The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Theoretical Studies on Polyester Polycondensation Catalyst
Author(s)	Shigemoto, Isamu
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/49076
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

【41】

氏　　名	茂　本　　勇（しげ もと いさむ）
博士の専攻分野の名称	博　士（理学）
学 位 記 番 号	第　２５８２２　号
学位授与年月日	平成 25 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第４条第１項該当 理学研究科化学専攻
学 位 論 文 名	Theoretical Studies on Polyester Polycondensation Catalyst （ポリエステル重合触媒の理論的研究）
論 文 審 査 委 員	（主査） 教 授　奥村　光隆 （副査） 教 授　石川　直人　　教 授　上田　貴洋

論 文 内 容 の 要 旨

【序論】ポリエチレンテレフタレート(PET)は，テレフタル酸(TPA)とエチレングリコール(EG)を原料

とする直接エステル化法もしくはテレフタル酸ジメチルと EG とのエステル交換法により，(ビス)ヒドロキシエチルテレフタレート(BHET)を製造し，これを重縮合して製造する。商業プラントにおける重合触媒としては，低コスト・重合活性・ポリマー無色性に優れたアンチモン酸化物が一般的であるが，環境規制の動きがあり，代替触媒が求められている。有力候補はチタンであるが，高重合活性な反面，熱分解活性も高いため，ポリマーの分子量低下や黄色着色が強いという問題がある。ところが，PET 重合反応における触媒メカニズムに関する研究は，未だ不十分なのが現状である。そこで本研究では，重縮合および熱分解反応における触媒メカニズム解明を目的に，量子化学計算による反応解析を実施した。さらにその知見に基づき，ポリマー熱安定性と色調に優れた触媒の設計を試みた。

【計算】構造最適化計算には B3LYP 汎関数を用いた。基底関数として，Ti, Sb, Ge, Zn 原子には LanL2DZ, H, C, N, O 原子には 6-31G(d,p) を用いた。得られた遷移状態 (TS) 構造については基準振動解析および固有反応座標解析を実施し，所望の反応に対応する TS であることを確認した。溶媒効果は連続誘電体モデル (PCM) 法を用いて補正した。全ての量子化学計算は Gaussian03 で実行した。

【結果】

重合反応メカニズム　重合反応における触媒メカニズムについては，従来いくつかの説が提唱されてきた。本検討により，触媒金属が Lewis 酸として作用するメカニズムでは，活性化エネルギーが無触媒とほとんど変わらなかった（図 1 左）。これに対して，触媒のアルコキシ配位子が BHET のカルボニル炭素を求核攻撃する触媒メカニズム（カルボニル酸素配位メカニズム）では，Ti 触媒反応の E_a が 15.5 kcal/mol まで低下した（図 1 右）。この値は Pilati らがポリブチレンテレフタレート/ $Ti(OBu)_4$ について報告した 11.2 kcal/mol に近い。また，Sb 触媒の計算結果 22.6 kcal/mol は，横山らの実験値 18.5 kcal/mol に近い。以上の結果から，重合反応における触媒メカニズムは，従来の定説であった Lewis 酸メカニズムではなく，アルコキシ配位子が関与するカルボニル酸素配位メカニズムが妥当であろう。

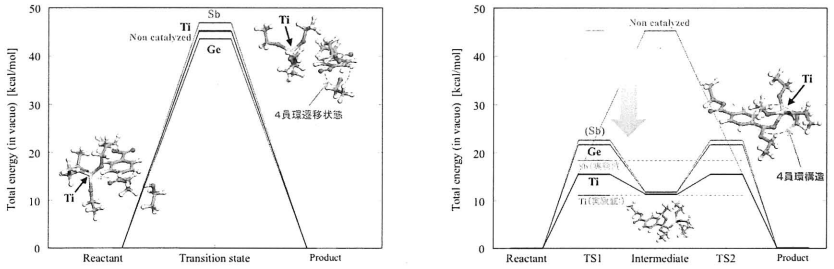

図 1 重合反応のエネルギー図（左）Lewis 酸メカニズム（右）カルボニル酸素配位メカニズム

熱分解反応メカニズム　PET 主鎖熱分解反応の主要メカニズムは，カルボニル酸素がβ位の水素を引き抜いてカルボン酸とビニルエステルを生成する Ei (elimination internal) 脱離反応と考えられている。触媒作用については，カルボニル酸素に触媒金属が配位し，Lewis 酸として電子を吸引することにより Ei 脱離反応が促進されるとの説が一般的である。これに対して我々は，Ti 触媒のアルコキシ配位子が水素を引き抜く機構（アルコキシドメカニズム）を想定して，両者による活性化エネルギーの値を比較した。その結果，Lewis 酸メカニズムでは活性化エネルギーが 50.5 kcal/mol となり，無触媒とほぼ同等の値であった（図 2 左）のに対して，アルコキシドメカニズムでは活性化エネルギーが 43.8 kcal/mol まで低下し，熱分解反応における Ti の高い触媒活性と矛盾しない結果を得た（図 2 右）。以上の結果により，熱分解触媒機構としてアルコキシドメカニズムが有力であることを明らかにした。

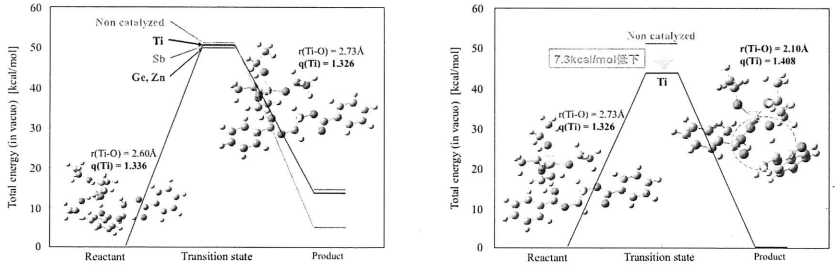

図 2 熱分解反応のエネルギー図（左）Lewis 酸メカニズム（右）アルコキシドメカニズム

Ti キレート錯体の電子状態・触媒活性　新規重合触媒の設計を実現しうる系として，Ti の二座配位子錯体に着目し，電荷・LUMO 等の電子状態パラメータを算出して主成分分析を実施した結果，錯体の電子状態は第 1 主成分にほぼ縮約できた。さらに，第 1 主成分と重合・熱分解反応の活性化エネルギーとの相関を見た結果（図 3），第 1 主成分を負にシフトさせれば，重合活性を向上させつつ熱分解の活性化を抑制でき，バランスの良い触媒が得られる可能性があることを見出した。

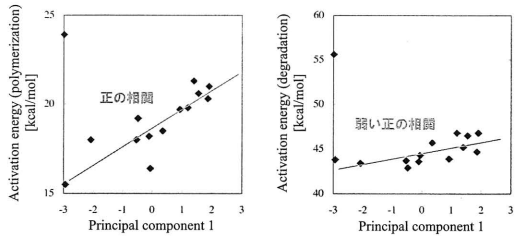

図 3 第 1 主成分と重合（左），熱分解（右）反応性との相関

Ti 糖アルコール錯体の電子状態と触媒活性　Ti 錯体の熱安定性を高めるための多座配位子として糖アルコールに着目し，Ti との錯体について電子状態および活性化エネルギーを計算した。その結果，Ti 糖アルコール錯体は電子状態の第 1 主成分が負値を持ち，他の Ti 錯体に比べて重合活性がやや高く熱分解活性がやや低いとの結果を得た。そこで，Ti マンニトール錯体について重合実験を実施した結果，Ti マンニトール錯体は従来の Ti アルコキシドと同等の重合活性を持ちながら，熱分解を抑制できることを確認した。また，熱分解を抑制するためには Ti 原料とマンニトールとを予備反応させる必要があり，マンニトールを Ti と別個に添加した場合は効果が見られないことから，Ti マンニトール錯体は高温の重合系中でも安定に存在し，設計通りの触媒機能を発現しているものと考える。

【結論】理論計算により，これまで未解明のポリエステル重縮合・熱分解反応における触媒メカニズムについて新たな仮説を提唱した。また，Ti 錯体の電子状態を主成分分析し，第 1 主成分による電子状態の記述が可能であることを示した。以上の検討を受けて，Ti 糖アルコール錯体の解析を実施し，新触媒として有望との結果を得た。そこで Ti マンニトール錯体について実験した結果，従来の Ti アルコキシドと同等の重合活性を持ちながら，熱分解が大幅に改善された触媒であることを実証した。

論文審査の結果の要旨

本論文では、ポリエステルの重縮合および熱分解反応における触媒機構に関して、主に密度汎関数法(DFT 法)を駆使して量子化学計算の観点から詳細なメカニズム解析を行っている。特に、従来の定説であった中心金属の Lewis 酸性から触媒機構を説明するモデルとは異なる観点から、配位子の求核性に着目して、既存触媒の活性を矛盾無く説明できる新たな触媒機構モデルを提唱し、電子状態の主成分分析による触媒設計手法を見出した点は、量子化学のみならず、実験化学者が新規触媒を行う際にも重要な知見であり、大変価値があるものと見なすこと

ができる。
第１章および第２章では、論文全体の導入部として、それぞれポリエステルの製造法・物性および本研究で用いた理論的手法について、簡潔かつ的確に記述されている。第３章では、重縮合（エステル交換）反応における触媒機構について、主としてDFT法による遷移状態解析を用いて３つの触媒機構モデルについて詳細に検討し、オリゴマーのアルコキシ配位子によるカルボニル炭素への求核攻撃に着目して、カルボニル酸素配位メカニズムが最も有力な触媒機構であることを明らかにした。第４章では、熱分解反応における触媒機構について、アルコキシ配位子の求核性に着目して解析し、既存触媒の活性を矛盾無く説明できる新たな触媒機構モデルとして配位子によるプロトン引き抜き（アルコキシド機構）を提唱した。第５章では、一連のモデル触媒系について系統的かつ詳細に電子状態と触媒活性との関係を解析し、電子状態パラメータを主成分分析してその第１主成分に着目することにより、高重合活性を維持しつつ熱分解活性を抑制した新規触媒の設計が可能な方法論を見出した。第６章では、前述の方法論から見出されたＴｉ／糖アルコール錯体が触媒として望ましい特性を備えていることを理論的に予測するとともに、重合実験によってその予測を検証し、本論文において提唱された触媒機構モデルおよび触媒設計手法が信頼に足るものであることを実証した。
以上のように本論文は、理論的側面からポリエステル重縮合および熱分解反応の基礎研究に大きく貢献した。よって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。