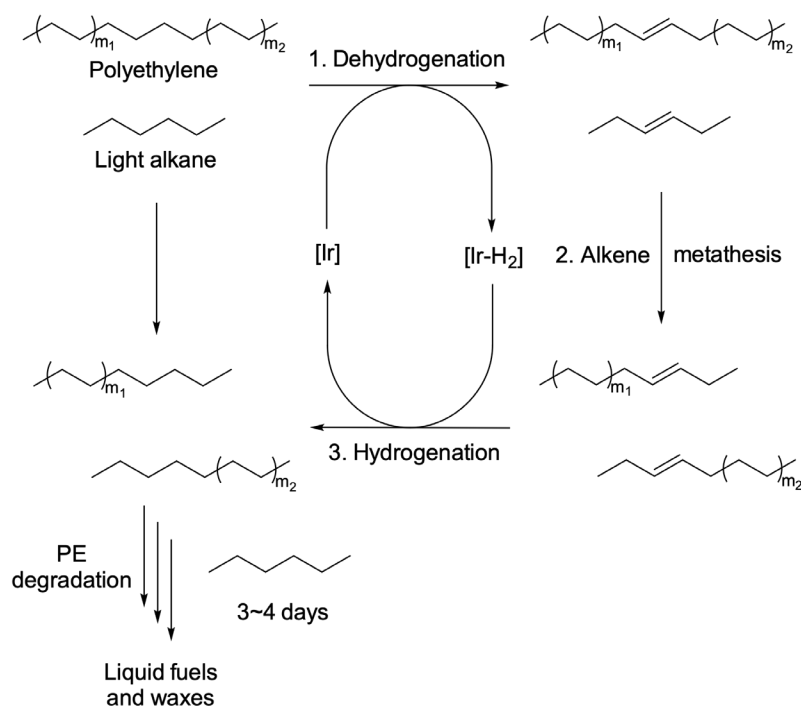


問題 22. 再生可能プラスチック—ゴミを宝に

白い汚染（訳注：ポリ袋などのプラスチックごみによる汚染のこと）は環境や生態系に深刻な悪影響を与えている。そのため近年、再生可能プラスチックや分解可能ポリマーは広く関心を集めている。ポリエチレン(PE)は世界で最も体積量が多いプラスチックで、一年間の製造量は 1 億トンを超える。他のプラスチックとは異なり、PE は極めて化学的反応性に乏しく、分解するには 400 °C 以上まで加熱する必要がある。これは PE を構成する全ての原子が強い C—C 単結合、C—H 単結合で繋がっていて、非常に安定なためである。よって、PE を分解可能にするためには C—C, C—H 結合の活性化から取り組む必要がある。

パート A

PE 分解の戦略の一つに、中国の科学者たちによって開発されてきた下図に示すクロスオレフィンメタセシス（訳注：alkene metathesis を日本で通常用いる名称に訳している）を含むタンデム触媒反応に基づくものがある。まず、脱水素化触媒が PE と低分子量アルカンの両方から水素を脱離させ、不飽和化合物と [Ir-H₂] 錯体を生成する。その後、オレフィンメタセシス触媒によってアルケンの交差反応が進行し、新たに生成したアルケンを [Ir-H₂] 錯体が水素化することで飽和アルカンが生成する。この結果、PE 鎖は 2 つに分断される。このように、低分子量アルカンとの触媒サイクルを複数回繰り返すことで、PE は最終的に油やワックスとして工業的に用いることができる低分子量の炭化水素鎖へと変換される。



* Polyethylene : ポリエチレン

light alkane : 低分子量アルカン

Dehydrogenation : 脱水素化

Alkene : アルケン

metathesis : メタセシス

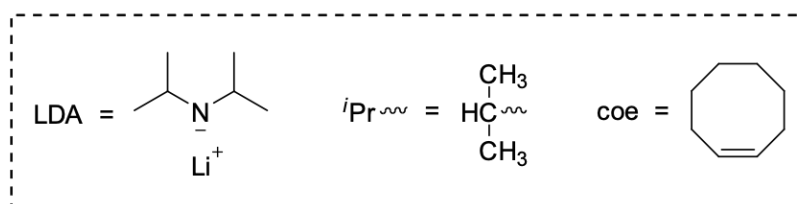
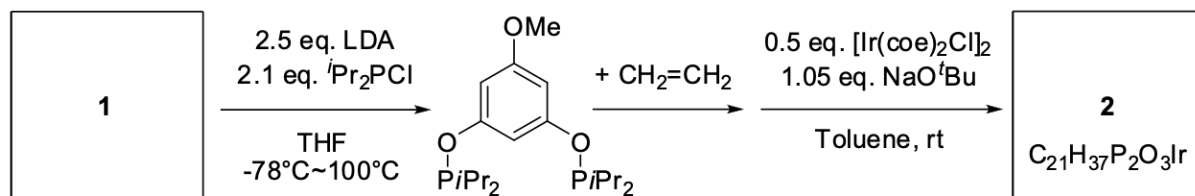
Hydrogenation : 水素化

PE degradation : PE 分解

liquid fuels : 液体燃料

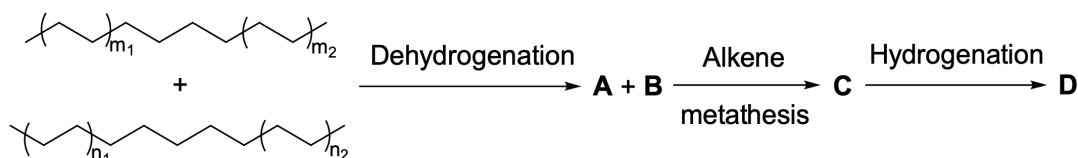
waxes : ワックス

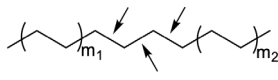
22-1 脱水素化と水素化の段階では配位触媒 [Ir] が必要となる。この触媒は以下の経路から合成される。1, 2 の構造式を描け。2 は2つの五員環を含んでいることが分かっている。



* eq. : 当量

22-2 PE の正確な反応位置について調べよう。PE を $\text{---}(\text{---})_{m_1}\text{---}(\text{---})_{m_2}\text{---}$ と表わし、加えられる低分子量アルカン $\text{---}(\text{---})_{n_1}\text{---}(\text{---})_{n_2}\text{---}$ を ($m_1 > m_2 \gg n_1 > n_2 > 0$ とする) と表わすと、PE の分解過程は以下のように簡略化して示すことができる。('>>>' という記号は 'はるかに大きい' という意味である):



一段階目において、PE の脱水素化反応による生成物 **A** として異なる 3 種類の化合物が得られると仮定する (脱水素化されうる箇所: )。同様に、低分子量アルカンの脱水素化反応による生成物 **B** として 4 種類の化合物が得られると仮定する。(このとき、幾何異性は考慮せず、 n_1 と n_2 は非常に小さく化合物 **B** はポリマーとしてはみなせないとみなす。)

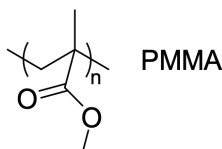
一回の反応サイクルの後、混合物 **C** には 最大 _____ 種類のポリマーが含まれる可能性がある。

22-3 問 22.2 において、実際の反応で $m_1 = 40$ かつ $m_2 = 38$ であるポリマー (脱水素化されうる箇所を 3 つ持つとする) に、低分子量アルカンとして n -ヘキサン ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$) を加えるとし、 n -ヘキサンは分子中のどの箇所でも脱水素化されて $\text{C}=\text{C}$ 結合を形成しうるとするとき、一回の反応サイクルのあとに生成される混合物 **D** には 最大 _____ 種類のポリマーが含まれる。

2-4 実際のところ、多くの高分子材料は側鎖やヘテロ原子を含み、PE ほど「頑丈」ではなく、他の分解方法により適している。オレフィンメタセシスによる分解法が最も適していると考えられるポリマーを以下の選択肢の中から 1 つ 選べ。

- (a) ポリプロピレン (b) フェノール樹脂 (c) ポリアミド (d) ポリウレタン

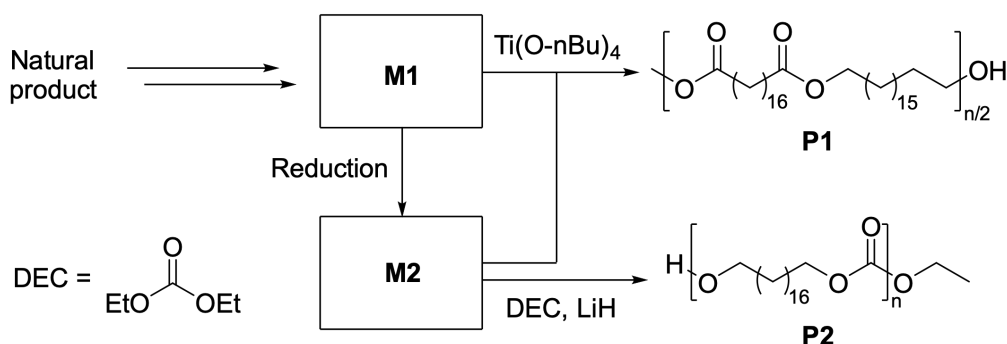
22-5 ポリマー分解の早期の段階は主に熱分解に依存している。ある決まった温度に達すると、まずポリマー主鎖の C—C 結合が分断されてフリーラジカルを生じ、それが他の反応を起こす。PMMA (ポリメタクリル酸メチル樹脂)は熱分解で主にモノマー(MMA: メタクリル酸メチル)を生じるのに、PE は熱分解でたった 1%のモノマーと、それより分子量が大きいフラグメントを大量に生成するのはなぜかということについて考えよう。下図に示したポリマーの構造を参照して、最も適切な理由を以下の選択肢の中から1つ選べ。



- (a) PMMA は加熱しても融解しないが、PE は加熱するとまず融解してしまうため。
- (b) PMMA は加水分解性エステル側鎖を持つが、PE は非加水分解性であるため。
- (c) PMMA はより低い熱分解温度をもつが、PE の熱分解温度はより高いため。
- (d) PMMA の側鎖はフリーラジカルを安定化するが、PE から生じるフリーラジカルは不安定であるため。

パート B

PE の炭化水素鎖に少量の含酸素官能基を導入すると、PE の結晶構造と望ましい材料特性を完全に保ったまま、高い再利用性 (回収率 96%以上) を実現できるということが報告されている。ここで “PE” と言っているのは実際にはポリエステルで、バイオマスである天然物の植物油を化学変換することで得られるモノマーから合成できる。



* Natural product : 天然物

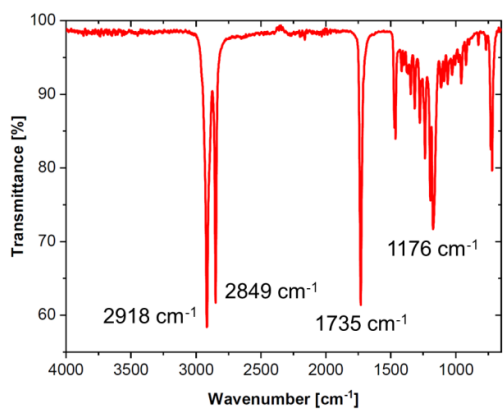
Reduction : 還元

22-6 これらのポリマーが分解性を有する理由を以下の選択肢から選べ。

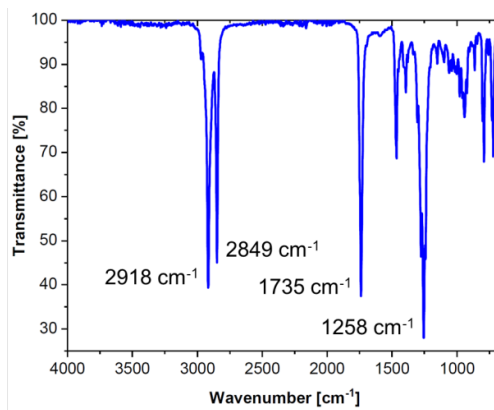
- (a) これらのポリマーは炭素と水素を含んでいて、これらの元素は可燃性であるため。
- (b) これらの高分子材料は優れた機械的性質を持つため。
- (c) これらのポリマー鎖は求核攻撃を受けることができるエステル結合を含むため。

22-7 ポリマーP1 および P2 の構造と合成ルートは上のスキームに示した通りである。P1 はモノマーM1 とモノマーM2 の重合によって得られ、P2 はモノマーM2 の重合によって得られる。M2 は M1 を還元すると生成する。モノマーM1 および M2 の構造式を描け。

22-8 2種のポリマーの FT-IR スペクトルは下図のようになる。それぞれのスペクトルが P1 もしくは P2 のどちらのものなのか区別して印を付けよ。



P1 P2



P1 P2

* Transmittance : 透過率

Wavenumber : 波数

22-9 ポリマー**P1** および **P2** はほとんど完全に分解でき、分解による生成物は新しい素材の合成で再利用することができる。以下の分解で生じる混合物がそれぞれ、**R1**, **R2**, **R3** のどの分解条件に該当するか印を付けよ。

