

藤森科学技術振興財団
研究実施概要報告書

(西暦) 2024年 5月 21日

公益財団法人藤森科学技術振興財団
理事長 藤森 明彦 殿

藤森科学技術振興財団の助成金による研究が終了しましたので、下記のとおり報告をいたします。

所属機関 東京大学大学院工学系研究科

職 名 准教授

氏 名 岩崎 孝紀



【提出書類】

- (1) 研究実施概要報告書 (本紙)
添付書類 (A4 版 3 枚以内) : 研究状況を示す写真等の資料
- (2) 収支報告書
添付書類 : 助成金を充当した経費の領収書
領収書を添付しない場合 : 支払一覧表と支払部門担当者確認署名

⑤

(1) テーマ

※スペースが足りない場合は、

枠を追加いただいて構いません。

ウレタン樹脂のケミカルリサイクルを指向した化学選択的水素化分解触媒の開発

(2) 本研究の期間

(西暦) 2023年4月 ~ 2024年3月

(3) 本研究の目的

ポリウレタンはイソシアネート系モノマーとポリオールを重縮合することにより得られる耐摩耗性、耐薬品性に優れた高分子材料である。発泡剤や熱成型により様々な形状のものが容易に作成できることからその用途は広く、断熱材やスポーツウェアなどの化学繊維としても利用されている。年間 2800 万トンが生産される、生産量第6位の高分子材料である。また、ポリエステルやナイロンのような異素材と組み合わせて用いられることもある。

近年の環境問題意識の高まりから、ポリウレタンのリサイクル手法の開発が注目されている。しかし、多くのポリウレタンが熱硬化性樹脂であるためマテリアルリサイクルが困難であること、ウレタン結合の低い求電子性のため加水分解に代表される分解手法では過酷な反応条件を必要とするなど課題が残されていた。

我々は最近独自の触媒設計によりウレタンと同じ炭酸アミド誘導体であるウレアの水素化分解触媒を開発した。本触媒の特徴は、ウレア結合の一方の炭素-窒素結合を切断し、ホルムアミドとアミンを生成物として与えることにある。一般にアミドやエステルはウレアよりも求電子性に勝る。一方で、本触媒ではより反応性の低いウレアが化学選択的に水素化され、エステルやアミドは水素化されないことも併せて見出した(Iwasaki, *et al. Nat. Commun.* **2023**, *14*, 3279.)。

このような背景のもと本研究ではウレタン結合の化学選択的な水素化触媒の開発とポリウレタンの水素化分解への応用を目的とした。

(4) 本研究の概要

ベンズイミダゾールとリンからなる二座配位子とイリジウムを組み合わせた触媒と CsOt-Bu を組み合わせることで、分子状水素によってウレタンの炭素-酸素結合を選択的に加水素分解し、ホルムアミドとアルコールが得られることを見出した。一方、既報のウレタンの水素化分解触媒であるイリジウムおよびマンガン錯体を同様の条件下用いると、ホルムアミドがさらに水素化され、アミン、アルコールおよびカルボニル基由来のメタノールが主生成物として得られた。

官能基許容性を調査したところ、本触媒系は、エステルやアミド共存下においてもウレタン選択的に反応が進行する特徴を有していることを明らかにした。この特徴を利用することでポリウレタンとポリエステルやナイロンとの複合材料に対してポリウレタン選択的な分解によるこれらのポリマーの分別再利用が可能になると期待される。

さらに、ポリウレタンの調製に一般的に用いられるジイソシアネート MDI および TDI とヘキサジオール、ポリプロピレングリコール、およびポリエステルジオールを組み合わせたモデルポリウレタンを調製し、その水素化分解を試みたところ、いずれの場合もジイソシアネート由来の骨格をジホルムアミドとして、ジオールをジオールとして回収することに成功した。さらに、市販のウレタンフォームからも分解生成物が回収できることを明らかにした。

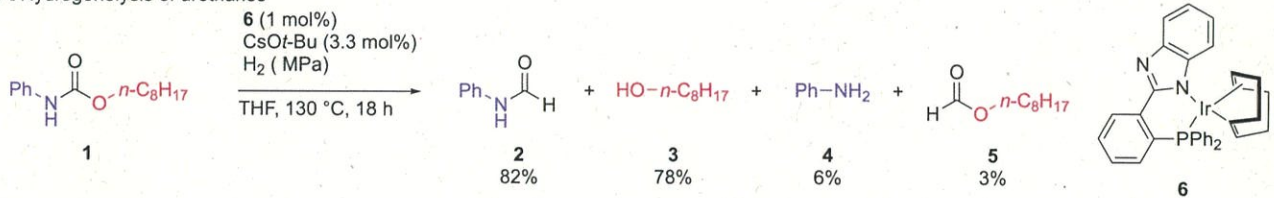
(5) 本研究の内容及び成果

種々触媒を検討した結果、ベンズイミダゾールとリンからなる二座配位子を有するイリジウム錯体 **6** と CsOt-Bu を触媒に用い、1 MPa の水素雰囲気下 130 °C でウレタン **1** を反応させると、C-O 結合の切断により生じるホルムアミド **2** とアルコール **3** がそれぞれ 82%、78% の収率で得られた (Figure 1A)。一方、C-N 結合切断もしくはホルムアミドの過剰還元によって生じるアニリン **4** の収率は 6% に留まったことより高い C-O 結合選択性を有することが確認された。

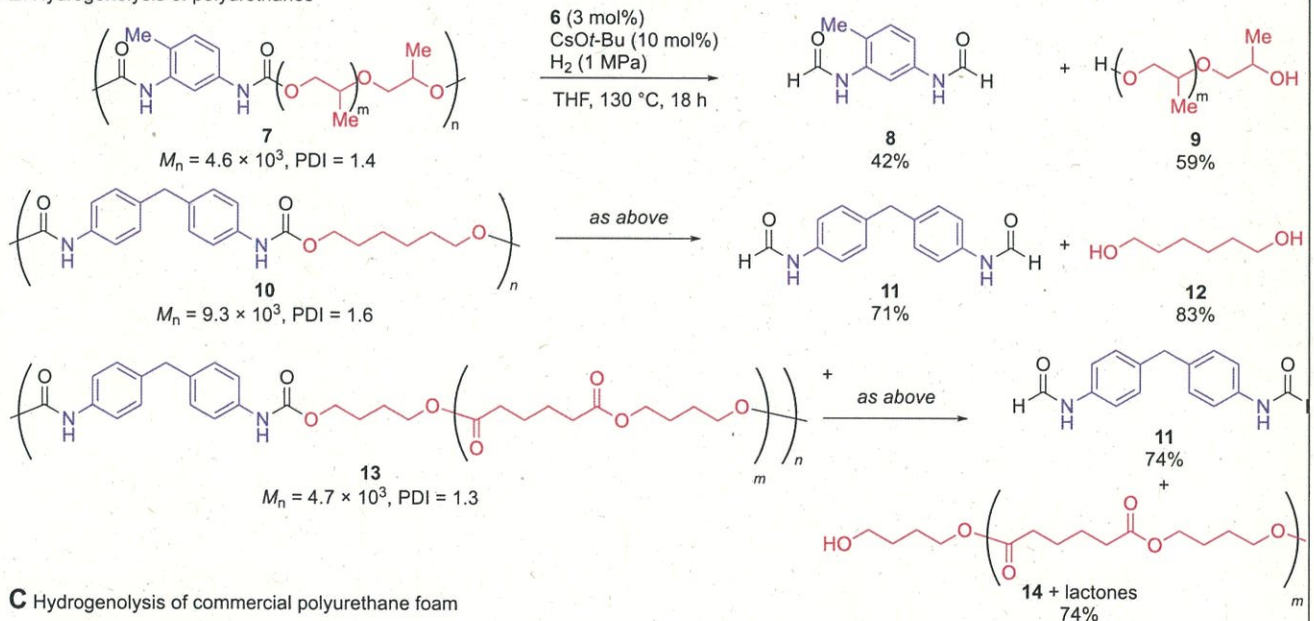
次に、ポリウレタンのモデルとして分子量数千のポリウレタンを調製し、その水素化分解を検討した (Figure 1B)。TDI とポリプロピレングリコールからなる **7** の水素化分解によってジホルムアミド **8** とポリプロピレングリコール **9** が 42%、59% 収率で得られた。MDI 由来のポリウレタン **10**、**13** の水素化分解においてもジホルムアミド **11** が主生成物として得られた。特筆すべきことに、ジオールとしてポリエステルジオールを用いた場合にはエステル結合が水素化されることなくウレタン結合の選択的な水素化が進行し、**14** が回収された。なお、CsOt-Bu 添加剤によるエステル交換反応によって環状エステルであるラク톤の生成が一部観測された。また、PET および 6,6-ナイロンのモデル化合物とウレタン **1** との競争反応においてもウレタン選択的な水素化が観測された。

市販のウレタンフォーム (300 mg) の水素化分解を検討したところ、反応後には完全にポリウレタンは溶解した。反応混合物からはポリプロピレングリコール型のポリオール **17** が 186 mg 回収できた。また、TDI 由来のモノホルムアミド **15** とジアミノトルエン **16** の混合物が 23 mg 回収できた (Figure 1C)。

A Hydrogenolysis of urethanes



B Hydrogenolysis of polyurethanes



C Hydrogenolysis of commercial polyurethane foam

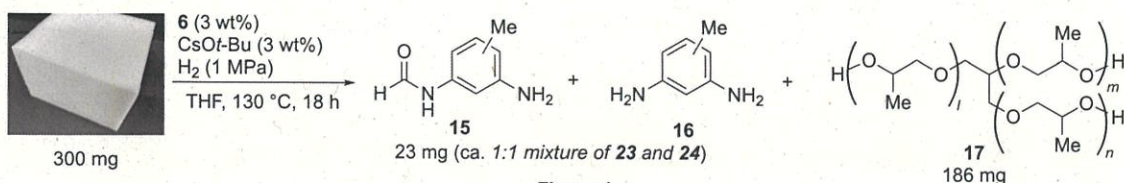


Figure 1.

(6) 本研究の考察

イリジウム錯体 **6** が特異な化学選択性を示すことを明らかにした(Figure 2)。従来の水素化触媒では、求電子性に勝るエステルやアミドを優先的に水素化することから、ウレタンの水素化分解ではカルボニル基はメタノールまで水素化されホルムアミドを得ることはできない。これに対して本触媒ではカルボニル基を保持した生成物が得られることが最大の特徴である。さらに、反応系中にエステルやアミドが共存しても高いウレタン選択性を示した。これは、一般に受け入れられているカルボニル基の求電子性の序列とは異なるものであり、適切な触媒を用いることで、官能基が従来持つ反応性の優劣を覆すことができることを示す結果である。カルボニル基の還元反応は最も基礎的かつ重要な有機反応の一つであるので、カルボニル基の反応性の序列を特殊な反応試薬を用いることなく、水素と触媒によって達成したことは特筆に値する成果である。この選択性の発現原理を詳細に理解することによって従来手法では困難と考えられてきた分子変換反応の開発が可能となり、有機化学の発展に貢献するものと期待できる。

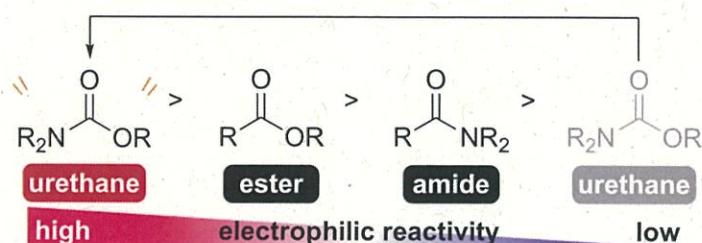


Figure 2.

高分子材料のリサイクルの観点に立つと、ホルムアミドとアルコールとの脱水素カップリングに有効なルテニウムおよび鉄触媒が報告されている。この脱水素カップリングにより今回得られた生成物からポリウレタンを再生することができれば、本成果と組み合わせることにより水素の移動のみによるポリウレタンのケミカルリサイクルが可能となる(Figure 3)。

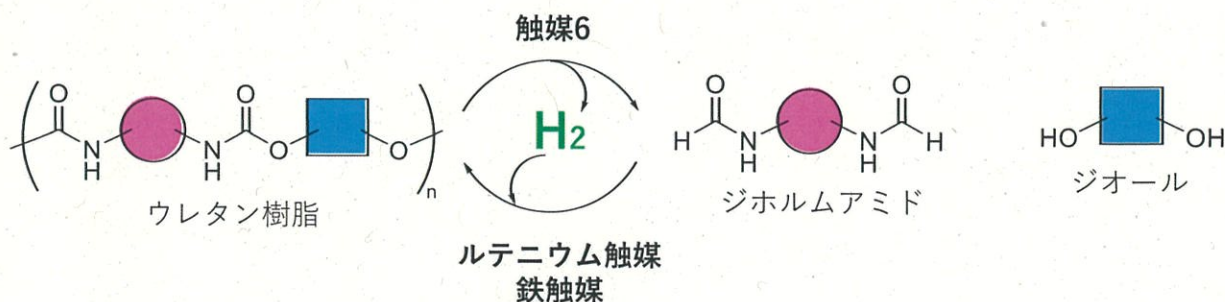


Figure 3.

また、断熱材用途で用いられるポリウレタンは難燃性を付与するためイソシアネートの環状オリゴマー（イソシアヌレートなど）が含まれている。また発泡させるために水を添加してイソシアネートを分解し CO_2 を発生させる。この時、同時に分解物としてアミンが生じるため、アミンとイソシアネートの反応によりウレア結合が生成する。従来のポリウレタンの分解手法ではこれらのウレタン関連官能基を分解することが困難であった。一方、触媒 **6** は上記のウレタン関連官能基も水素化分解できることが確認できた。よって、本触媒系はポリウレタンの実用的な分解触媒になると期待される。

⑤

(7) 共同研究者（所属機関名、役職、氏名）

なし

(8) 本研究の成果の公表先

原著論文（謝辞記載あり）

1. Hydrogenolysis of Urethanes and Ureas Catalyzed by Manganese Complex Supported by Bidentate PN Ligand.
T. Iwasaki, N. Saito, Y. Yamada, S. Ajiro, K. Nozaki
Organometallics **2024**, 43, 924–928.
2. Chemoselective Hydrogenolysis of Urethanes to Formamides and Alcohols in the Presence of More Electrophilic Carbonyl Compounds
T. Iwasaki, Y. Yamada, N. Naito, K. Nozaki
Submitted.
ChemRxiv **2024** (preprint) , 10.26434/chemrxiv-2024-69jc4.

総説（謝辞記載あり）

3. Counterintuitive chemoselectivity in the reduction of carbonyl compounds.
T. Iwasaki, K. Nozaki
Nat. Rev. Chem. in press. 10.1038/s41570-024-00608-z.

学会発表：6件

[注] この報告書を当財団のホームページ等に掲載します。予めご了承ください。