

## 2-2 プラスチックの非カスケード型循環利用技術 - 二酸化窒素/超臨界二酸化炭素を用いた 高付加価値物質合成 -

(宇都宮大工) <sup>よしだ</sup> 葭田真昭\*・今井雄一・谷直典・(帝京大理工)柳原尚久

ポリオレフィンを超臨界二酸化炭素中で二酸化窒素を用いて酸化すると、元のポリオレフィンより付加価値の高いジカルボン酸が得られることを見出した。立体規則性のポリプロピレンに本法を適用すると、ファインケミカル原料となるジカルボン酸が立体選択的に得られた。これらは従来の有機合成化学的手法で得ようとしても困難であり、立体規則性のポリプロピレンの高分子材料としての価値以外に、有機合成原料としての価値を見出した。

### 1. 緒言

プラスチック生産量がポリエチレンについて多いポリプロピレンは、ポリエチレン同様使用後のリサイクルが求められ有効なリサイクル手法が検討されている。リサイクル手法の選択はその配プラスチックの分別度によることが基本である。一方、ポリプロピレン製造に用いられるチーグラ-ナッタ触媒は、プロピレン分子平面の表と裏を識別して重合し、その結果、ポリプロピレン分子に立体規則性を生み出し、ポリエチレンと同様な軽量性と、ポリエチレンよりも高融点、耐熱性と強度が付与されている。このような不斉合成触媒に通ずる高度な触媒技術の結果生まれたポリプロピレンを、使用後は焼却処分したり原料にまで付加価値を低下させるのは他のプラスチックにも増してもったいないことと考えられる。

我々は先に超臨界二酸化炭素中、二酸化窒素を用いてポリエチレンを酸化すると、アジピン酸をはじめとするジカルボン酸が収率よく得られることを見出した。本研究では立体規則性ポリプロピレンを超臨界二酸化炭素中、二酸化窒素を用いて酸化したところ、精密化学原料となるジカルボン酸が立体選択的に得られることが明らかになったので報告する。

### 2. 実験

反応は 50 mL のステンレス製オートクレーブにポリプロピレン(Aldrich)と二酸化窒素を加えた後、液化二酸化炭素を導入しバンドヒーターで 100~150 に加熱することで超臨界状態とし、約 10~15 MPa で加熱攪拌反応した。反応後すばやく反応器を冷却し常圧にした後、生成物はアセトンで抽出した。得られた生成物はジアゾメタンでエステル化し、GC-MS, NMR で同定、定量を行った。

### 3. 結果と考察

ポリプロピレンの酸化で得られた主なジカルボン酸は 2-メチルコハク酸、2,4-ジメチルグルタル酸、2,4-ジメチルアジピン酸であることがわかった(Fig.1)。

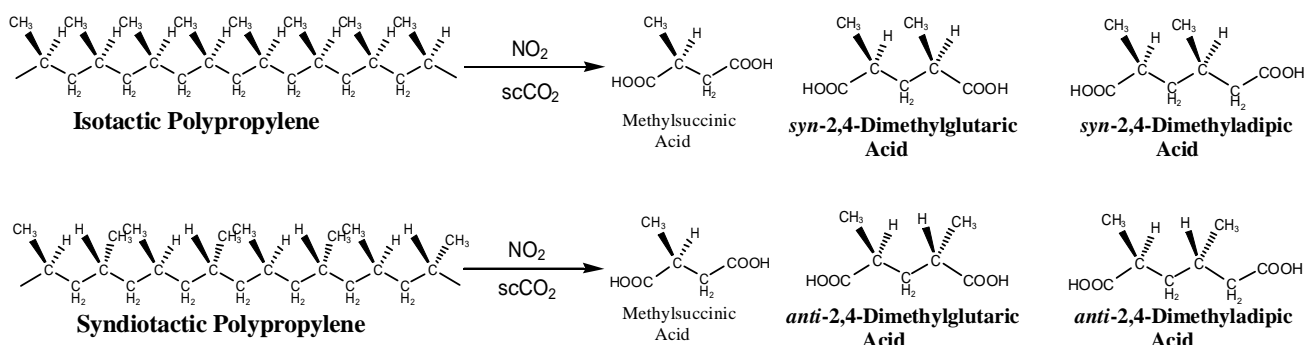


Fig.1. 立体規則性ポリプロピレンの酸化生成物

ここで、2,4-ジメチルグルタル酸と2,4-ジメチルアジピン酸には、メチル基が同じ側についたシン体とメチル基が反対側についたアンチ体の立体異性体が存在する。2,4-ジメチルグルタル酸の立体異性体についてはGCでリテンションタイムが異なるので、生成した2,4-ジメチルグルタル酸の立体異性体割合が定量できた。

市販のポリプロピレンはすべてメチル基が同じ側についたアイソタクチック体であるが、アイソタクチック純度89%のポリプロピレンを150、6時間、二酸化窒素を用いて酸化した場合、得られた2,4-ジメチルグルタル酸はメチル基が同じ側についたシン体で(純度90%)、メチル基が互い違いについたシンジオタクチック体(純度93%)からはメチル基が反対側についたアンチ体であり(純度93%)、ポリプロピレンのタクティシティ純度が2,4-ジメチルグルタル酸の異性体生成比となり、ポリプロピレンのタクティシティが保持されることを確認した。

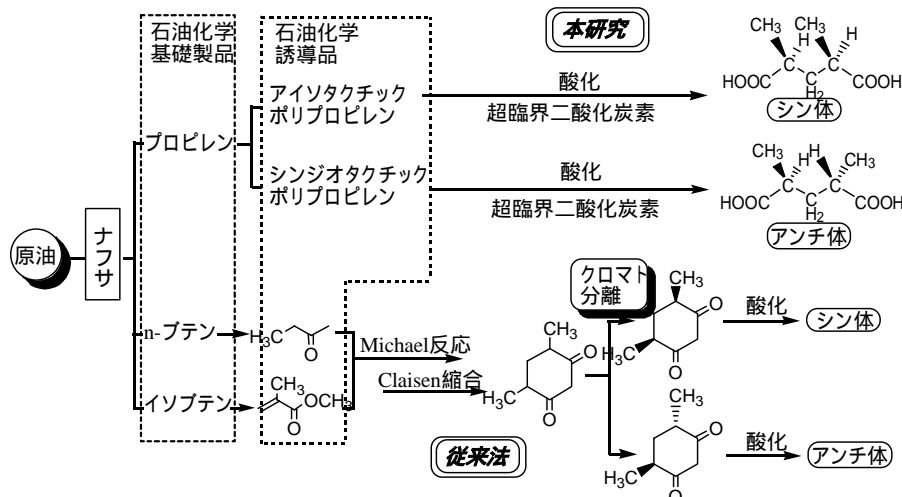


Fig.2. 2,4-ジメチルグルタル酸の立体選択的合成法

この2,4-ジメチルグルタル酸の立体選択的合成には、これまではMEK(methyl ethyl ketone: 2-butanone)とMMA(methyl methacrylate)とからマイケル反応とクライゼン縮合を経て環状ケトンを得、カラムクロマトグラフィーによる異性体分離工程を経なければならなかったため、これらの立体異性体はマクロライド合成など医薬品開発研究に用いられているにすぎなかった(Fig.2)。我々は立体規則性ポリプロピレンから立体選択的に2,4-ジメチルグルタル酸を得たが、原料のポリプロピレンは石油化学の製造段階から見ると、従来法のMEKやMMAと同じステージにあり、ここから一段階で得られる2,4-ジメチルグルタル酸の立体異性体はもはや工業原料となりうる。

2,4-ジメチルアジピン酸の立体異性体は、2,4-ジメチルグルタル酸の立体異性体を出発原料にして、それらをまず酸塩化物にした後ジアゾメタンと反応しジアゾケトンとしてから硝酸銀で処理するという増炭反応をすることで2,4-ジメチルアジピン酸に誘導し、シン体とアンチ体の構造を確認した。ところがこれらの異性体はGCでキャピラリーカラムを用いても完全分離が困難で、ポリプロピレンの酸化生成物の定量ではクロマトグラムの波形分離で異性体生成比を算出した。その結果、2,4-ジメチルグルタル酸の時と同様アイソタクチックポリプロピレンからはシン体の2,4-ジメチルアジピン酸が、シンジオタクチックからはアンチ体が立体選択的に得られることを確認した。これらのことは、GCでも分離が困難な立体異性体をポリプロピレンから選択的に得ることができるということで、有機合成化学的に非常に便利な手法と言える。また、これらのことは立体規則性ポリプロピレンの有機合成的付加価値の高さを示すことであり、ポリプロピレンはポリエチレンと同等な価格で取引されていることからポリプロピレンの付加価値があまり認識されずにきたが、このようにポリプロピレンはポリエチレンよりはるかに高い付加価値を持つものと再認識できた。

この2,4-ジメチルグルタル酸の立体選択的合成には、炭素-炭素結合生成反応を含む何段階もの反応と、異性体分離工程を経なければならぬので、これらの立体異性体は医薬品開発研究に用いられているにすぎない。従ってこのような高付加価値の化合物が工業原料となると、新たなリサイクル化学が期待できる。

Tel&Fax. 028-689-6141 Email: yoshidam@cc.utsunomiya-u.ac.jp