

廃プラスチックのリサイクルを志向したカルボニル基の化学選択的な水素化分解の開発

東京大学 大学院工学系研究科化学生命工学専攻*

岩崎 孝紀

1. はじめに

人類は有史以前から土器や木材を容器として利用して食料や水などの生活に必要な物資を貯蔵・運搬してきた。有史以降も長らく天然から得られる材料や金属などを容器として利用していたが、合成高分子（プラスチック）の登場は状況を一変させた。石油由来の化成品であるプラスチックは、従来の材料に比べて軽量でありながら形状の自由度や密閉性が高く、様々なモノの移送になくてはならない素材となっている。同様の理由から容器に限らず現代社会では様々な材料がプラスチックに置き換えられており、用いられる合成高分子も用途によって多種多様な化学構造を持つものが開発されてきた。

プラスチックは快適な日常生活や効率的な経済を支える一方で、大量に生産・消費されるプラスチックの廃棄が環境問題を引き起こしている。多くのプラスチックが石油由来であることからその焼却処分は大気中の CO_2 濃度の上昇に直結する。化学的にも生物代謝に対しても安定なプラスチックは環境中に流出すると長期間にわたって環境中に残存するためゴーストフィッシングを引き起こす。さらには環境中で微細化されたマイクロプラスチックの生体への影響が指摘されている。

したがって、廃プラスチックを適切に回収しリサイクルすることによって、炭素循環社会を構築することが持続可能な社会経済のために必要不可欠である。廃プラスチックのリサイクル方法として、1) マテリアルリサイクル、2) ケミカルリサイクル、3) サーマルリサイクルが挙げられるが、燃焼によって熱エネルギーを回収するサーマルリサイクルは CO_2 を排出し、炭素循環に寄与しないことからリサイクル手法としてみなされなくなりつつある。マテリアルリサイクルは PET ボトルのように単一の高分子からなる廃棄物を回収可能な場合には低コストで再生材が得られるが、消費者による分別と回収システムが構築されていることが前提となる。ケミカルリサイクルは、廃プラスチックを原料モノマーまで化学分解する手法であり、精製によって高純度なモノマーが得られれば、バージン材と同等の品質の再生材が得られる。

一般的な廃プラスチックは複雑な混合物であることから高分子ごとの分別と適切なりサイクル手法の適用が重要である。しかし、分別のコストの問題や、化学的・物理的に複数の高分子が複合された材料では分別が困難であるなど課題も多い。

2. 縮合高分子の化学分解の課題

図 1A に一般的な高分子の主鎖構造を示す。これらの中で、カルボニル基 ($\text{C}=\text{O}$) を含む高分子は、縮合重合によって生産できることから重要な高分子である。カルボニル化合物は、カルボニル基に結合する二つの置換基によってその反応性が大きく異なる。窒素原子団が結合すると、窒素原子の非共有電子対とカルボニル基の $\text{C}=\text{O}$ π^* 軌道の共鳴安定化によって

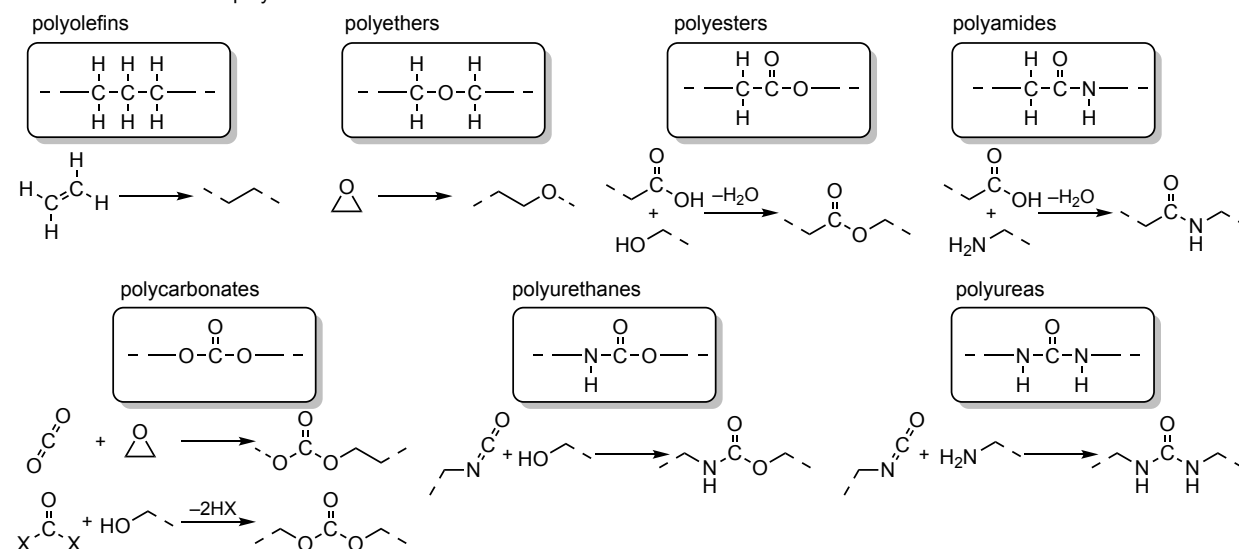
*2025. 4 より九州大学大学院工学研究院応用化学部門に所属

カルボニル基の求核付加および求核置換反応に対する反応性が低下する (図 1B)。また、第二級アミド構造は分子間水素結合を形成することも反応性の低下につながる。よってカルボニル化合物の反応性の序列は図 1C に示す序列となることが知られている^{1,2)}。

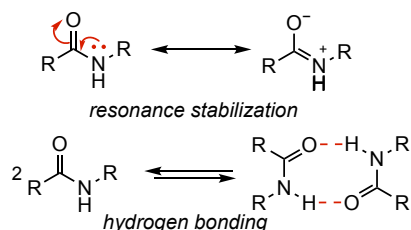
一般的なポリエステルやポリアミドは熱可塑性を有する一方で、ポリウレタン(PU)やポリウレアの多くは熱硬化性である。熱可塑性高分子はマテリアルリサイクルが適用できるので、これらを分解することなく回収できれば効率的なリサイクルが可能になる。しかし、図 1C に示した反応性の序列から、ポリウレタンなどの熱硬化性樹脂のみを分解して、ポリエステルやポリアミドを回収することは困難だと予想される。

また、PU を構成するポリオールモノマーとしてポリエステルポリオールやポリカーボネートポリオールが利用されているが、エステルやカーボネート結合の方が反応性が高いため、ウレタン結合を選択的に分解してこれらのポリオールモノマーを回収することも困難である。そこで、本研究では触媒によってカルボニル化合物の反応性を制御し³⁾、エステルやアミドなどの他のカルボニル化合物共存下でウレタン結合を、水素を用いて選択的に切断する新手法の開発を目指した。また、本手法をプラスチックの化学分解へと応用することにより、混合廃プラスチックの効率的なリサイクル手法の開発を目指した。

A Chemical structure of polymers



B Stabilization of amides



C Relative reactivity of carbonyls

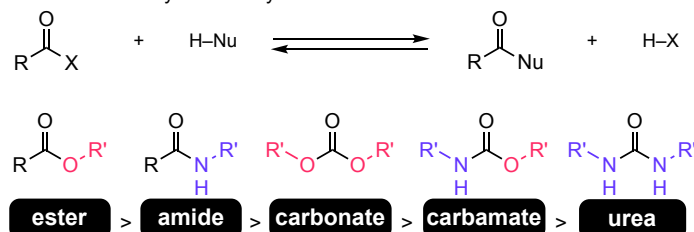


図 1. ポリマー材料の主鎖構造とその反応性

3. ポリウレタンの化学選択的な水素化分解

独自に開発したイリジウム触媒とセシウム塩基を組み合わせると、ウレタン結合を水素ガスによって切断し、ホルムアミドとアルコールに分解できることを報告している⁴⁾。一方

で、塩基添加剤を加えていることから主鎖にエステルを含むポリエステルポリオールを用いるとエステル交換反応によって環状エステルであるラクトンの生成や分子量分布の幅広化が進行することが課題であった。そこで、イリジウム触媒と組み合わせる塩基添加剤の影響をウレタンとエステルの1:1混合物の水素化反応において調査した。種々検討した結果、パラ位にシアノ基を有するフェノール誘導体のカリウム塩を用いると、エステルがウレタン分解物のアルコールと反応することなく定量的に回収できることを明らかにした(図 2A)⁵⁾。

次に、ポリエステルポリオールから生産されるPUのモデルとして、主鎖にウレタン結合とエステル結合を含むポリウレタンに最適な条件を適用したところ、エステルを分解することなくジホルムアミドとジオールが回収できた(図 2B)。エステルはウレタンに比べて求電子性が高く、ウレタンの化学分解手法である水素化反応やグリコール分解、アミン分解などではエステルが優先して分解することが知られている。そのため、ポリエステルポリオール由来のPUの分解ではエステルが優先して分解するためにポリエステルポリオールをリサイクルすることは困難と考えられていた。これに対して本触媒系ではエステルを損なうことなくポリエステルポリオールが回収可能であることを明らかにした。

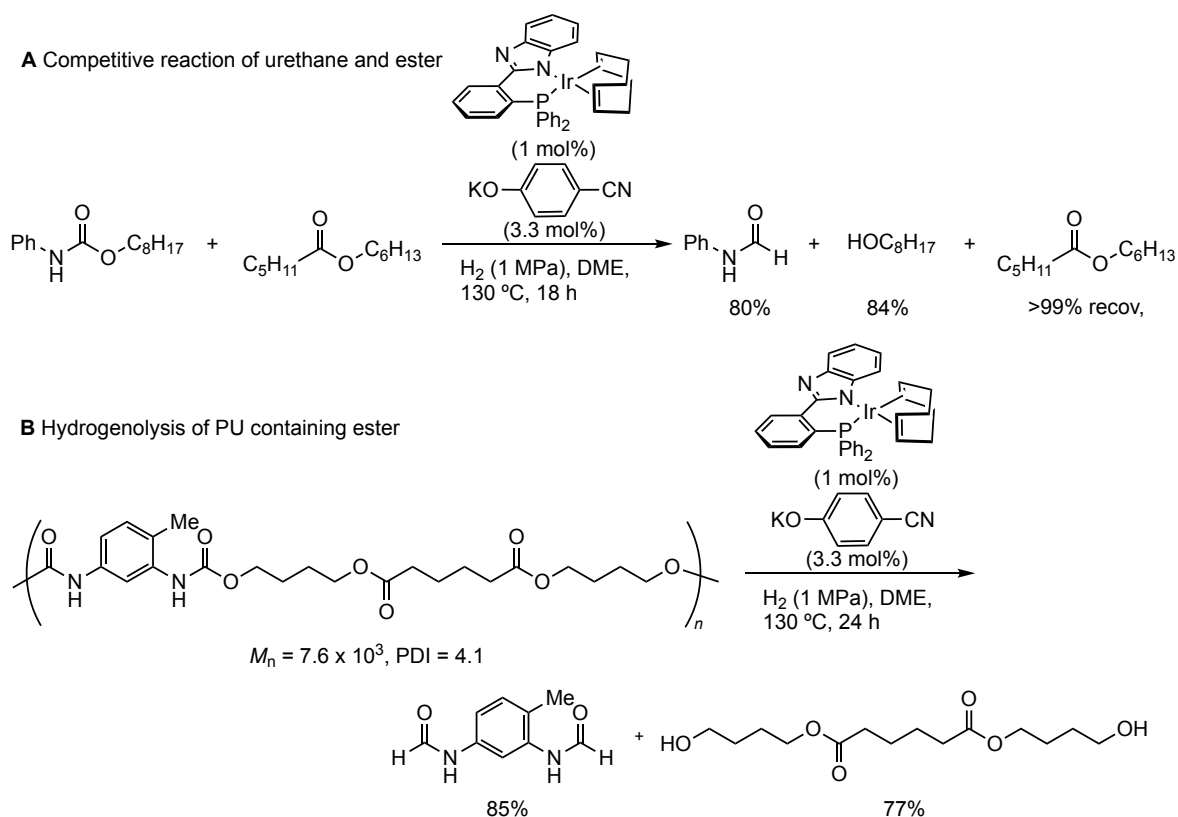


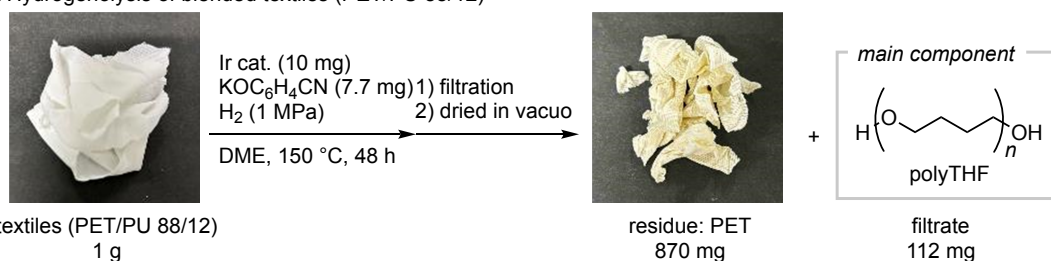
図 2. エステル共存下におけるウレタン選択的な水素化分解

さらに、PU と他のポリマー材料との混合物を用いて PU 選択的な水素化分解を検討したところ、ポリメチルメタクリレートやナイロンなどのカルボニル基を含むポリマー存在下でも PU 選択的な分解が進行することを明らかにした。回収したポリメチルメタクリレートおよびナイロンの各種分析の結果、これらに含まれるエステルおよびアミドの分解は全く観測されなかった。

PU は伸縮性の向上を目的に化学繊維と混紡されて利用されている。混紡繊維中の特定の高分子材料のみを化学分解することができれば、混紡繊維の有望なリサイクル手法となり得る。例えば、塩基触媒によるエステル交換反応を利用した PET/PU 混紡繊維中の PET 選択的

な分解反応が報告されている⁶⁾。しかし、一般に混紡繊維中の PU の比率は低く、また PET やナイロンは熱可塑性高分子であることからマテリアルリサイクルも可能であるので、PU 選択的な化学分解はより効率的なリサイクル手法になると期待される。そこで、PET/PU (88/12) 混紡繊維を用いて PU 選択的な分解を検討した。PET/PU (88/12)混紡繊維 1.00 g を水素化分解したところ、繊維状の不溶物が 0.87 g、有機溶媒に可溶性成分が 0.11 g 回収された (図 3A)。不溶物の固体 ¹³C NMR 測定の結果、反応前後で PU 由来のシグナルの消失が確認された。また SEM 測定では反応前後で構造に大きな変化がないことが確認された。一方、可溶性成分の NMR 測定では PU を構成するポリテトラヒドロフランが主成分であることが確認できた。GC 分析では PET 由来のエチレングリコールの存在は確認できなかった。これらの分析および回収物の重量比から混紡繊維中の PU のみを選択的に分解できたことが示唆された。ナイロン/PU (86/14)の混紡繊維を用いて同様の検討を行ったところ、1.00 g の混紡繊維からナイロン 0.87 g とポリテトラヒドロフランを主成分とする可溶物 0.12 g が回収された (図 3B)。各種分析はナイロンを分解することなく PU のみを分解したことを示唆した。

A Hydrogenolysis of blended textiles (PET/PU 88/12)



B Hydrogenolysis of blended textiles (Nylon/PU 86/14)

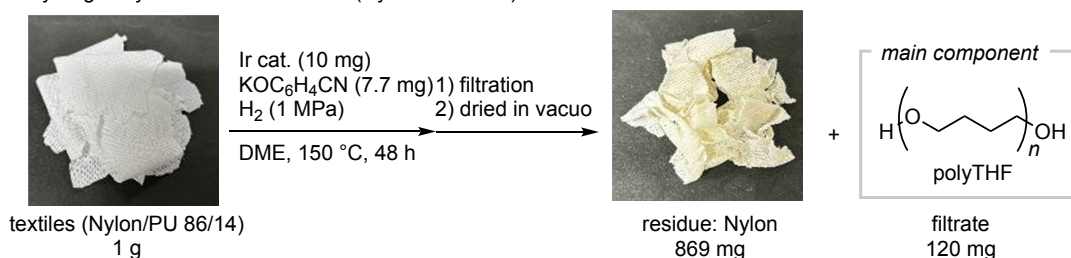


図 3. 混紡繊維中の PU 選択的な水素化分解

4. エステル共存下でのアミド選択的な水素化分解

一般に、アミドの水素化反応では、アミドの C-N 結合の切断による低級アミンとアルコールへの変換と、C=O 結合の切断による高級アミンへの変換が競合することが知られている。また、図 1C に示したようにエステルよりもアミドの求電子性が低いことからエステル共存下アミド選択的な水素化反応の例は限られている³⁾。

このような背景のもと、独自に開発したイリジウム触媒を用いてホルムアミドの水素化反応を検討したところ、LiOt-Bu の添加によってホルムアニリドからアニリンが 83% 収率で得られることを見出した (図 4A)⁷⁾。添加剤を加えない場合には収率は 27% に留まった。よりソフトなアルカリ金属になる程収率が低下し、中性の LiNTf₂ では添加効果を示さなかった。これらのことから、イリジウム触媒の Ir-N 結合が水素ガスを不均等開裂して生じるピロール N-H 結合を LiOt-Bu が脱プロトン化する。配位子上に導入されたりチウムイオンにホルムアミドのカルボニル酸素に配位することでアミド結合を活性化することによって Ir-H の付加を促進する金属-配位子-アルカリ金属協働作用機構を提唱した。

さらに、エステルが共存してもホルムアミド選択的に反応が進行することが明らかとなった。具体的には分子内にエステルとアミドを有する基質の水素化反応を行うとエステルを保持したアミンが選択的に得られ、エステルの水素化は全く観測されなかった (図 4B)。

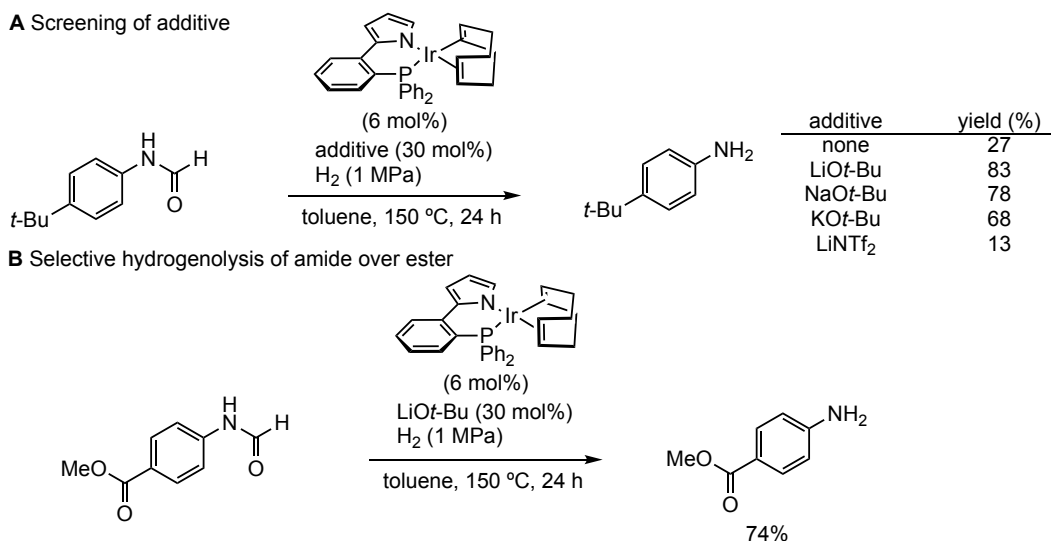


図 4. エステル共存下におけるアミド選択的な水素化反応

5. まとめ

本研究では、独自に開発したイリジウム触媒を用いてカルボニル化合物の水素化反応を検討した。一般に受け入れられているカルボニル化合物の反応性の序列 (エステル>アミド>ウレタン) に対して、エステルやアミド共存下でのウレタン選択的な水素化反応を達成した。本触媒を用いることによって小分子のみならずポリマーを対象とした化学選択的な水素化も可能であり、混合廃プラスチック中の PU 選択的な水素化分解による、分離とリサイクルを同時に達成する新たなリサイクル手法を提案した。

また、添加剤を工夫することによってエステル存在下でホルムアミドを選択的にアミンとメタノールに水素化分解することにも成功した。本反応では、エステルに対するアミド選択性に加えてアミドの水素化の位置選択性も高いレベルで実現したことは特筆に値する。すなわち、一般的な金属水素化物を化学量論量用いる合成手法では難しい C-N 結合の切断を選択的に行える特徴がある。

本研究を通じて、有機化学の常識と考えられていたカルボニル化合物の反応性の序列を覆し、一般に低反応性とされるカルボニル基を選択的に水素化する手法を開発した。本研究で得られた知見は、化学選択性の触媒制御を実現するための触媒設計指針になると期待している。

謝辞

本研究は東京大学大学院工学系研究科化学生命工学専攻野崎研究室ならびに九州大学大学院工学研究院応用化学部門で実施しました。研究遂行にあたり、山田悠斗修士 (東京大学)、安城颯太氏 (東京大学)、工藤海氏 (九州大学)、田中真司上級主任研究員 (産業技術総合研究所) の多大な貢献に感謝します。また、野崎京子教授 (東京大学) のご指導に対して感謝申し

上げます。また、研究の一部は科学技術振興機構先端的カーボンニュートラル技術開発などの支援を受けて行いました。

参考文献

- 1) Adam, R.; Beller, M. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 3893.
- 2) Dub, P. A.; Ikariya, T. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1718–1741.
- 3) Iwasaki, T.; Nozaki, K. *Nat. Rev. Chem.* **2024**, *8*, 518–538.
- 4) Iwasaki, T.; Yamada, Y.; Naito, N.; Nozaki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 25562–25568.
- 5) Yamada, Y.; Iwasaki, T.; Tanaka, S.; Nozaki, K. *Angew. Chem. Int. Ed. in press*.
- 6) Tanaka, S.; Koga, M.; Kurogana, T.; Ogawa, A.; Ogiwara, H.; Sato, K.; Nakajima, Y. *ACS Mater. Au* **2024**, *4*, 335–345.
- 7) Ajiro, S.; Iwasaki, T.; Nozaki, K. *ACS Catal.* **2026**, *16*, 11306–11314.