法：
ホームページ (<http://www.tapj.jp>) の
メールフォームにて送信してください。
申込締切：8月10日(木)

第255回フォトポリマー講演会

日時：10月27日(金) 13時00分～17時00分
会場：オンライン (Zoom) にて開催
テーマ：『持続可能な未来を創る最新技術動向』
プログラム：
1) ヘテロ環の光反応を利用した海洋生分解性プラスチックの開発
江南大学 金子達雄 氏
2) 石油資源からの脱却：日本のスギを原料とした新しい化学産業の創出
リグノマテリア(株) 見正大祐 氏
3) 動的共有結合化学に基づく力学機能性ポリマーの設計
東京工業大学 大塚英幸 氏
4) SDGsの観点から考える結合交換性架橋ポリマー(ビトリマー)の可能性
名古屋工業大学 林 幹大 氏
参加費：会員：無料(人数制限なし)
非会員：3,000円、学生：2,000円
申込方法：
ホームページ (<http://www.tapj.jp>) の
メールフォームにて送信してください。
申込締切：10月19日(木)

2023年度総会報告

日時：2023年4月20日(木)
会場：オンライン (Zoom) にて開催
出席者数：会員73名、運営委員20名(委任状含む)
議案：
1. 2022年度事業報告承認の件
2. 2022年度収支決算ならびに年度末貸借対照表承認の件
3. 2023年度事業計画承認の件
4. 2023年度予算承認の件
議事：
会則に基づき、会長を議長として開会した。
懇話会会則第11条により総会は成立した。
議案1, 2, 3, 4について承認、議決された。

■編集者 小関健一
■発行人 高原 茂
■発行所 フォトポリマー懇話会事務局 〒162-8601 東京都新宿区神楽坂1-3
東京理科大学 理学部第二部化学科内
URL : <http://www.tapj.jp/>

2023年7月1日発行