

量子化学計算によるポリエステル熱分解反応の研究

(東レ・先端材料研¹, 阪大院・理²) 茂本 勇^{1,2}, 川上 智教¹, 奥村 光隆²

【序】

ポリエチレンテレフタレート(PET)は、機械的特性、耐熱性、コストのバランスに優れ、繊維やフィルム、成形品など様々な用途に用いられる。

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か、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。[1,2] 商業レベルの製造プロセスで用いる重合触媒としては、アンチモン酸化物が一般的である。アンチモンは低コストで良好な重合活性と無色性が得られる優れた触媒であるが、EUを中心に環境規制の動きがあり[1]、代替触媒が求められている。

代替触媒の候補として有力なのは、チタンである[1]が、チタンは高活性な反面、熱分解反応をも触媒するため、ポリマーが黄色く着色する傾向が強いという問題がある。そこで我々は、高重合活性かつ低熱分解活性な触媒を設計するため、PET重縮合反応のメカニズム解析[3]に続き、量子化学計算による熱分解反応の詳細な検討を実施した。反応メカニズムと想定されているEi脱離反応(カルボニル酸素によるβ水素引き抜き)のスキームを図1に示す。

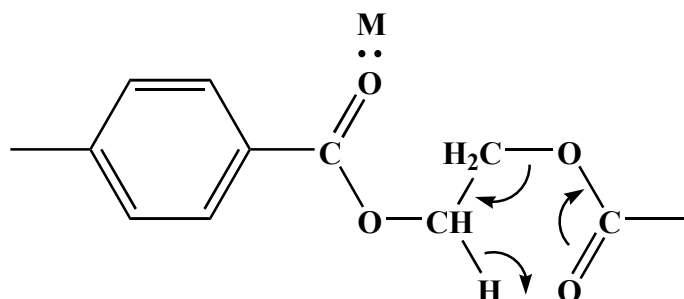


図1. 熱分解(主鎖切断)反応の定説: Ei脱離反応

本研究では、PETオリゴマーのモデル分子としてエチレングリコールの安息香酸エステルを用いた。また、チタン(IV)触媒のモデルとして、単純なエトキシ錯体すなわちTi(OEt)₄を用いた。

【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原子にはLANL2DZ, H, C, 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。電荷密度解析にはMulliken密度解析を用いた。全ての量子化学計算はGaussian03で実行した。

【結果および考察】

○無触媒 Ei 脱離反応

無触媒の Ei 脱離反応は、有機化学の教科書と同様の 6 員環遷移状態を持ち、活性化エネルギー計算結果は 51.07 kcal/mol であった。この値は、Hergenrother [4] による 47.3 kcal/mol, あるいは Tomita [5] による 53.4 kcal/mol といった実測値に近い結果である。

○Ti 触媒反応

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って Ei 脱離反応が促進されるとする説が一般的である。

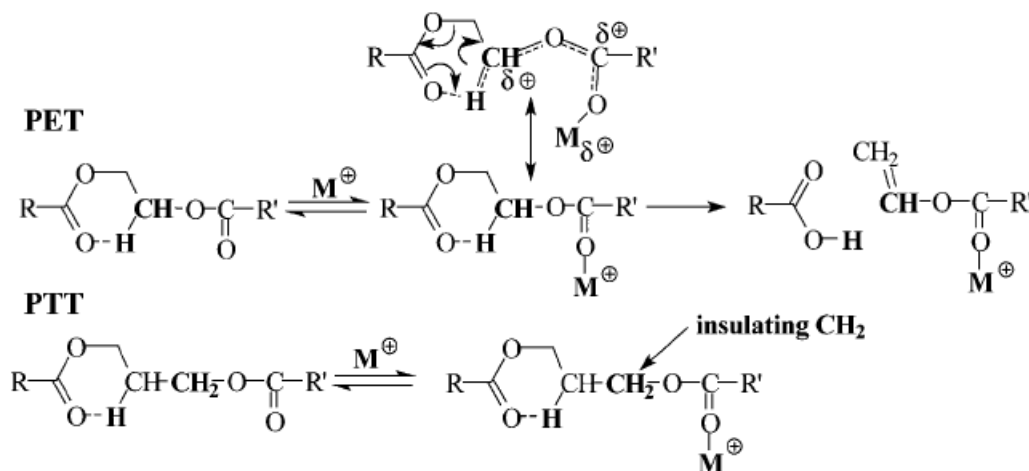


図 2. Ei 脱離反応における金属触媒の作用メカニズム [6]

ところが、我々の検討の結果、Lewis 酸メカニズムを仮定すると、活性化エネルギーは 50.46 kcal/mol までしか低下せず、熱分解反応における Ti 触媒の高活性を説明できない結果となった。

そこで、Ti 触媒のアルコキシ配位子が β 位の水素を直接求核攻撃するスキームを想定して遷移状態を計算したところ、活性化エネルギーは 43.78 kcal/mol まで低下した。討論会当日は、PBT モデル分子の計算結果との比較も含め、さらに詳細について議論したい。

References

- [1] W. A. MacDonald, *Polym. Int.* **51** (2002) 923.
- [2] F. Pilati, in *Comprehensive Polymer Science*, Vol. 5, Ed. by G. Allen, Pergamon Press, Oxford, Chapter 17 (1989).
- [3] I. Shigemoto, T. Kawakami, H. Taiko, M. Okumura, *Polymer* **52** (2011) 3443-3450.
- [4] W. L. Hergenrother, *J. Polym. Sci. Chem. Ed.* **12** (1974) 875-883.
- [5] K. Tomita, *Polymer* **18** (1977) 295-297.
- [6] D. R. Kelsey, K. S. Kiibler, P. N. Tutunjian, *Polymer* **46** (2005) 8937-8946.