

博士論文

ポリアミドやバイオマスの再資源化に向けた 新規な化学変換反応

(Development of a new chemical transformation of
polyamides and biomasses toward chemical cycling)

平成 28 年 3 月

松本 紘

山口大学大学院 医学系研究科

目次

第一章 緒言	2
第一節 はじめに	2
第二節 廃棄物に含まれる廃プラスチック及びバイオマス	3
第三節 廃プラスチックの再資源化と問題点	8
第四節 ポリアミドやバイオマス由来の化合物を用いた反応	12
第二章 超臨界アルコールを用いたポリアミド 66 の解重合反応	14
第一節 はじめに	14
第二節 超臨界メタノールを用いたポリアミド 66 の解重合反応	16
第三節 反応機構の考察	22
第四節 まとめ	24
第三章 超臨界メタノールを用いたポリアミド 12 の解重合反応	25
第一節 はじめに	25
第二節 ポリアミド 12 を用いた解重合反応におけるカルボン酸の影響	25
第三節 ポリアミド 12 のモノマーを用いた反応	28
第四節 モデル化合物を用いた反応	33
第五節 反応機構の考察	36
第六節 解重合反応の反応速度解析	37
第七節 まとめ	40
第四章 リジンの 2-アミノカプロラクタムへの変換	41
第一節 はじめに	41
第二節 リジンの 2-アミノカプロラクタムへの変換	42
第三節 2-アミノカプロラクタムのラセミ化のメカニズム	48
第四節 まとめ	49
第五章 結論	50
第六章 実験の部	53
第七章 参考文献	106
謝 辞	109

第一章 緒言

第一節 はじめに

われわれ人類は何世紀にも渡り様々な地球上の資源を利用し発展を遂げてきた。古くは野生の動植物を採取し食糧としていたが、農耕や畜産が開始されてからは自ら食糧を生産することにより人口を増加させていった。さらには様々な道具を発明し使用することにより、文明を発達させ豊かな生活を手にいれることができた。特に産業革命以降は工業化が進み、原料やエネルギーとして化石資源を使うことにより飛躍的な発展を遂げた。中でも化学工業の発展は農業の生産性向上にも寄与しさらに人口を増やし、様々な化学製品によって快適な生活をおくれるようになったが、結果として生活のほとんどを化石資源に依存することになった。

現在我々の生活には数多くの化学製品が存在しており、テレビやコンピューターなどの電化製品をはじめ、自動車や医薬品など様々な形で我々の生活を支えている。これらの製品は生活にはなくてはならないものであり、その原料は主として原油が使われている。しかしながら原油は無尽蔵に存在するわけではなく、経産省・資源エネルギー庁によると原油の可採年数は約 53 年といわれている¹⁾。この数値を基に考えると 21 世紀の後半には原油から作られる化学製品は生産できないということになる。今後、新興国を中心とした人口増加および生活水準の向上により原油の消費量は加速度的に増加していくと考えられるため、原油の可採年数は予想より短くなる可能性がある。

日本は戦後から高度経済成長期にかけて大量にエネルギーを消費し、経済的な発展を遂げてきた(Fig.1-1)²⁾。1955 年には約 9 兆円であった GDP は、2012 年には 467 兆円まで成長したが、消費エネルギーは約 8 倍にもなっている。経済発展に伴いエネルギーの消費量も増加し、2012 年における日本のエネルギー消費量は 14,347PJ(ペタジュール)にのぼり、原油に換算すると約 3,800 億リットルにもなる。現在の生活水準を持続させて行くためには原油のような枯渇性資源の使用を減らすと共に、再生可能な資源の利用を進めて行く必要がある。その方法として廃棄物に含まれている化学製品やバイオマスの活用が挙げられ、日本では積極的に取り組まれている。化学製品のリサイクルに関しては環境省により循環型社会形成推進基本法を初めとしたりサイクルに関する法律が施行されており、天然資源の消費を抑制し、環境負荷を低減した社会の構築が推進されている。同様にバイオマスの利用に関してもバイオマス活用推進基本法が施行されており、廃棄物中に含まれているバイオマスを有効利用することにより、化石資源の乏しい日本の持続的発展を目指し取り組まれている。

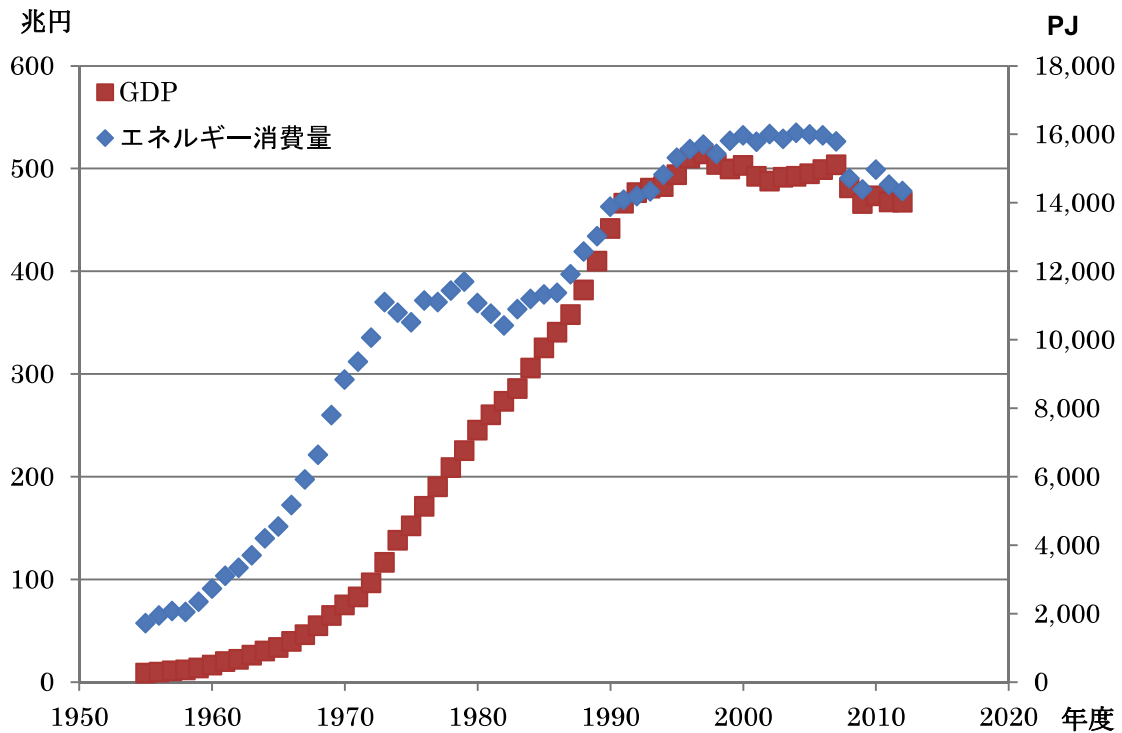
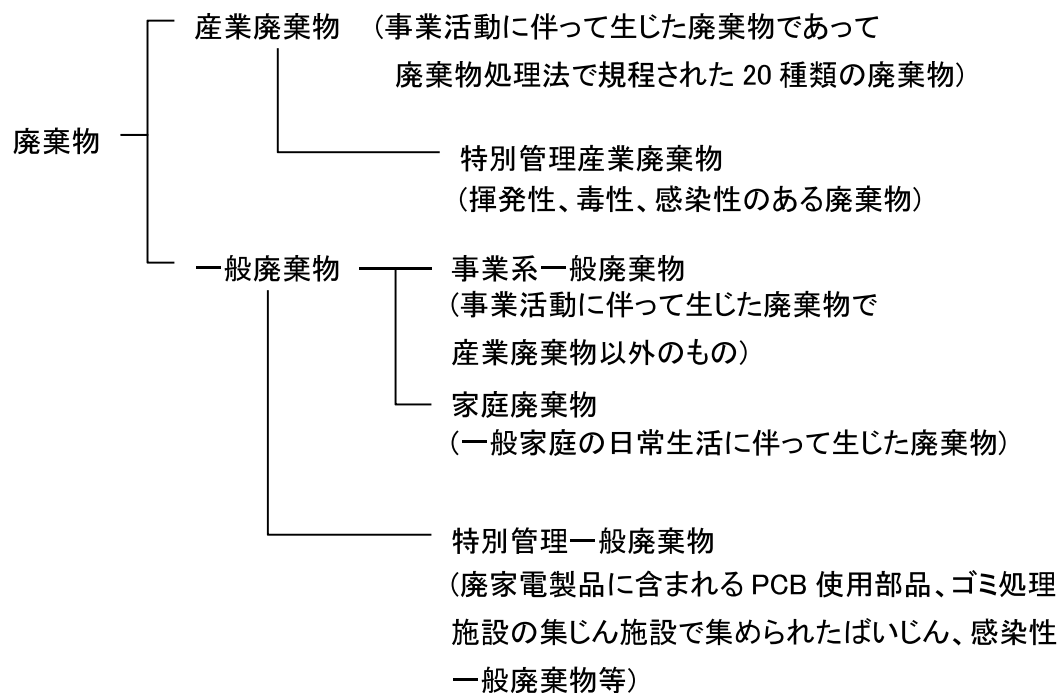


Fig.1-1 日本の GDP とエネルギー消費量の推移

第二節 廃棄物に含まれる廃プラスチック及びバイオマス

(1) 日本における廃棄物の排出量

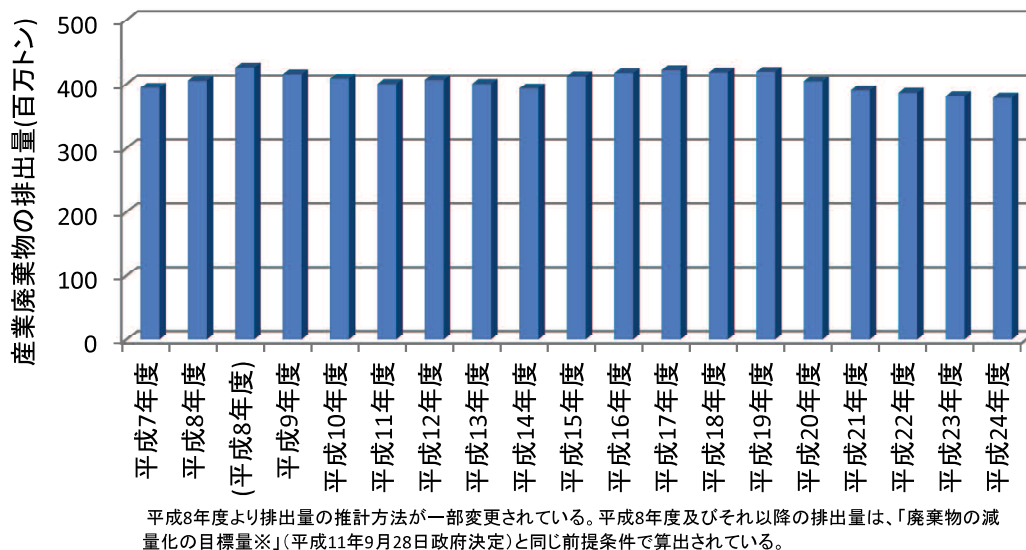
日本社会は経済の発展に伴い大量生産・大量消費を行うようになった。それに伴い排出される廃棄物の量及び種類は増加している。化石資源の使用を少しでも抑制するためには、これら廃棄物に含まれている化学製品やバイオマスの再利用を促進する必要がある。廃棄物には産業廃棄物と一般廃棄物の 2 種類が存在し、産業活動により発生するものとそれ以外のものに分けられている。産業廃棄物とは事業活動により発生し、廃棄物処理法で規定された 20 種類のものである³⁾。



出典：公益財団法人 日本産業廃棄物処理センター 廃棄物の分類と産業廃棄物の種類等

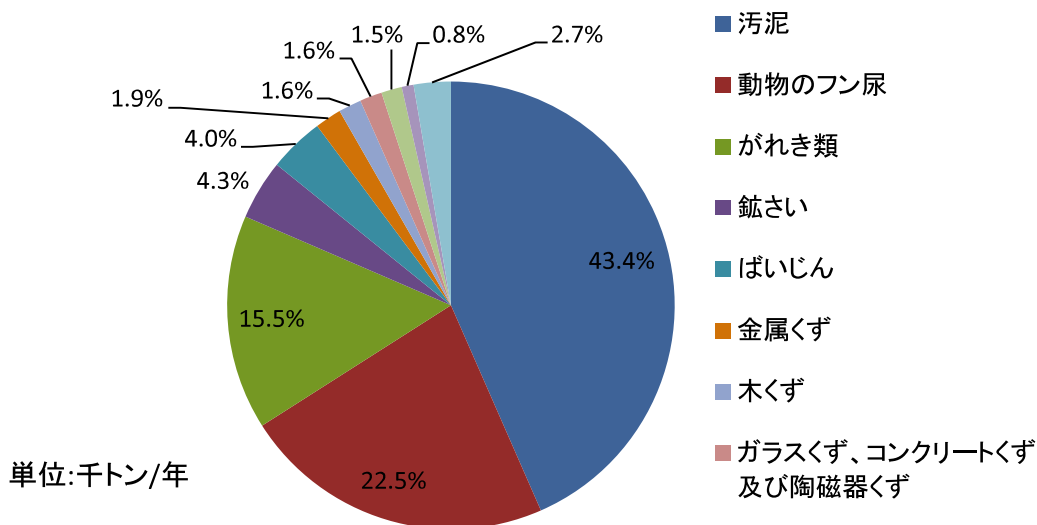
Fig.1-2 廃棄物の分類

2012年(平成24年)の環境省の統計によると、日本における産業廃棄物は毎年約4億トン排出されている(Fig.1-3)⁴⁾。平成20年度以降、産業廃棄物の排出量は緩やかに減少しており、直近の2012年度(平成24年度)における排出量は3億7900万トンであった。産業廃棄物を種類別にみると汚泥やがれき類、動物のフン尿が多く、これら3種類で全体の約80を占めている(Fig.1-4)。一方、木屑やプラスチックはそれぞれ約1.5%であり、その排出量は約600万トンであった。これら産業廃棄物の再利用は少しずつ進んでおり、近年では50%以上が再利用されている。



出典:環境省 産業廃棄物の排出及び処理状況等(平成24年度実績)

Fig.1-3 産業廃棄物の排出量

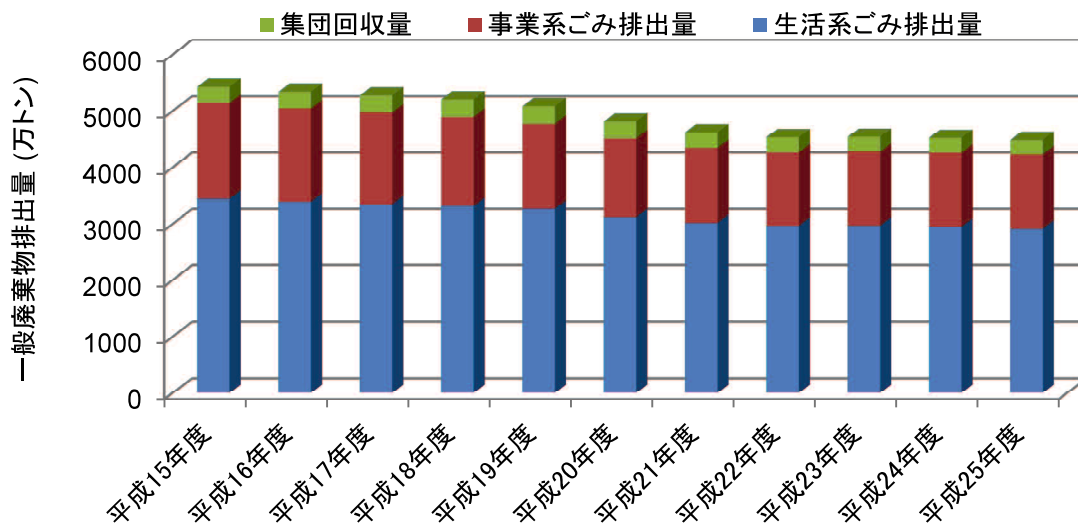


出典:環境省 産業廃棄物の排出及び処理状況等(平成24年度実績)

Fig.1-4 産業廃棄物の種類別排出量

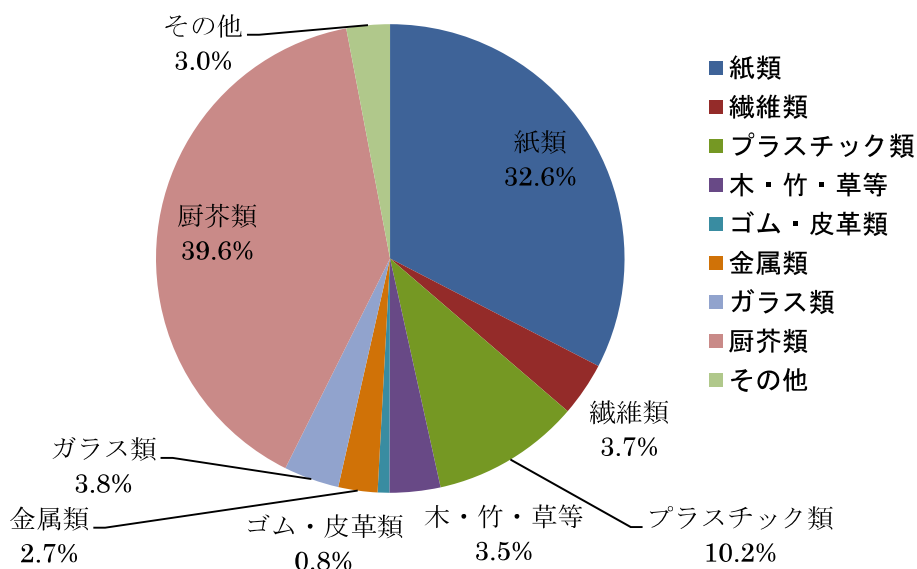
一般廃棄物は家庭から排出される家庭廃棄物と、事業活動により発生する事業系一般廃棄物の2種類があり、排出量はわずかながら減少傾向にある(Fig.1-5)⁵⁾。平成25年度における総排出量は約4500万トンであり、その65%が家庭から排出される生活系ごみである。一般廃棄物を種類別に見ると厨芥や紙類が多く、この2種類で全体の約70%を占めている(Fig.1-6)。次いでプラス

チックが多く、約 10%の割合で排出されている。一般廃棄物の約 80%は中間処理として焼却処分されており、焼却時に発生する熱は発電をはじめ、暖房への利用や温水として利用されている。また、近年では一般廃棄物の再資源化が進んでおり、平成 25 年度における再利用率は 20.6%であった。



出典:環境省 平25年度一般廃棄物の排出及び処理状況等(平成25年度)

Fig.1-5 一般廃棄物の排出量の推移

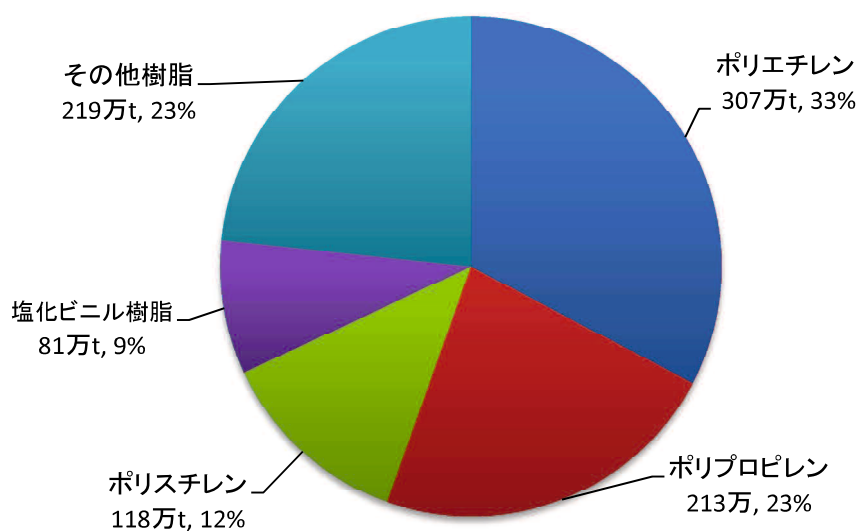


出典:環境省 容器包装廃棄物の使用・排出実態調査の概要(平成25年度)

Fig.1-6 一般廃棄物の種類とその割合

2) 廃プラスチックの排出量及び種類

1980年では325万トンであった廃プラスチックの総排出量は、経済の発展に伴い大きく増加しており、2001年には1018万トンに達している(Fig.1-7)⁶⁾。その後、廃プラスチックの総排出量は約1000万トンで推移していたが、2009年には樹脂生産量が大きく低下したことに伴い912万トンに減少しており、近年は約950万トン前後で推移している。直近の2013年における総排出量は940万であり、リサイクルが比較的容易と考えられる産業系廃プラスチックの排出量は486万トンであった。2013年における廃プラスチックを種類別に見るとポリエチレンが最も多く、307万トン排出されていた(Fig.1-7)。次いでポリプロピレン、ポリエチレンが多く、これら3種類が全体の68%を占めている。

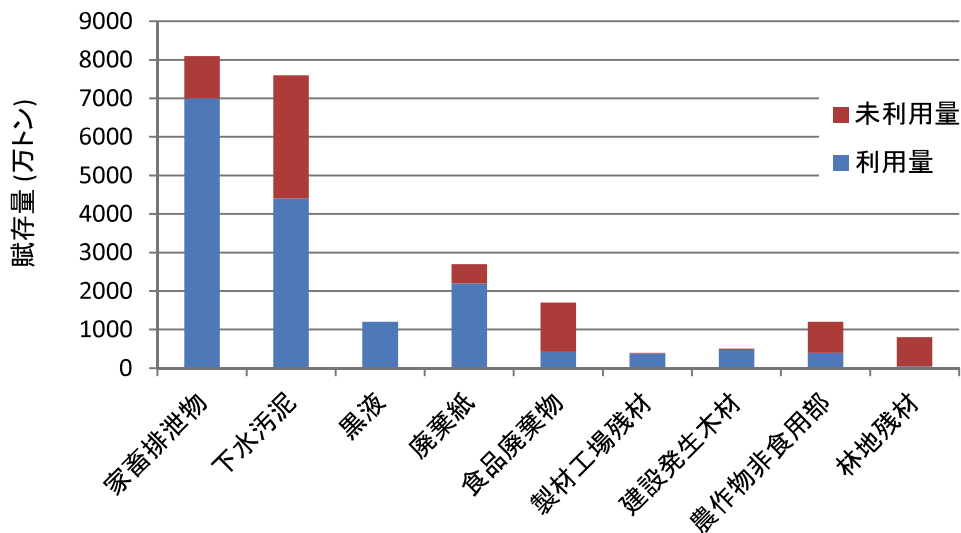


出典:(一社) プラスチックリサイクルの基礎知識2015

Fig.1-7 プラスチックの排出量

3) バイオマスの賦存量

バイオマス活用推進基本法によればバイオマスとは化石資源を除く動植物に由来する有機物のことである。日本における廃棄物中の非可食バイオマスの賦存量は約2.4億トンにもなり、その64%が家畜排泄物と下水汚泥である(Fig.1-8)⁷⁾。次いで廃棄紙、食品廃棄物と続き、それぞれ11%、7%の割合である。これらバイオマスの再利用も進められており、家畜排泄物や下水汚泥、黒液、廃棄紙の75%以上が再利用されている。しかしながら食品廃棄物や農作物非食用部、林地残材の再利用率は低く、約70%が未利用のまま廃棄されている。



出典: 農林水産省 第7回バイオマス活用推進会議配布資料

Fig.1-8 日本におけるバイオマスの賦存量

第三節 廃プラスチックの再資源化と問題点

1) プラスチックの主なリサイクル技術

廃プラスチックのリサイクルは長年の技術開発によって多くの手法が実用化されており、大きく分けるとマテリアルリサイクル、ケミカルリサイクル、サーマルリサイクルの三つに分類できる(Fig.1-9)⁸⁾。

分類(日本)	リサイクルの手法	ISO15270
マテリアルリサイクル (材料リサイクル)	再生利用・プラ原料化 ・プラ製品化	メカニカルリサイクル (Mechanical Recycle)
ケミカルリサイクル	原料・モノマー化	フィードストックリサイクル (Feedstock Recycle)
	高炉還元剤	
	コークス炉化学原料化	
サーマルリサイクル (エネルギー回収)	ガス化	化学原料化
	油化	燃料
	セメント原燃料化、ごみ発電 RPF*1 RDF*2	

*1: RefusePaper&Plastic Fuel(マテリアルリサイクルが困難な古紙と廃プラスチック類を原料とした高カロリー固形燃料)

*2: Refuse Derived Fuel(生ごみや可燃ごみや廃プラスチックなどからつくられる固形燃料)

出典: 一般社団法人 プラスチック循環利用協会 プラスチックリサイクルの基礎知識 2015

Fig.1-9 プラスチックの3つのリサイクル方法

マテリアルリサイクルとは廃プラスチックを樹脂のまま原料として用い、新しい製品を作る方法である。リサイクルの対象は樹脂の種類がはっきりしており、まとまった量が排出されるという理由から産業系廃プラスチックが主になる。マテリアルリサイクルは必要なエネルギーが比較的少なく、原料樹脂の性質を引き継ぐため優れたリサイクル方法である。リサイクルをするためには異物や汚れを除去する必要がある、特に衛生面の観点からリサイクルされた樹脂は食品用途には適していない。ポリアミドのマテリアルリサイクルは実用化されており、繊維・フィルムメーカーで発生した廃ポリアミドから異物を除去し、ペレットに成型され射出成型用として販売されている⁹⁾。

ケミカルリサイクルは廃プラスチックを原料モノマーあるいは他の化学原料に変換し再利用する方法であり、「原料・モノマー化」、「高炉還元剤」、「コークス炉化学原料化」、「ガス化・油化」の4つに分類される。2014年における容器リサイクル法対象のケミカルリサイクル施設の処理方法及び処理量をみると、ほとんどがコークス炉化学原料化及びガス化の施設であり、原料・モノマー化はほとんど実施されていない。原料・モノマー化は加溶媒分解や熱分解などの化学処理によって廃プラスチックを樹脂原料であるモノマーに変換し再利用する方法である。一般的なプロセスはモノマーに変換する「解重合工程」、得られたモノマーの純度を高める「精製工程」、モノマーを再び樹脂にする「重合工程」で構成される。精製工程により高純度モノマーが得られるため、高品質のプラスチックを得ることができる。Aquafil社では漁網などから改修されたポリアミド6を解重合・精製・重合することにより、リサイクルポリアミドを製造している¹⁰⁾。

サーマルリサイクルは廃プラスチックを燃焼することにより発生する熱や排ガスを電気やスチームとして回収する方法である。環境省は2005年に廃棄物処理法の基本方針を「廃プラについては、まず発生抑制を、次に再利用を推進する」とした上で「なお残るものについては、直接埋め立てを行わず、熱回収を行うのが適当である」と改正した¹¹⁾。プラスチックは紙ごみの2~3倍の発熱量があるため石炭などの燃料と比べても遜色ないが、燃焼時に汚染物質が発生するため、それらを除去する技術が必要である。

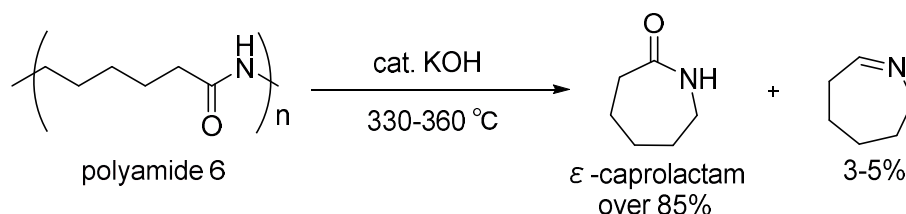
2)プラスチックの再利用における問題点

プラスチックは多くの種類が存在しているため、リサイクルでは回収、分別が問題になる。産業廃棄物由来のプラスチックであれば同じ種類のものを一定量集めることは可能であるが、一般廃棄物由来のプラスチックの場合、様々な材質のものが含まれているため、一様に処理することは困難である。プラスチックのリサイクルの最も理想的な方法は、ポリマーの解重合によるケミカルリ

サイクルであるが、そのためには高度な化学技術が必要である。さらにポリマーからモノマーを製造するコストは膨大であるため、ケミカルリサイクルにおける経済的な問題になっている。コストを回収するためにはケミカルリサイクルにより得られたモノマーの価格に製造費用を転嫁することになるが、プラスチックの価格が安価になってきているため、通常のモノマーを得るだけではバージンプラスチックに対抗できない。廃プラスチックのケミカルリサイクルを実現させるためには製造費用を価格に転嫁できる高付加価値化合物を生産しなくてはならない。そのためには、単純なモノマーへの変換ではなく高付加価値化合物へのアップグレードを伴う解重合法の開発が必要である。

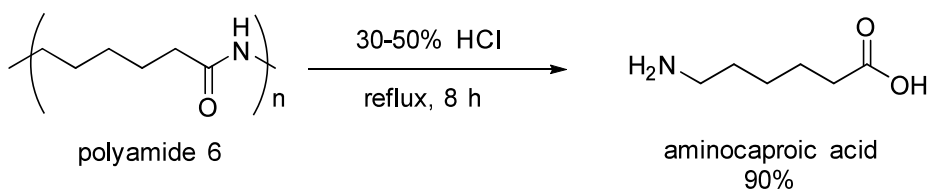
プラスチックを解重合によりモノマーに変化する方法は、これまでに多く報告されており、「熱分解法」、「加溶媒分解法」、「超臨界流体法」の三つに分けられる。

熱分解法はプラスチックを高温で処理する方法であり、ポリアミド 6 の熱分解では水酸化カリウム存在下で 330°C から 360°C で加熱する方法が報告されている(Scheme 1-1)¹²⁾。この方法ではモノマーである ϵ -カプロラクタムが 85% 以上の収率で得られているが、2-アミノペンチルアザシクロヘプタ-1-エンが副生成物として発生する問題がある。



Scheme 1-1 ポリアミドの熱分解によるモノマー化

加溶媒分解による解重合は、ポリアミドのような重縮合系ポリマーに対して有効な方法であり、アルコールやアミンのような求核材を用いてエステル結合やアミド結合を解裂させることによりモノマーを得る方法である。この方法は反応温度が高温であるため、高沸点の溶媒を用いることが必要になり、使用できる溶媒に制限がある。ポリアミド 6 を塩酸により加溶媒分解する方法も報告されているが、得られるモノマーが ϵ -カプロラクタムが加水分解された 6-アミノカプロン酸であるため、分離生成が困難であると考えられる(Scheme 1-2)¹³⁾。



Scheme1-2 ポリアミドの加溶媒分解によるモノマー化

超臨界流体法は超臨界状態の溶媒中でポリマーを解重合させる方法である^{14)・24)}。超臨界流体とは臨界温度、臨界圧力を越えた高い密度の非凝集性流体であり、液体と気体の性質をあわせ持っている(Fig.1-10)。その物性値を Table1-1 に示す²⁵⁾。密度は液体に近く、気体の数百倍以上、液体の 1/8 から 1/3 倍であるが、粘度は気体と同程度である。拡散係数は気体より小さいが液体の 10 倍以上であり、熱伝導率は液体と気体の中間程度である。更に圧を上昇させることにより各物性値が液体に近づくため、その物性のある程コントロールすることができる。さらに超臨界流体は誘電率やイオン積も変化することが明らかになってきている。室温での水の誘電率は 78 であるが、臨界温度 374℃付近における誘電率は 2-10 程度まで急激に減少し、有機溶媒のような性質を示すと考えられる。一方、超臨界水のイオン積は 300℃付近で最大となり、水自体が酸や塩基の性質を示すようになる。このように超臨界流体は温度、圧力により物性を変化させることのできるユニークな流体であるため、特殊反応場として期待されている。

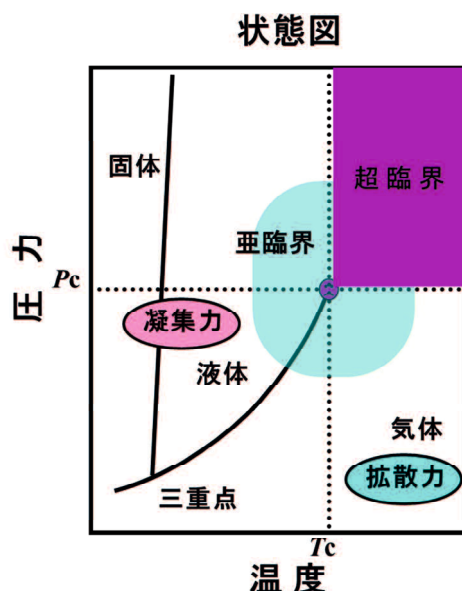
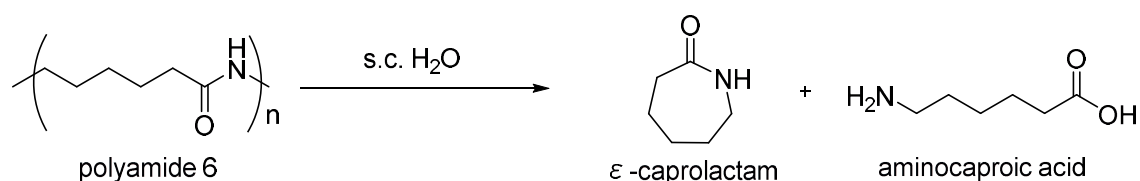


Fig.1-10 物質の状態図

Table1-1 物質の状態と物性

状態	気体	超臨界流体		液体
	1 atm, 25°C	T_c, P_c	$T_c, 4P_c$	1 atm, 25°C
密度 ρ [kg/m ³]	0.6~2	200~500	400~900	600~1,600
粘度 $\eta \times 10^5$ [kg/m·s]	1~3	1~3	3~9	20~300
拡散係数 $D \times 10^8$ [m/s]	1,000~4,000	5~40	1~10	0.02~0.2
熱伝導率 $\lambda \times 10^3$ [W/m·K]	4~30	20~80	40~150	80~250

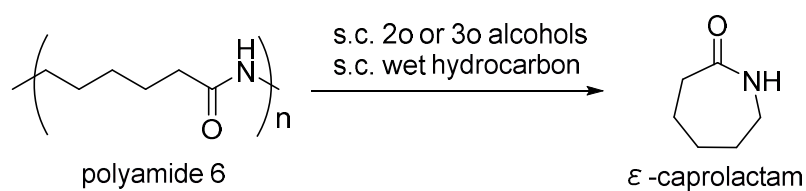
後藤らは超臨界水によるポリアミドの解重合を報告している(Scheme1-3)²⁶⁾。ポリアミドはこれまでに優れた解重合方法がないため、ケミカルリサイクルは大変難しいとされてきた。超臨界水によりポリアミド 6 は速やかに解重合されるものの、モノマーである ϵ -カプロラクタム以外にもアミノカプロン酸などの副生成物が生成する。さらに超臨界水は高い腐食性を持つため、実用化には至っていない。



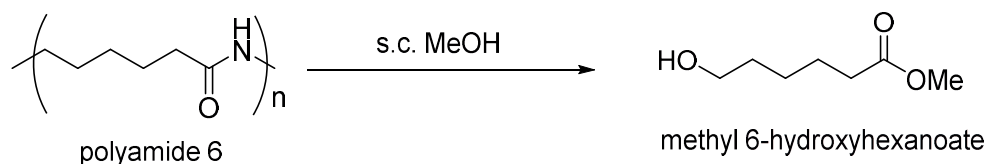
Scheme1-3 超臨界水によるポリアミドの解重合

第四節 ポリアミドやバイオマス由来の化合物を用いた反応

近年、当研究室においても廃棄物やバイオマスの有効活用にむけた取り組みがされている。廃棄物の有効利用においては、ポリアミドを超臨界流体により解重合する方法を見出した。超臨界状態の炭化水素や2級、3級アルコールを用いてポリアミド 6 を処理することにより、ほぼ定量的にモノマーであるカプロラクタムを得ることができた(Scheme1-4)²⁷⁾。さらにポリアミド 6 を超臨界メタノール中で反応させることにより、カプロラクタムではなく 6-ヒドロキシカプロン酸メチルを得る方法も見出している(Scheme1-5)²⁸⁾。この方法はポリアミド 6 の解重合と、通常は難しいとされるアミノ基のヒドロキシ基への変換を一段で行う、画期的な反応である。この反応により生成する 6-ヒドロキシカプロン酸メチルはカプロラクタムより付加価値の高い化合物であるため、この方法はポリアミドのアップグレードケミカルリサイクルへの展開が期待される。



Scheme1-4 超臨界流体を用いたポリアミド6の解重合



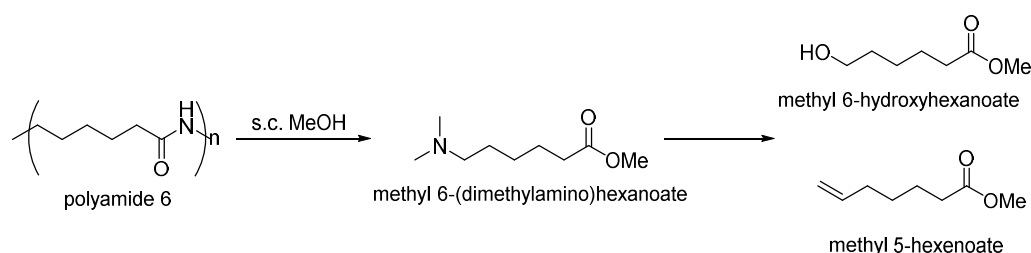
Scheme1-5 超臨界メタノールを用いたポリアミド6の解重合

本件研究ではケミカルリサイクル技術を発展させること目指しポリアミドやバイオマスの高付価値化合物への変換に取り組んだ。そして超臨界メタノールを用いたポリアミドの解重合反応をポリアミド66やポリアミド12へと応用し、その反応のメカニズムを明らかにした。また、超臨界流体を用いたポリアミド6解重合で得られた知見をもとに、バイオマス由来のアミノ酸であるリジンの有効利用にも取り組み、迅速且つ高効率な2-アミノカプロラクタムへの変換方法を見出すことができた。

第二章 超臨界アルコールを用いたポリアミド 66 の解重合反応

第一節 はじめに

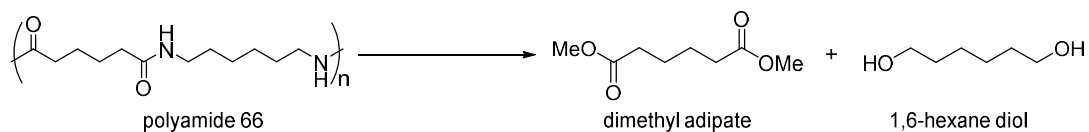
我々はポリアミド 6 の解重合方法を研究する過程で、6-ヒドロキシカプロン酸メチルやヘキセン酸メチルが生成することを発見した。一般には炭素-窒素間の結合はとても強く、アミノ基をヒドロキシ基に直接変換することは難しいとされているため、6-ヒドロキシカプロン酸が生成することは驚くべきことである。その反応機構は、まずポリアミド 6 がモノマーであるカプロラクタムに変換され、ついで N-メチル化及びエステル化によりジメチルアミノカプロン酸メチルが生成し、このジメチルアミノカプロン酸メチルが最終生成物である 6-ヒドロキシカプロン酸メチル及び 5-ヘキセン酸メチルを与えると考えられている (Scheme2-1)。さらにグリコール酸のようなカルボン酸を添加することにより、6-ヒドロキシカプロン酸メチルの選択性が大きく向上し 67%の収率で得られることが分かっている。



Scheme2-1 ポリアミド 6 の解重合の反応経路

主生成物であるヒドロキシカプロン酸誘導体は様々な物質の合成中間体として利用価値の高い化合物であり、その価格はおよそ 600 円/kg であった²⁹⁾。一方、ポリアミド 6 の原料であるカプロラクタムの価格は 200 円/kg であり、ヒドロキシカプロン酸誘導体の 1/3 の価値しかない³⁰⁾。この価格差は廃ポリアミド 6 を解重合によりカプロラクタムに変換するよりも、より高付加価値な化合物に変換できることを意味しており、廃棄物のケミカルリサイクルにおいて最も重要な経済性の問題を解決できる可能性がある。従って本反応はケミカルリサイクルの新しい方法である「アップグレードケミカルリサイクル」への展開が期待できる。

アミノ基のヒドロキシル化を伴う解重合反応をポリアミド 66 で行くと、アジピン酸ジメチルと 1,6-ヘキサンジオールが生成すると考えられる (Scheme2-2)。



Scheme2-2 予想されるポリアミド 66 の解重合反応

1,6-ヘキサジオールはポリエステル原料として利用されている。世界におけるポリアミドの年間生産量は約 400 万トンで推移しているが、ポリエステルの生産量は増加傾向にある(Fig.2-1)。2012 年には 4330 万トンに達しており、今後も増加し続けると予想される³¹⁾。

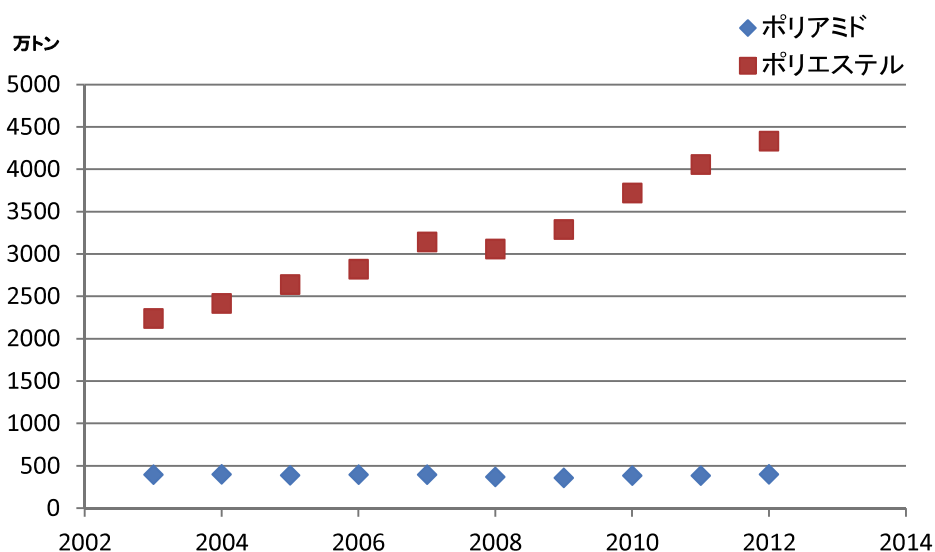
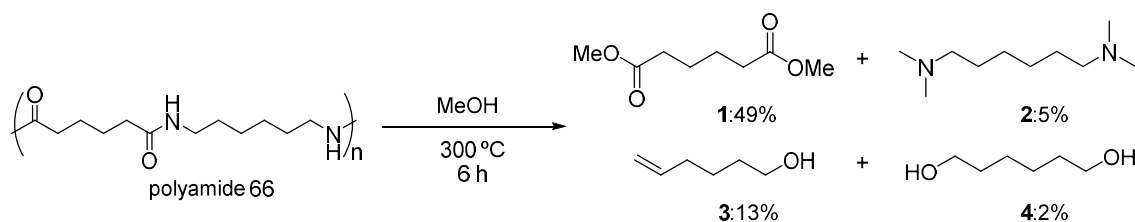


Fig.2-1 世界のポリアミド及びポリエステルの生産量

従ってポリアミド 66 から 1,6-ヘキサジオールを生産することは化学リサイクルの促進につながるため、アミノ基のヒドロキシル化を伴う解重合反応をポリアミド 66 に適応することを試みた。

第二節 超臨界メタノールを用いたポリアミド 66 の解重合反応

原料としてポリアミド 66 を用いて検討を行った。実験は 0.3g のポリアミド 66 と 3g のメタノールをステンレス配管(SUS316、 ϕ 3/8 インチ)の両端を Swagelok cap で封じた、内容積 10ml の簡易圧力容器に入れ、空間部を窒素置換したものを 300°C に加熱された電気炉に投入し、6 時間後に取り出して急冷し、内部標準法を用いてガスクロマトグラフィーにより各生成物を定量した。ポリアミド 66 を 300°C において超臨界メタノールにより処理すると、アジピン酸ジメチル(1)が 49% の収率で生成した。その他にも *N,N,N',N'*-テトラメチルヘキサメチレンジアミン(2)、5-ヘキセノール(3)及び 1,6-ヘキサンジオール(4)の生成が確認された(Scheme2-2)。アジピン酸ジメチル(1)はポリアミド 66 のジカルボン酸ユニットに由来すると考えられ、そのほかの化合物はジアミンユニットから生成していると考えられる。1,5-ヘキサジエンやその他の化合物も生成していると考えられるが、沸点が低いため取得できず、検出されなかった。またテトラメチルヘキサメチレンジアミン(2)、5-ヘキセノール(3)及び 1,6-ヘキサンジオール(4)の合計収率は 20% であった。従ってジアミンユニットからの反応は、ジカルボン酸ユニットからの反応より低収率であることがわかった。

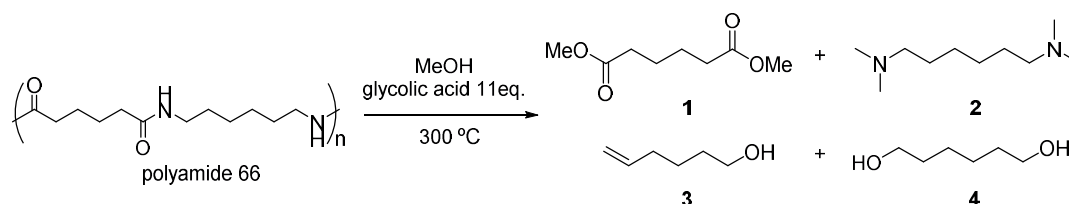


Scheme2-2 ポリアミド 66 の解重合

ジアミンユニットの変換効率を改善するために 11 当量のグリコール酸を用いて反応を行い、20 分おきに経時変化を観察した(Table2-1、Fig.2-2)。反応初期の 20 分においては未反応のポリマーやオリゴマーが反応液に析出しており、各生成物はほとんど得られなかった。その後反応は速やかに進行し、アジピン酸ジメチル(1)は 120 分において 75% の収率を与え、1,6-ヘキサンジオール(4)も同様に 120 分で 47% の収率を与えた。ポリアミド 6 を用いた反応では 6-ヒドロキシシドデカン酸メチルが 67% の収率で得られていたが、ポリアミド 66 のジアミンユニットは反応点を 2 つ有するため、収率が 50% 程度になっていると考えられる。アジピン酸ジメチル(1)及び 1,6-ヘキサンジオール(4)は極大収率を与えた後に緩やかに減少したため、反応温度が高すぎることにより分解していると考え

られた。5-ヘキセノール(3)は 120 分まで緩やかに増加し、収率 12%まで達した。その後、5-ヘキセノール(3)の分解反応は進行せず、6 時間まで一定の収率を保つことが分かった。一方、酸を添加しない反応ではテトラメチルヘキサメチレンジアミン(2)の生成がみられたが、グリコール酸を添加した反応では検出されなかった。テトラメチルヘキサメチレンジアミン(2)は 5-ヘキセノール(3)及び 1,6-ヘキサンジオール(4)の中間体であると考えられ、グリコール酸の添加により迅速に変換されたと推察される。グリコール酸の添加によりポリアミド 66 の反応は劇的に改善され、1,6-ヘキサンジオール(4)/5-ヘキセノール(3)の比率は約 4 であった。この値はグリコール酸無添加時の比率に比べ約 26 倍にもなっており、カルボン酸の添加はアルコール/アルケン生成比率に大きな影響を与えることが分かった。

Table2-1 300°Cにおけるポリアミド 66 の解重合反応



時間 (min)	1 (%)	2 (%)	3 (%)	4 (%)	2,3,4の合計
20	5	0	0	0	0
40	40	0	0	11	11
60	57	0	7	23	30
80	70	0	11	38	49
100	76	0	13	45	58
120	75	0	12	47	59
140	75	0	14	45	60
160	74	0	12	46	59
180	73	0	14	46	59
240	70	0	12	44	55
300	67	0	11	38	49
360	67	0	11	34	45

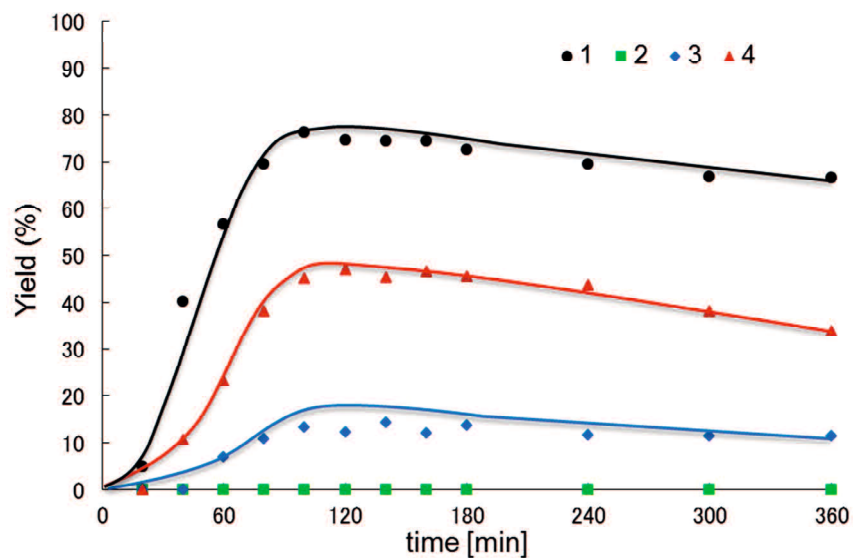
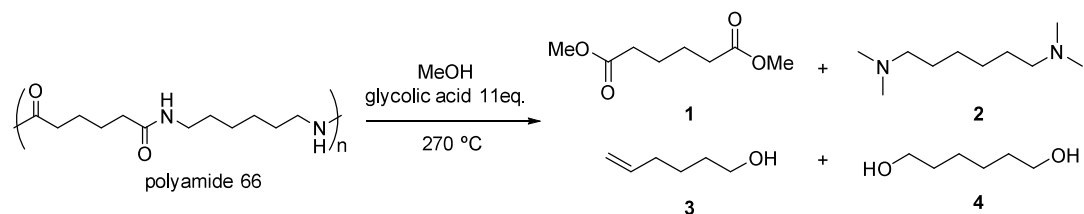


Fig2-2 300°Cにおけるポリアミド 66 の解重合反応

300°Cでは生成物の分解が見られたため、270°Cに変えて実験を行った (Table2-2、Fig2-3)。グリコール酸を 11 当量用いて 270°Cで反応させたところ、ポリアミド 66 は 5 時間で完全に消失したが、反応速度は 300°Cと比較して遅くなった。5 時間においてアジピン酸ジメチル(1)は収率 79%、1,6-ヘキサンジオール(4)は収率 51%で得られ、アジピン酸ジメチルは 6 時間においてわずかに減少したが、1,6-ヘキサンジオール(4)の収率は同じ値を保った。さらに 1,6-ヘキサンジオール(4)/5-ヘキセノール(3)の比率は約 5 であり、300°Cより向上した。このことから反応温度は 270°Cが適していることがわかった。

Table2-2 270°Cにおけるポリアミド 66 の解重合反応



時間 (min)	1 (mol%)	2 (mol%)	3 (mol%)	4 (mol%)	2,3,4の合計
20	4	0	0	0	0
40	16	0	0	0	0
60	23	0	0	4	4
80	33	0	1	8	9
100	44	0	3	14	17
120	46	0	3	18	21
140	54	0	4	25	29
160	62	0	6	32	38
180	65	0	6	36	42
300	79	0	10	51	62
360	75	0	9	51	60

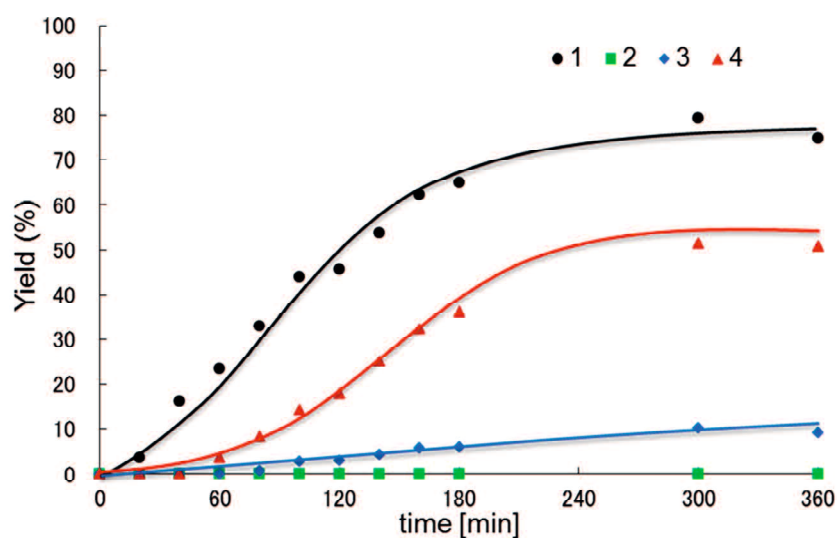
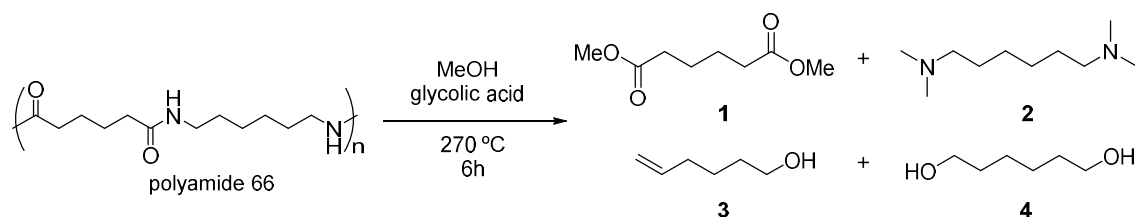


Fig2-3 270°Cにおけるポリアミド 66 の解重合反応

次に最適なグリコール酸の添加量を調査した。グリコール酸の添加量を変えてポリアミド 66 を 270°C、6 時間で反応させた。Table2-3 に示す。グリコール酸の添加量が 1 当量及び 3 当量では得られた反応液は懸濁していたため未反応のポリマーやオリゴマーが残存していると考えられ、各生成物はいずれも低収率であった。グリコール酸の添加量が増えるにつれて向上していき、8 当量添加

したときのアジピン酸ジメチル(1)の収率は74%、1,6-ヘキサンジオールは48%であり、1,6-ヘキサンジオール(4)/5-ヘキセノール(3)の比率は5であった。またグリコール酸を8当量以上添加しても収率及び選択性は変化しなかったため、270°Cにおける最適な添加量は8当量であることが明らかとなった。

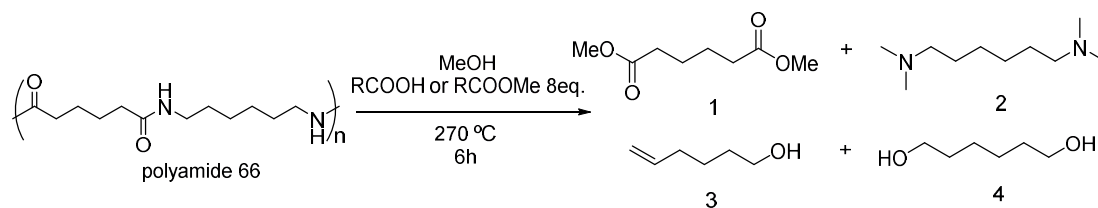
Table2-3 ポリアミド66の解重合反応に及ぼすグリコール酸添加量の影響



グリコール酸 (eq)	1 (%)	2 (%)	3 (%)	4 (%)	2,3,4の合計
1	28	0	3	3	11
3	39	0	0	14	17
5	58	0	0	32	32
6	71	0	9	46	55
7	74	0	9	48	57
8	74	0	10	50	59
9	76	0	10	50	60
10	75	0	10	51	62
11	75	0	11	52	63
12	74	0	12	52	64

次にカルボン酸の添加効果をより詳細に検討するためにポリアミド66に様々なカルボン酸またはカルボン酸エステルを8当量添加して270°C、6時間で反応を行った(Table2-4)。乳酸を触媒として用いたところ、グリコール酸を用いたときと同様に反応は進行し、1,6-ヘキサンジオール(4)が50%の収率で得られた。グリコール酸メチルを用いてもグリコール酸と同様に反応が進行した。グリコール酸メチルは反応中に加水分解されカルボン酸として作用していると考えられ、エステルの加水分解は非常に速いと考えられる。一方、安息香酸やピバル酸を用いると、1,6-ヘキサンジオール(4)は生成するものの、1,6-ヘキサンジオール(1)/5-ヘキセノール(3)の比率が2まで低下した。フマル酸や酒石酸、フタル酸ジメチルを添加すると、アジピン酸ジメチル(1)は良好な収率で得られたが、5-ヘキセノール(3)及び1,6-ヘキサンジオール(4)はほとんど生成しなかった。その他のアセト酢酸メチルやプロピオン酸メチル、炭酸ジメチル、ギ酸メチルではいずれの化合物も低収率でしか得ることができなかった。これらのことからグリコール酸や乳酸のような α -ヒドロキシカルボン酸もしくは α -ヒドロキシカルボン酸エステルが本反応の触媒に最適であることがわかった。

Table2-4 ポリアミド 66 の解重合反応に与えるカルボン酸添加の影響



カルボン酸及びエステル	1 (%)	2 (%)	3 (%)	4 (%)	2,3,4の合計
グリコール酸	75	0	10	50	60
乳酸	77	0	4	50	54
グリコール酸メチル	72	0	10	40	50
安息香酸	76	0	17	31	48
ピバル酸	73	1	16	30	47
フマル酸	79	0	0	9	9
酒石酸	77	0	1	5	6
アセト酢酸メチル	43	1	5	5	11
プロンピオン酸メチル	43	1	6	4	12
DMC溶媒	4	1	1	3	5
DMC	12	0	0	1	1
フタル酸ジメチル	80	0	0	0	0
ギ酸メチル	26	1	5	0	6

カルボン酸の添加効果には pka が重要であると考えられたため、 pka と 1,6-ヘキサンジオール(4)の収率をプロットした(Fig.2-4)。 pka が約 3 であるフマル酸や酒石酸を用いたときは、1,6-ヘキサンジオール(4)がほとんど得られていないためアミンユニットの分解が進行していると考えられる。 pka が約 3.8 であるグリコール酸や乳酸では 1,6-ヘキサンジオール(4)の収率が 50%であるのに対し、より高い pka である安息香酸やピバル酸では 30%程度であることから、3.8 が最適な pka であると考えられる。

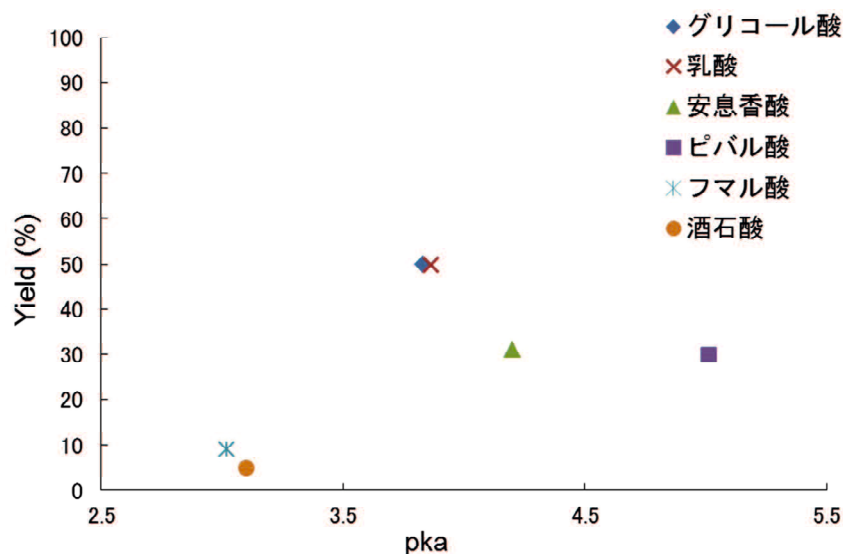


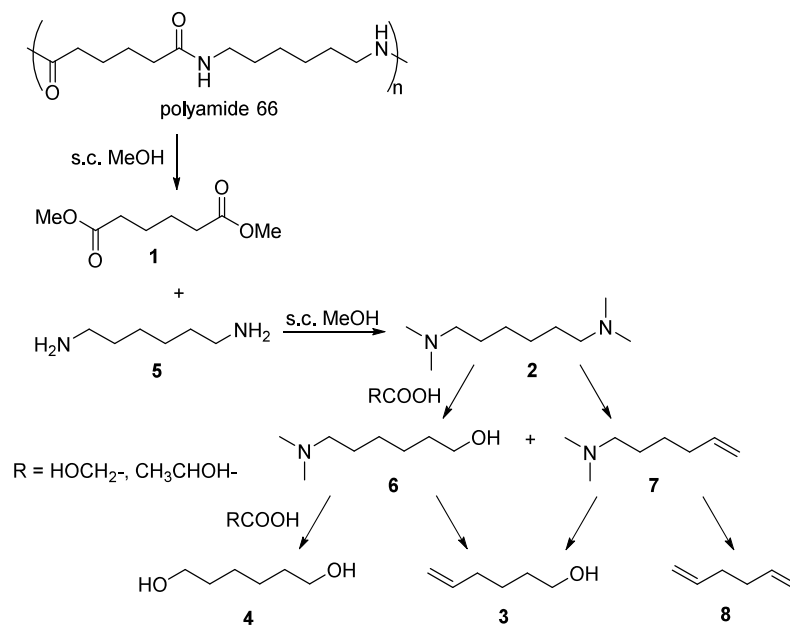
Fig.2-4 カルボン酸の pka と 1,6-ヘキサジオール収率の関係

第三節 反応機構の考察

これまでの結果からポリアミド **66** は Scheme2-3 のような想定反応経路で進行すると考えられる。まずポリアミド **66** がメタノールにより加溶媒分解され、アジピン酸ジメチル(**1**)とヘキサメチレンジアミン(**5**)が生成する。アジピン酸ジメチルは本反応条件において安定なため、ジカルボン酸ユニットからの最終生成物として得られる。この解重合反応はカルボン酸を添加せずとも進行するが、その反応速度は遅く、アジピン酸ジメチル(**1**)は低収率でしか得ることができなかった。しかし、グリコール酸のようなカルボン酸を添加することにより加溶媒分解が促進され、アジピン酸ジメチル(**1**)のは 80%まで改善された。

一方、ジアミンユニットは更に反応し、様々な生成物に変換されると考えられる。超臨界メタノール中においてアミノ基はメチル化されることが知られており³²⁾、本反応でも同様にヘキサメチレンジアミン(**5**)はメチル化により中間体であるテトラメチルヘキサメチレンジアミン(**2**)に変換されると考えられる。テトラメチルヘキサメチレンジアミン(**2**)のジメチルアミノ基は、置換反応によりヒドロキシ基に変換されるか、脱反応によりアルケンになり、アミノアルコール(**6**)またはアルケニルアミン(**7**)が生成する。アミノアルコール(**6**)およびアルケニル(**7**)が有するジメチルアミノ基も同様の反応により、ヒドロキシ基もしくはアルケンに変換され、1,6-ヘキサジオール(**4**)、5-ヘキセノール(**3**)、1,5-ヘキサジエン(**8**)が生成すると考えられる。しかしながら 1,5-ヘキサジエン(**8**)は揮発性化合物であるため今回の実験では取得できず、マテリアルバランスの低下につながっている。アルコール/アルケンの選択率はカルボン酸を添加することによ

り、アルコールの生成に大きく傾くことがわかった。



Scheme2-3 想定されるポリアミド 66 の分解反応機構

第四節 まとめ

超臨界メタノールを用いたポリアミド **66** の分解反応を行った結果、以下の知見が得られた。

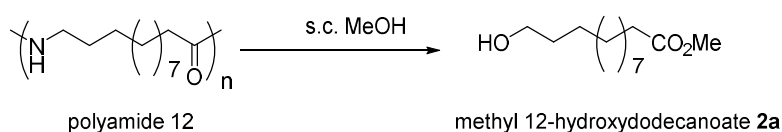
1. グリコール酸を添加することにより、**1,6**-ヘキサンジオール(**4**)の収率を向上させることができた。更に温度 300°C から 270°C に下げることにより、**1,6**-ヘキサンジオール(**4**)の選択性を改善することができた。
2. グリコール酸の添加量と **1,6**-ヘキサンジオール(**4**)の収率には相関が見られ、 270°C においては 8 当量が最適な添加量であることが分かった。
3. 本反応には α -ヒドロキシカルボン酸もしくは α -ヒドロキシカルボン酸エステルの添加が効果的であり、その酸性度が重要であると考えられる。
4. ポリアミド **66** の解重合反応は、まずアジピン酸ジメチル(**1**)と *N,N,N',N'*-テトラメチルヘキサメチレンジアミン(**2**)に分解され、ついで *N,N,N',N'*-テトラメチルヘキサメチレンジアミン(**2**)が **1,6**-ヘキサンジオール(**4**)や **5**-ヘキセノール(**3**)に変換されると考えられる。

第三章 超臨界メタノールを用いたポリアミド 12 の解重合反応

第一節 はじめに

第二章においてアミノ基のヒドロキシル化を伴う解重合はポリアミド 66 に適応可能であることが明らかとなったため、ポリアミド 12 への適応を試みた。ポリアミド 66 の反応機構はポリアミド 66 がジカルボン酸ユニットとジアミンユニットに分解され、ついでジアミンユニットが 1,6-ヘキサジオールや 5-ヘキセノールに変換されると考えられる(scheme3-1)。この反応を基に考えると、ポリアミド 12 の解重合反応による生成物はヒドロキシドデカン酸メチルであると考えられる。ヒドロキシドデカン酸誘導体はポリエステル原料のひとつであり、需要が更に増加していくと考えられる。従ってポリアミド 12 をヒドロキシドデカン酸メチルに変換する検討を行った。

また、ポリアミド 66 のジアミンユニットは反応点を二つ有するため、反応経路が複雑になっている。そこで反応点がひとつであり環状の中間体が生成しないポリアミド 12 を用いて、反応機構の解明と速度論的解析を行った。



Scheme3-1 予想されるポリアミド 12 の解重合反応

第二節 ポリアミド 12 を用いた解重合反応におけるカルボン酸の影響

はじめにカルボン酸がポリアミド 12 の解重合に与える影響を確認するために、種々のカルボン酸を用いてポリアミド 12 を用いた反応を行った。実験は 0.3g のポリアミド 12 と 3g のメタノールをステンレス配管(SUS316、φ 3/8 インチ)の両端を Swagelok cap で封じた、内容積 10ml の簡易圧力容器に入れ、空間部を窒素置換したものを 330°C に加熱された電気炉に投入し、6 時間後に取り出して急冷し、内部標準法を用いてガスクロマトグラフィーにより各生成物を定量した。その結果を Table3-1 に示す。

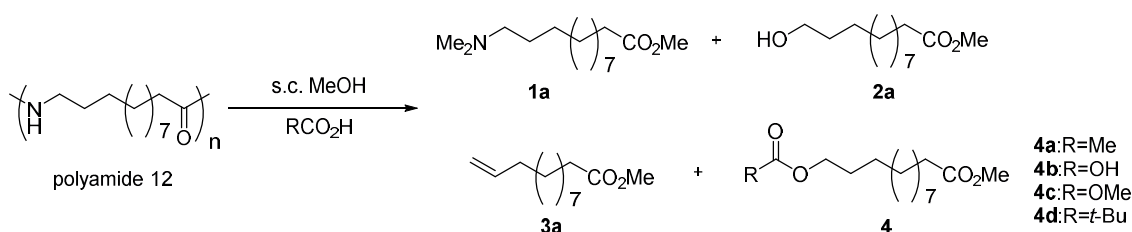
330°C の超臨界メタノール中においてカルボン酸を添加せずともポリアミド 12 の分解反応は進行し、その生成物は 12-ジメチルアミノドデカン酸メチル(1a)、12-ヒドロキシドデカン酸メチル(2a)、11-ドデセン酸メチル(3a)であった。目的生成物である 12-ジメチルアミノドデカン酸メチル(1a)の収率は 3 時間で 13% であったが、6 時間では 41% まで達した。しかしながら、反応中間体である 12-

ジメチルアミノドデカン酸メチル(1a)は消失しなかった。また 12-ヒドロキシドデカン酸メチル(2a)と 11-ドデセン酸メチル(3a)の比率は約 2 であった。

カルボン酸として 4 当量の酢酸を添加したところ反応速度が向上し、3 時間でアルコール(2a)の収率は 42%に達し、6 時間では 56%まで向上した。しかしながらアルコール(2a)/アルケン(3a)の比率はおおよそ 2 であり、選択性は変化しなかった。グリコール酸を 2 当量加えて反応を行ったところ反応速度は大きく向上し、6 時間におけるアルコール(2a)の収率は 71%であり、反応中間体と考えられるジメチルアミン(1a)は検出されなかった。このときのアルコール(2a)/アルケン(3a)の比率は 4.5 であり、選択性も劇的に改善された。反応温度を 300°Cに低下させグリコール酸 2 当量存在下で実験を行ったところ、アルコール(2a)の収率及びアルコール(2a)/アルケン(3a)の比率はさらに向上し、その収率は 81%、比率は約 9 であった。反応温度 270°Cにおいても反応は進行し、アルコール(2a)/アルケン(3a)の比率がわずかながら向上した。メトキシ酢酸を 2 当量用いても同様にアルコール(2a)を 71%の収率で得ることができたが、反応中間体であるジメチルアミン(3a)は消失せず、収率 9%で得られた。

ピバル酸も同様に触媒として機能するものの、選択性は大きく変化した。反応時間 6 時間においてアルコール(2a)は 42%の収率で得られたが、アルケン(3a)も 41%の収率であった。従ってアルコール(2a)/アルケン(3a)の比率は 1 であり、カルボン酸を添加しないときよりも大きく低下した。また反応初期においてはこれまでになかったピバル酸ドデカン酸メチル(4d)が約 30%生成していた。このエステル(4d)は反応の進行と共に減少しているため、エステル(4d)はアルコール(2a)及びアルケン(3a)の反応中間体と考えられる。これらの結果からグリコール酸及びメトキシ酢酸が最も高いアルコール選択性を与えることが分かった。

Table3-1 種々の条件におけるポリアミド 12 の解重合反応

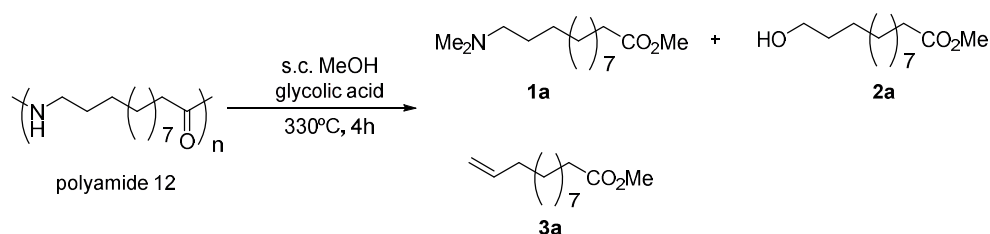


Entry	時間 (h)	カルボン酸 (eq)	温度 (°C)	1a (%)	2a (%)	3a (%)	4 (%)
1	3	-	330	17	13	6	-
2	6	-	330	11	41	21	-
3	3	酢酸 (4)	330	8	42	21	4a; 0
4	6	酢酸 (4)	330	3	56	24	4a; 0
5	6	グリコール酸 (2)	330	0	71	15	4b; 0
6	6	グリコール酸 (2)	300	2	81	9	4b; 0
7	6	グリコール酸 (2)	270	0	85	9	4b; 0
8	6	メキシ酢酸 (2)	330	9	71	15	4c; 0
9	1	ピバル酸 (8)	330	18	13	15	4d; 29
10	2	ピバル酸 (8)	330	4	27	30	4d; 33
11	6	ピバル酸 (8)	330	1	42	41	4d; 11

次にアルコール選択性の高かったグリコール酸の添加量を変えて 330°C、4 時間反応させ、グリコール酸の添加量がアルコール(2a)の収率及び選択性に与える影響を確認した(Table3-2)。グリコール酸を用いないときのアルコール(2a)の収率は 25%であったが、0.25 当量のグリコール酸を添加することにより 38%まで向上した。0.75 当量に添加量を増やすことにより、アルコール(2a)の収率は 57%まで改善され、2 当量添加時には 77%まで達した。さらに添加量 4 当量及び 8 当量まで増やしたが、アルコール(2a)の収率は 2 当量添加時とほぼ同じであった。

一方、アルコール(2a)/アルケン(3a)の比はグリコール酸添加なしのときは 2.5 であったが 0.75 当量添加したところ 4.0 まで改善された。更にグリコール酸の添加量を 2 当量、4 当量、8 当量と増やしたところ、アルコール(2a)/アルケン(3a)はそれぞれ 6.4、6.8、10.6 と向上し、グリコール酸の添加量が増えるにつれアルコールの選択性が增大する傾向が確認された(Fig.3-1)

Table3-2 各グリコール酸添加量におけるポリアミド 12 の分解反応



グリコール酸 (eq)	1a (%)	2a (%)	3a (%)
0	17	25	10
0.25	9	38	17
0.75	4	52	13
2	0	77	12
4	0	82	12
8	0	74	7

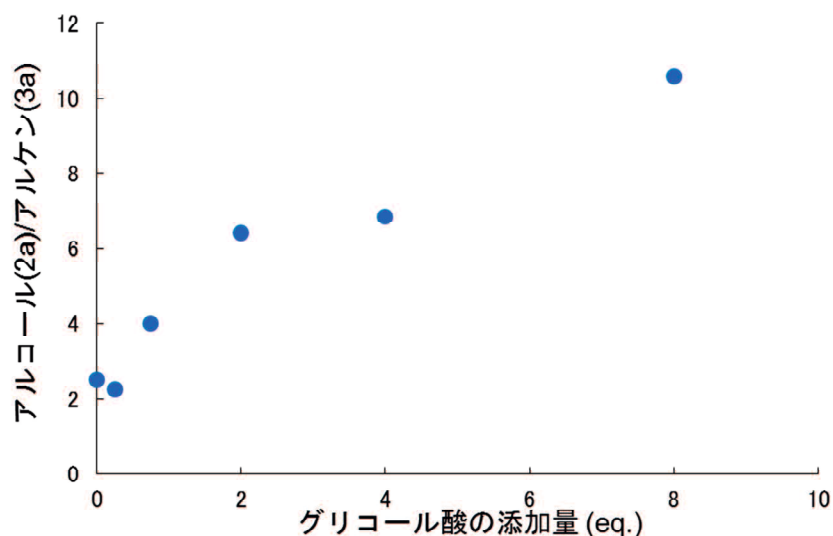
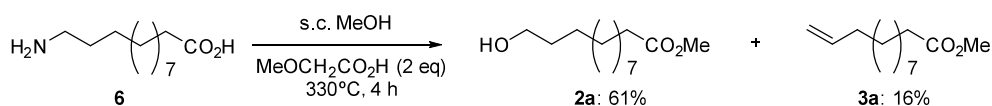


Fig.3-1 グリコール酸の添加量とアルコール(2a)/アルケン(3a)の関係

第三節 ポリアミド 12 のモノマーを用いた反応

第二節でピバル酸を用いたポリアミド 12 の解重合反応においてエステル(4d)が生成していたことから、本反応はポリアミド 12 がモノマーである 12-アミノドデカン酸(6)に分解され、次いでカルボン酸とのエステル体を経由して進行するものと考えられる。そこで基質に 12-アミノドデカン酸(6)及びエステル体を用いて反応を行い、どのような生成物が得られるかを調査した。

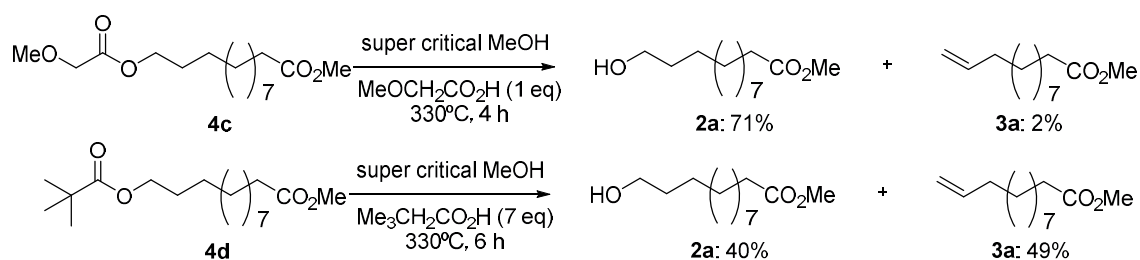
アミノドデカン酸を(6)を、超臨界メタノール中でメトキシ酢酸を用い処理したところ、ポリアミド 12 と同様にヒドロキシカプロン酸メチル(2a)及び 11-ドデセン酸メチル(3a)がそれぞれ 61%と 16%の収率で得られた。またジメチルアミノカプロン酸メチル(1a)は検出されなかった。このときのアルコール(2a)とアルケン(3a)の比率は 3.8 であり、ポリアミド 12 をメトキシ酢酸で処理したときと同様の比率であった。



Scheme3-2 超臨界メタノールを用いたアミノドデカン酸(6)の反応

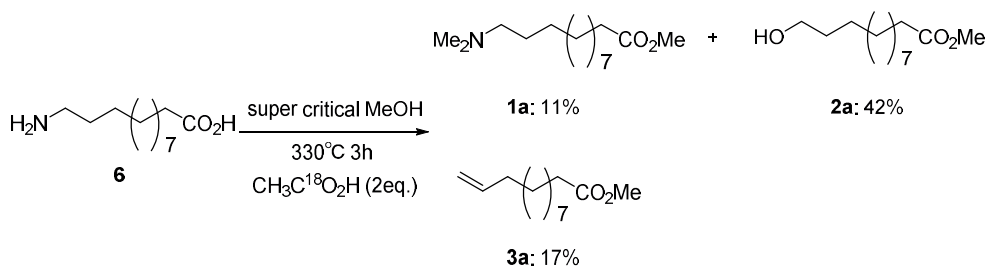
つぎにエステル体を経由して反応が進行しているかを確認するために、メトキシ酢酸のエステル体(4c)及びピバル酸のエステル体(4d)をそれぞれポリアミド 12 と同様の条件で処理し、その各種生成物とアルコール/アルケン比を調査し

た(Scheme3-3)。メトキシ酢酸のエステル体(4c)を 1 当量のメトキシ酢酸と共に 330°Cで超臨界メタノールにより処理したところ、アルコール(2a)が 79%で得られた。またアルケン(3a)も 3%とわずかではあるが検出された。一方、ピバル酸のエステル体(4d)を 7 当量のピバル酸と共に処理したところ、アルコール(2a)とアルケン(3a)がそれぞれ 40%、49%の収率で得られ、主生成物はアルケン(3a)であった。このときのアルコール(2a)とアルケン(3a)との比率は約 1 であり、ポリアミド 12 をピバル酸により処理したときと同様であった。これらの結果から、アルコール(1a)は中間体であるエステル体(4c)、(4d)のエステル交換により生成していることが示唆された。さらにエステル(4d)は、その立体障害のためにエステル交換によるアルコール(1a)の生成が阻害され、脱離反応によるアルケン(3a)の生成が有利になっていると考えられた。



Scheme3-3 超臨界メタノールを用いたエステル体(4)の反応

これらの結果からアルコール(2a)はエステル(4)を経由して生成すると考えられた。そこで、アルコール(2a)が有する末端水酸基の酸素がカルボン酸由来であるかを調べるために、¹⁸O でラベル化された酢酸を用いてアミノドデカン酸(6)の分解反応を行った。各生成物における ¹⁸O の導入量はガスクロマトグラフィー質量分析(化学イオン化法)により、¹⁶O 酢酸を用いた反応結果との比較により算出した。アミノドデカン酸(6)を酢酸 2 当量添加条件下、330°Cにおいて 3 時間反応させたところ、生成物はジメチルアミノドデカン酸メチル(1a)、ヒドロキシドデカン酸メチル(2a)、ドデセン酸メチル(3a)であった(Scheme3-4)。



Scheme3-4 ¹⁸O 酢酸を用いたアミノドデカン酸(6)の反応生成物

ジメチルアミノドデカン酸メチル(**1a**)のフラグメントパターンを Fig.3-2、ピーク強度比を Table3-3 に示す。

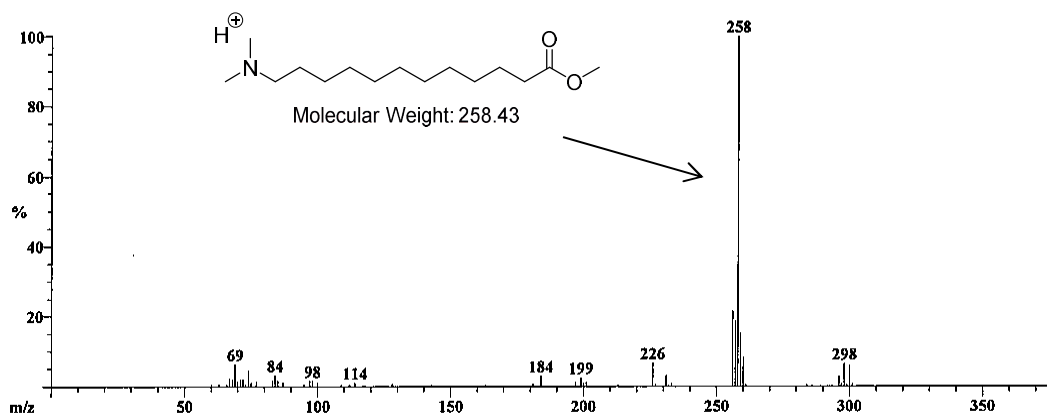


Fig.3-2 ジメチルアミノドデカン酸メチル(**1a**)のフラグメントパターン

Table3-3 ジメチルアミノドデカン酸メチル(**1a**)のピーク強度比

mass No.	ピーク強度比		¹⁸ O存在率
	¹⁸ O酢酸	¹⁶ O酢酸	
258	100	100	-
260	6.9	2.3	4
262	-	-	-

親ピークである 258 の強度を 100 とすると、M+2 である 260 のピーク強度比は ¹⁸O 酢酸を用いたときは 6.9、¹⁶O 酢酸を用いたときは 2.3 であった。M+4 されたピークである 262 は検出されなかった。¹⁶O を用いたときの強度比をバックグラウンドととして計算すると、ジメチルアミノドデカン酸メチル(**1a**)における ¹⁸O の存在率は $(6.9/(100+6.9) \cdot 2.3/(100+2.3)) \times 100 = 4\%$ であった。この ¹⁸O はカルボン酸エステルユニットに導入されていると考えられるが、非常に小さい値であった。

次にヒドロキシドデカン酸メチル(2a)のフラグメントパターンを Fig.3-3、ピーク強度比を Table3-4 に示す。

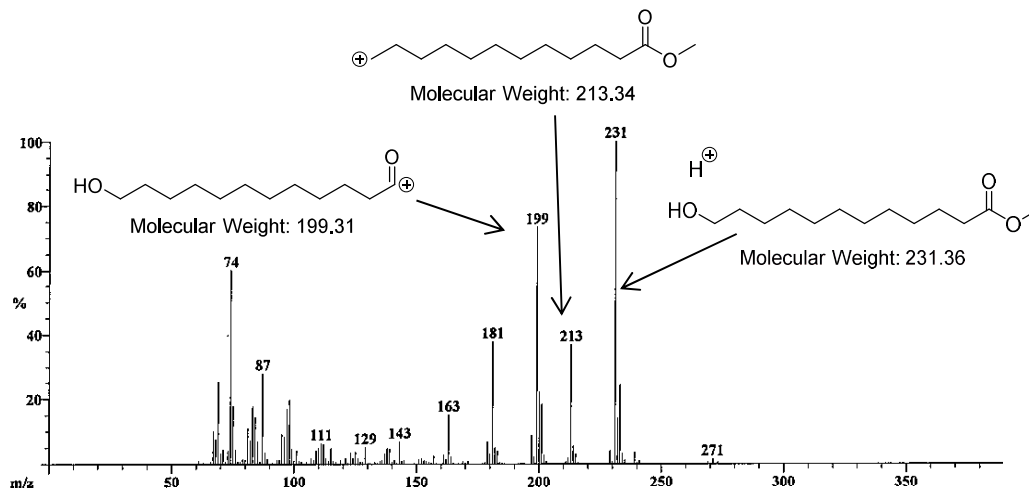


Fig.3-3 ヒドロキシドデカン酸メチル(2a)のフラグメントパターン

Table3-4 ヒドロキシドデカン酸メチル(2a)のピーク強度比

mass No.	ピーク強度比		
	^{18}O 酢酸	^{16}O 酢酸	^{18}O 存在率
199	82.3	76.4	-
201	19.2	2.1	16
203	-	-	-
213	36.6	36.2	-
215	2.7	-	7
217	-	-	-
231	100	100	-
233	26	2.6	18
235	1.2	-	-
237	-	-	-

親ピークである 231 のピーク強度を 100 とすると、M+2 された 233 のピーク強度比は ^{18}O 酢酸を用いたときは 26、 ^{16}O 酢酸を用いたときは 2.6 であった。この結果から親ピークにおける ^{18}O の存在率は $(26/(26+100)-2.6/(2.6+100)) \times 100=18\%$ であると考えられる。また M+4 されたピークである 235 は ^{18}O 酢酸を用いたときはわずかに検出されたが、 ^{16}O 酢酸を用いたときは検出されなかった。一方、水酸基が脱離した化合物のピークは 213 であると考えられる。M+2 されたピークである 215 との強度比から、水酸基が脱離した化合物の ^{18}O の存在率は 7% と算出された。また、脱メトキシ体と考えられる 199 のピークと M+2 されたピークである 201 の強度比から、脱メトキシ体の ^{18}O の存在率は 16% であった。これらの結果から ^{18}O 酢酸を用いたときのヒドロキシドデカン酸メチル

(2a)の ^{18}O の存在率は 18%であり、末端水酸基には ^{18}O が 11%導入されていると考えられる。

次にドデセン酸メチル(3a)のフラグメントパターンを Fig.3-4、ピーク強度比を Table3-5 に示す。

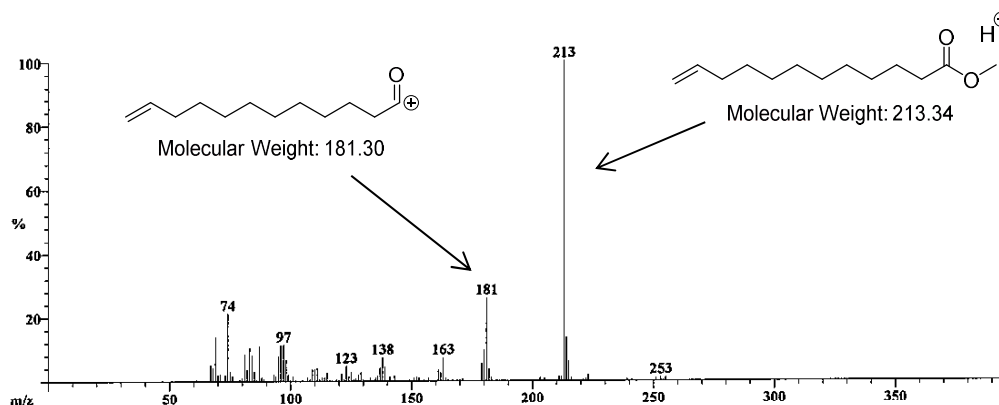


Fig.3-4 ドデセン酸メチル(3a)のフラグメントパターン

Table3-5 ドデセン酸メチル(3a)のピーク強度比

mass No.	ピーク強度比		^{18}O 存在率
	^{18}O	^{16}O	
181	26.9	21.5	-
183	-	-	0
213	100	100	-
215	6.4	1.9	4
217	-	-	-

親ピークである 213 のピーク強度を 100 とすると、M+2 された 215 のピーク強度比は ^{18}O 酢酸を用いたときは 6.4、 ^{16}O 酢酸を用いたときは 1.9 であった。この結果から親ピークにおける ^{18}O の存在率は $(6.4/(6.4+100) \cdot 1.9/(1.9+100)) \times 100 = 4\%$ であると考えられる。また M+4 されたピークである 217 は検出されなかった。また、脱メトキシ体と考えられる 181 では M+2 されたピークは検出されなかった。これらの結果から ^{18}O 酢酸を用いたときのドデセン酸メチル(3a)における ^{18}O の存在率は 4%であった。

これらの結果からジメチルアミノドデカン酸メチル(1a)及びドデセン酸メチル(3a)の ^{18}O 存在率は 4%であることが分かった。一方、ヒドロキシドデカン酸メチル(2a)における ^{18}O 存在率は 18%であり、末端水酸基には 11%導入されていると考えられる(Fig.3-5)。従ってヒドロキシドデカン酸メチル(2a)の末端水酸基は、カルボン酸である酢酸に由来するものと考えられる。

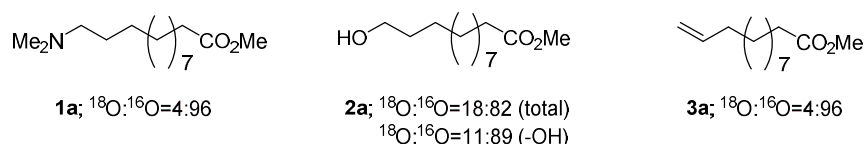
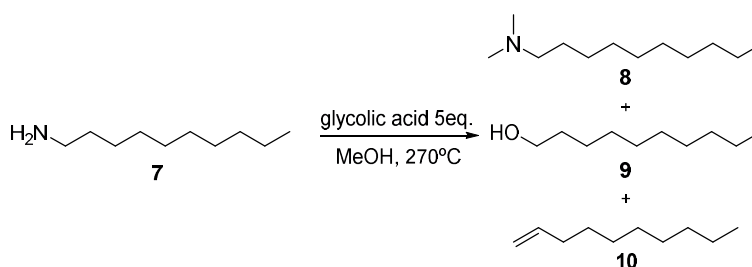


Fig.3-5 各生成物における ^{18}O 存在率

第四節 モデル化合物を用いた反応

これまでの結果から、反応系内には N-メチル化やメチルエステル化より発生した水が存在していると考えられる。この水によりヒドロキシル化反応が進行しているかを確認するためにカルボン酸に変えて水を添加し反応させた。反応を単純なものにするために基質にはドデシルアミン(7)を用いて実験を行った。初めにドデシルアミンでも反応が進行することを確認するために、グリコール酸 5 当量を用いて 270°C で反応させた(Table3-6)。原料としてドデシルアミンを用いても、アミノ基のヒドロキシル化反応は進行し、4 時間において目的生成物であるドデカノール(9)を 81%の収率で得ることができた。また反応中間体と考えられるジメチルドデシルアミン(8)は 1 時間においては 15%検出されたが、反応の進行と共に減少した。副生成物であるドデセン(10)は 5%の収率であった。

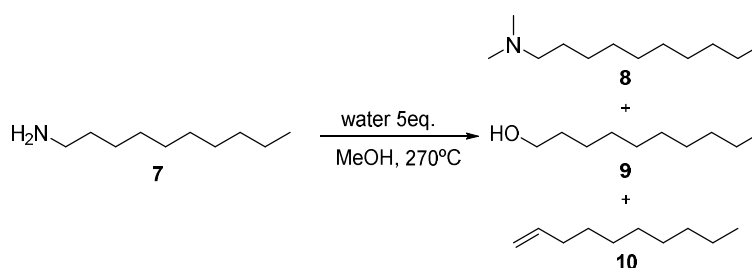
Table3-6 ドデシルアミン(7)を用いた反応の経時変化



時間 (min)	8 (%)	9 (%)	10 (%)
60	15	29	2
120	8	62	4
180	4	77	4
240	2	81	5
300	1	82	5
360	1	87	5

グリコール酸に変えて水を5当量添加し、同様の条件で反応を行ったところ、N-メチル化反応が進行しジメチルドデシルアミン(8)が4時間において57%の収率で得られた(Table3-7)。系内で4級アンモニウムが発生していれば、脱離反応によるドデセン(10)や水の求核置換反応によるドデカノール(9)の生成が考えられるが、ほとんど検出されなかった。従ってアミノ基のヒドロキシル化反応にはカルボン酸の存在が重要であり、水は関与していないことが明らかとなった。

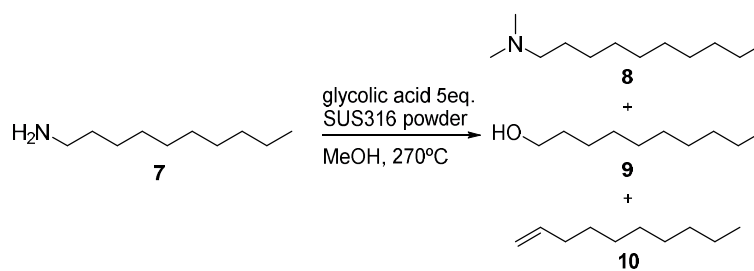
Table3-7 水5当量を用いたドデシルアミン(7)の反応



時間 (min)	8 (%)	9 (%)	10 (%)
60	9	0	0
120	13	0	0
180	47	1	0
240	57	1	0
300	35	1	0
360	34	1	0

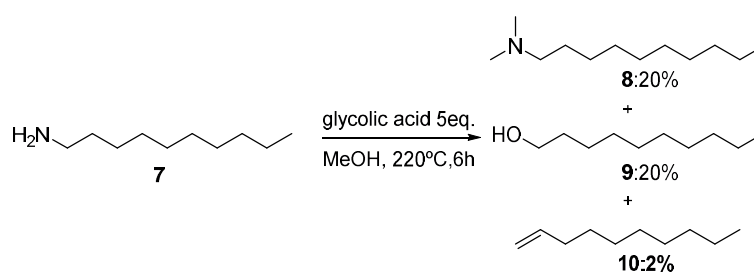
これまでのポリアミドの解重合反応はステンレス製の反応器を用いて、270°C以上の高温で行っている。そのため系内に金属成分が溶出し、反応に影響を与えている可能性があるため、ステンレスの粉末を系内に添加し実験を行い、結果を比較した(Table3-8)。系内にステンレス粉が存在していても同様に反応は進行し、4時間においてはドデカノール(9)が79%生成していた。1時間、2時間においてもドデカノール(9)の生成は促進されず、ステンレス粉の添加効果は確認されなかった。またジメチルドデシルアミン(8)やドデセン(10)の生成においてもステンレス粉の影響は確認されなかった。これらのことから反応容器からの溶出金属がヒドロキシル化反応に与える影響はないと考えられる。

Table3-8 ステンレス粉を添加したドデシルアミンの反応の経時変化



時間 (min)	8 (%)	9 (%)	10 (%)
60	15	32	1
120	9	60	3
180	5	68	2
240	3	79	5
300	2	82	5
360	1	85	5

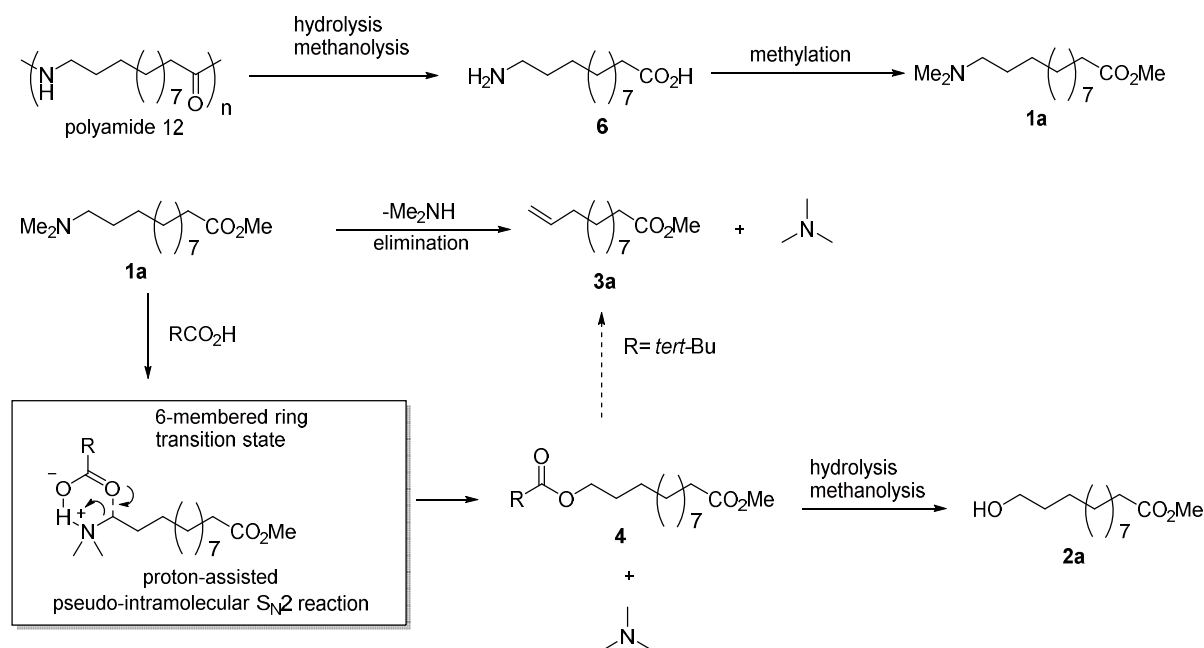
ポリアミドの解重合反応はメタノールの臨界点を越えた条件で行っているため、超臨界メタノールの特異的な性質がアミノ基のヒドロキシル化反応に寄与していることが考えられた。そこで臨界点以下の温度である 220°C で反応を行うことにより超臨界状態の必要性を確認した(Scheme3-5)。グリコール酸を 5 当量用いて 6 時間反応させたところ、ドデカノール(9)は 20%の収率で得ることができた。またドデシルアミン(8)は 20%、ドデセン(10)は 2%生成していた。220°C において、いずれの化合物も生成していることが確認されたため、本反応には超臨界状態である必要はないことが分かった。



Scheme3-5 220°Cにおけるドデシルアミンの反応

第五節 反応機構の考察

これらの結果に基づくとポリアミドの分解反応は Scheme3-6 に示すような反応機構であると考えられる。



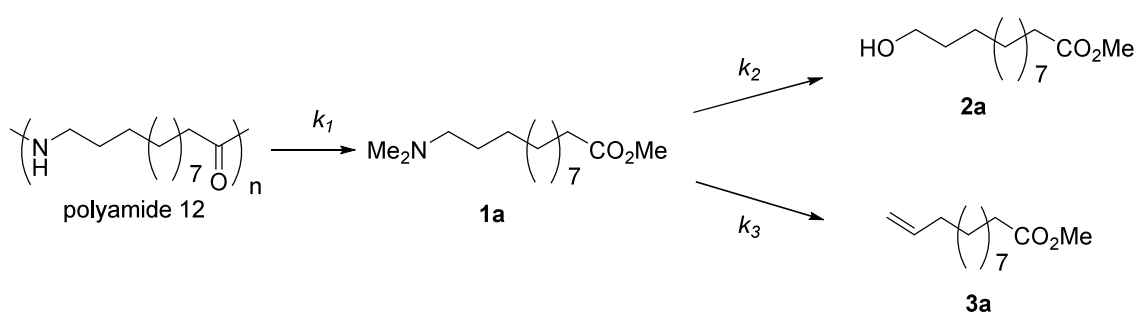
Scheme3-6 想定される反応機構

ポリアミド **12** はメタノールの加溶媒分解によってモノマーである 12-アミノドデカン酸(**6**)に分解される。次いで 12-アミノドデカン酸(**6**)は超臨界メタノールによってメチルエステル化及び N-メチル化を受け、12-ジメチルアミノドデカン酸メチル(**1a**)に変換される。12-ジメチルアミノドデカン酸メチル(**1a**)は、ジメチルアミノ基の脱離反応によりアルケンである 11-ドデセン酸メチル(**3a**)が生成する経路と、カルボン酸と 6 員環遷移状態を経てカルボン酸エステル(**4**)が生成する経路の 2 通りに別れる。いずれの経路においても脱離したジメチルアミンはメタノールによるメチル化を受け、トリメチルアミンに変換される。中間体として生成したカルボン酸エステル(**4**)は、加溶媒分解により 12-ヒドロキシドデカン酸メチル(**2a**)に変換される。12-ヒドロキシドデカン酸メチル(**2a**)の選択性はグリコールのようなカルボン酸を添加することにより向上するが、ピバル酸のような立体的に嵩高いカルボン酸を用いると低下し、アルケン選択的になる。これは反応中間体であるカルボン酸エステル(**4**)の加溶媒分解が立体障害により阻害され、脱離反応が優先的に進行するためではないかと考えられる。こ

のによりカルボン酸の種類によってアルコールとアルケンを作り分けられる可能性が示唆された。

第六節 解重合反応の反応速度解析

第5節での反応機構の解析から、ポリアミド12の解重合反応は、まずジメチルアミノドデカン酸メチル(1a)に分解され、ついでヒドロキシドデカン酸メチル(2a)及び11-ドデセン酸メチル(3a)が生成すると考えられる(Scheme3-7)。この想定反応経路にしたがって速度式を(Fig3-6)をたて、反応の速度論的解析を行った。



Scheme3-7 速度解析に用いた想定反応経路

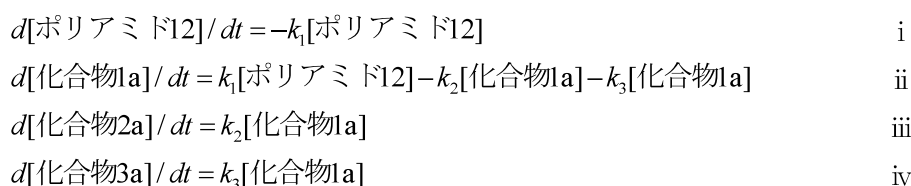


Fig.3-6 想定反応経路の速度方程式

実験はグリコール酸の影響を調べるため、グリコール酸の添加量を0.25、0.5、0.75、1.0当量と変え、330℃、340℃、350℃、360℃でそれぞれ実験を行った。また反応は開始から4時間までは20分毎、その後は1時間ごとにサンプリングを行い、計6時間まで行った。各実験を3回行うことにより再現性を確認し、反応速度の解析には平均値を用いた。

解析においてメタノールは系内に十分存在し、反応前後で大きく変化しないことから、各反応はメタノール濃度に大きく依存しないと考えられ、速度定数k1、k2及びk3は1次の不可逆反応として扱った。解析の最適化はCherwell Scientific Publishing社(英国、オックスフォード)の解析ソフト“ModelMaker”を利用し、「滑降シンプレックス法」により行った。算出された各条件の反応速度定数k1、k2、k3をTable3-9に示す。

Table3-9 各条件での反応速度定数

グリコール酸 (eq)	温度(°C)	誘導期 (min)	反応速度定数(10^{-3} min^{-1})			Coefficient
			k_1	k_2	k_3	
0	330	19	2.931	8.833	3.397	0.912
0.25	330	18	5.405	12.19	5.365	0.975
0.5	330	19	3.776	28.83	10.82	0.963
0.75	330	19	5.843	47.3	15.49	0.949
1	330	19	5.52	52.42	12.19	0.937
0	340	12	2.646	10.59	4.71	0.977
0.25	340	12	5.281	14.62	6.514	0.964
0.5	340	13	5.802	19.15	6.545	0.953
0.75	340	11	4.845	18.23	15.49	0.936
1	340	12	6.228	23.03	6.613	0.974
0	350	9	4.585	11.44	4.585	0.971
0.25	350	9	4.846	13.21	5.996	0.965
0.5	350	9	4.801	14.38	6.233	0.985
0.75	350	8	6.235	21.59	15.49	0.975
1	350	9	7.95	28.69	6.659	0.985
0	360	5	10.13	22.13	5.679	0.924
0.25	360	5	6.736	18.47	7.627	0.9727
0.5	360	5	7.536	21.51	9.078	0.984
0.75	360	5	6.929	26.19	11.62	0.92
1	360	5	12.4	39.8	9.473	0.957

330°Cでの各速度定数とグリコール酸の濃度をプロットすることにより、グリコール酸が反応に与える影響を検討した(Fig3-7.)。その結果、ポリアミド 12 の分解反応速度である k_1 はグリコール酸濃度の影響をほとんど受けず、ほぼ一定の値であることが分かった。

一方、反応速度定数 k_2 及び k_3 はグリコール酸の濃度に比例して増大しており、グリコール酸が反応に関与していることが示唆された。その影響はアルコール生成の速度定数である k_1 において顕著に見られ、グリコール酸の添加によりアルコールの選択性が向上することが裏付けられた。

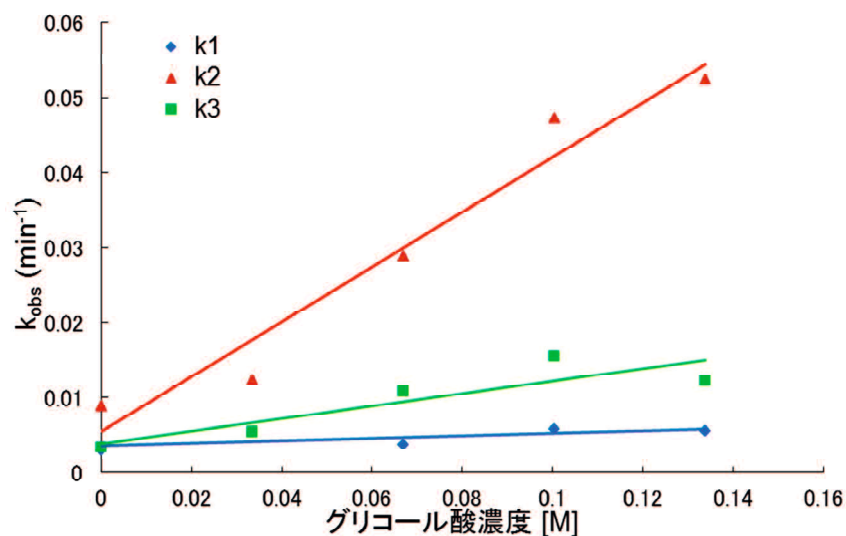


Fig.3-7 330°Cにおける各反応速度定数とグリコール酸濃度の関係

さらにグリコール酸 0.75 当量添加における反応速度定数を用いて、340°Cから 360°Cでアレニウスプロットを行い、活性化エネルギーを求めた(Fig.3-8)。算出された活性化エネルギーはそれぞれ k_1 :56kJ/mol、 k_2 :57kJ/mol、 k_3 :113kJ/mol であり、アルコール生成の活性化エネルギーはアルケン生成のものより小さいことがわかり、ポリアミドの分解における活性化エネルギーとは同程度であった。

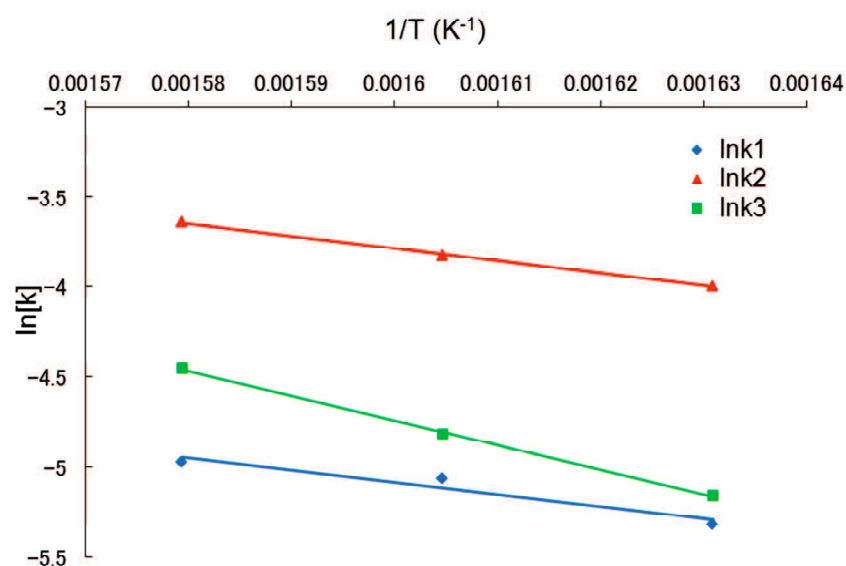


Fig.3-8 グリコール酸 0.75 当量におけるアレニウスプロット

第七節 まとめ

超臨界メタノールを用いたポリアミド 12 の解重合およびモノマーの分解を行った結果、以下の知見を得た。

1. グリコール酸のようなカルボン酸を添加することによりポリアミド 12 の解重合は促進され、特にグリコール酸及びメトキシ酢酸が高いアルコール選択性を与えた。ピバル酸を用いると、反応生成物にピバル酸エステルが検出され、アルケンの生成が促進された。グリコール酸の添加量はアルコールの収率及び選択性に影響を与えた。

2. 12-アミノドデカン酸を反応させたところポリアミド 12 と同様に反応し、生成物の選択性も同じであった。カルボン酸とのエステルであるメトキシ酢酸ドデカン酸メチルを用いて反応を行うと、アルコールが選択的に得られ、ピバル酸ドデカン酸メチルを用いるとアルケンの選択性が増大した。このことからアルコール及びアルケンはエステルを経由して生成しており、そのエステルの立体障害が選択性に影響を与えていると考えられる。

3. ^{18}O 酢酸を用いてポリアミド 12 の解重合反応を行った結果、生成物の MS 分析から ^{18}O が導入されたピークが確認され、そのフラグメントパターンがから末端水酸基にのみ導入されていることが分かった。このことから生成するアルコールの水酸基はカルボン酸に由来するものであると考えられる。

4. モデル化合物であるドデシルアミン(7)を用いた反応の結果からヒドロキシル化反応にはカルボン酸の存在が不可欠であり、系中で発生する水だけでは反応が進行しないことが分かった。また本反応は超臨界状態でなくとも進行することが明らかとなった。

5. ポリアミド 12 の反応は、まずモノマーである 12-アミノドデカン酸に分解され、ついでカルボン酸の求核置換反応によりエステルを経由して、11-ドデセン酸メチル(3a)と 12-ヒドロキシドデカン酸メチル(2a)が生成すると考えられる。

6. 反応速度解析の結果からグリコール酸の添加はアルコール生成の速度定数を増大させ、アルコールの選択性が向上することが分かった。またカルボン酸はポリアミド 12 の分解反応やアルケンの生成にはあまり寄与していないと考えられる。

第四章 リジンの 2-アミノカプロラクタムへの変換

第一節 はじめに

食品廃材のひとつである廃糖蜜は、アミノ酸の原料として用いられている。アミノ酸の中でもリジンは家畜飼料への添加物として利用されており、大量かつ安価に生産されている。2010 年度におけるリジンの市場規模は 148 万トンにものぼり、価格は 2US ドル/kg であった³³⁾。リジンのようなカーボンニュートラルな化合物の有効利用は化石資源の使用抑制に貢献し、持続可能な社会の構築に重要であると考えられる。

リジンから合成される 2-アミノカプロラクタムは生理活性を有する化合物の合成中間体として有用な化合物である(Fig4-1)。例えばベンガミドやカプロラクチンなどの天然物類縁体は 2-アミノカプロラクタム骨格を有しており、その生理活性が報告されている³⁵⁾⁻³⁶⁾。例えば Parker らは 2-アミノカプロラクタム誘導体が γ -セクレターゼ阻害活性を示すことを報告しており、アルツハイマーの治療薬としての利用が期待されている³⁷⁾。

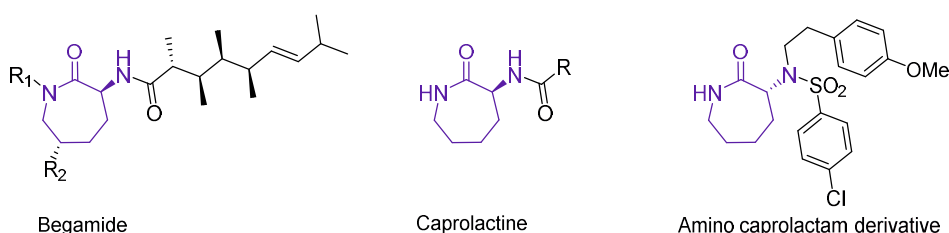


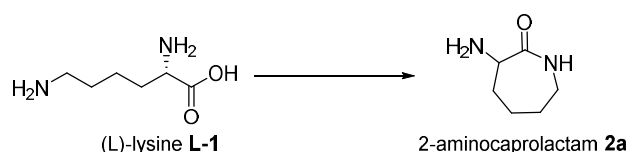
Fig.4-1 2-アミノカプロラクタム骨格を有する化合物

これらの性質により、2-アミノカプロラクタムの効率的な合成が研究されている。近年、後藤らはリジンから一段階での 2-アミノカプロラクタムの合成を報告しているが、超臨界水中という過酷な条件では分解反応が進行するため、収率の低下をまねいている³⁸⁾。また反応速度パラメータについては報告されているが、詳細な反応機構は明らかにされていない。

当研究室では超臨界イソプロパノールを用いることによりポリアミド 6 を原料モノマーであるカプロラクタムに変換できることを報告している。超臨界アルコール中では解重合反応により生成したアミノカプロン酸の脱水閉環反応が進行していると考えられる。従って、リジンから効率的に 2-アミノカプロラクタムを生産する方法として、高温高压のアルコール溶媒を用いる方法を検討した。

第二節 リジンの2-アミノカプロラクタムへの変換

まず初めにリジンを原料に用いて様々な条件で実験を行った。実験は0.1gのリジンと2.5gの溶媒をステンレス配管(SUS316、φ 3/8 インチ)の両端をSwagelok capで封じた、内容積10mlの簡易圧力容器に入れ、空間部を窒素置換したものを予熱された電気炉に投入し、所定の時間経過後に取り出して急冷し、内部標準法を用いて高速液体クロマトグラフィーにより2-アミノカプロラクタムを定量した。

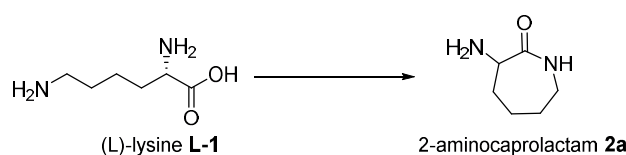


Scheme4-1 リジンの2-アミノカプロラクタムへの変換

リジンを250℃の亜臨界水中で30分反応させたところ、2-アミノカプロラクタムが10%の収率で得られた。この反応は脱水反応であるため、系中の水を減少させることにより2-アミノカプロラクタムの収率が改善すると考えられた。そこでメタノールを溶媒に用いたところ、収率が55%まで改善された。このときのメタノールの含水率は約0.2%であった。更に驚くべきことに、メタノールと水を約4:1で混合し溶媒を用いることにより反応が促進され、収率が72%まで向上した。アルコールとしてエタノールや1-プロパノール、イソプロパノールを用いても反応は進行したがやや収率が低下し、60%程度であった。一方、トルエンやトルエン・水混合溶媒は効果的ではなく、低収率でしか2-アミノカプロラクタムを得ることができなかった。これらの結果から、メタノール・水が反応溶媒として最適であることがわかった。

メタノール・水溶媒を用いて温度を220℃に変更して反応させたところ、40分で2-アミノカプロラクタムが72%の収率で得られた。180℃では反応速度が遅くなり、反応が完結するのに3時間を要し、収率は73%であった。温度を130℃まで低下させるとほとんど反応は進行せず、6時間においても13%の収率であった。従って反応温度は250が最適であることがわかった。

Table4-1 各条件における 2-アミノカプロラクタムの収率



Entry	溶媒	時間 (min)	温度 (°C)	収率 (%)
1	water	30	250	10
2	MeOH	30	250	55
3	MeOH-water ^(a)	30	250	72
4	EtOH-water ^(a)	30	250	66
5	PrOH-water ^(a)	30	250	56
6	iPrOH-water ^(a)	30	250	60
7	toluene-water ^(a)	30	250	24
8	toluene	30	250	5
9	MeOH-water ^(a)	40	220	72
10	MeOH-water ^(a)	180	180	73
11	MeOH-water ^(a)	360	130	13

(a)有機溶媒/H₂O=1.9/0.6 (w/w)

メタノール-水混合溶媒では水やメタノールのみより良い収率であったため、それぞれの溶媒の pH を算出した。pH の算出には OLI systems 社のソフトウェアである OLI Studio を用いた。その結果を Fig.4-2 に示す。いずれの温度においてもメタノール溶媒の pH は 5 以下であり、メタノール水混合溶媒及び水のみ pH より低い値であった。一方、メタノール-水混合溶媒の pH は水よりわずかに低いものの、メタノールのみよりは高い値であることが示唆された。これらのことからメタノールのみでは pH が低すぎるため、メタノール-水混合溶媒が良い収率を与えるものと考えられる。

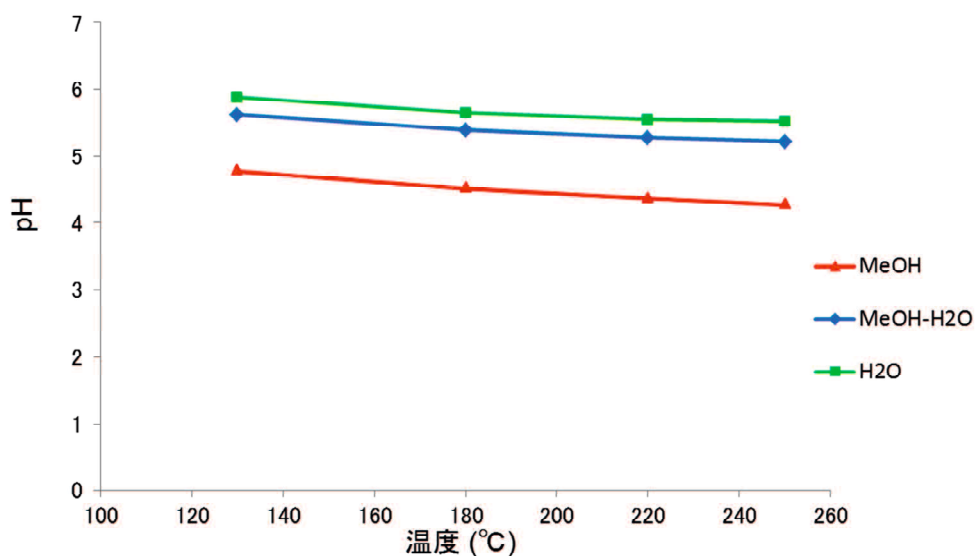


Fig.4-2 各溶媒の pH

リジンの脱水閉環反応の速度解析を行うためにメタノール/水混合溶媒を用いて様々な温度で実験を行った(Fig.4-3)。220°C以上の温度では、10分から15分の導入期を経て速やかに2-アミノカプロラクタムが生成し、30分以降では70%以上の収率であった。L-リジンは導入期においても消費され、40分で完全に消失した。180°Cに温度を低下させると、反応速度が低下し極大収率73%を得るためには30分必要であった。130°Cではほとんど反応は進行せず、120分においても原料であるリジンは消費されなかった。

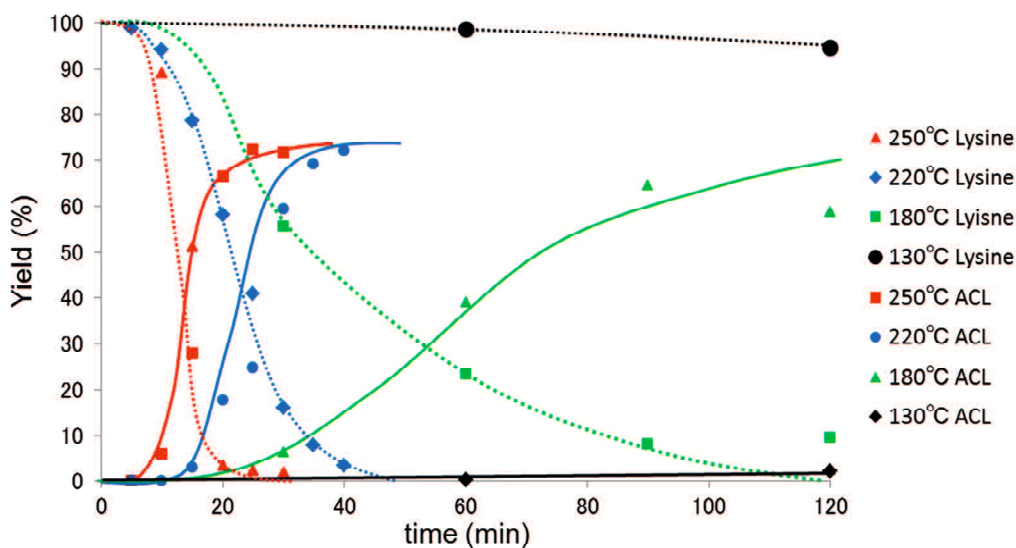
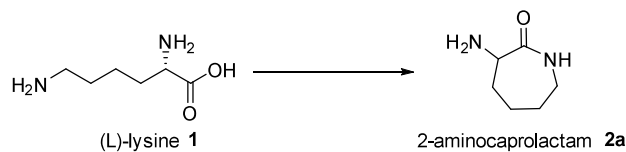


Fig.4-3 リジン及び2-アミノカプロラクタム(ACL)の経時変化

これらの結果をもとに反応速度パラメータの解析を行った(Fig.4-4、Table4-2)。本反応を1次反応と仮定して、積分法により $-\ln[\text{リジン}]$ と反応時間をプロットしたところ、良い相関が得られた。このことから250°Cでの超臨界メタノールは反応に関与しておらず、本反応は1次反応として扱えることが分かった。次に得られた反応速度定数を用いてアレニウスプロットを行い、活性化エネルギーを算出したところ、約60.5kJ/molと見積もられた(Fig.4-5)。従って閉環反応はこれまでの条件で容易に進行すると推察される。

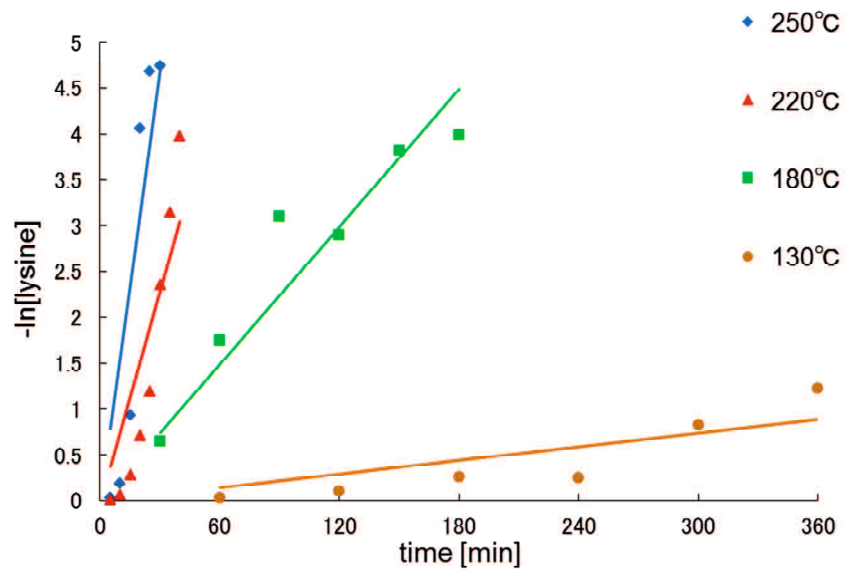


Fig.4-4 積分法による $-\ln[\text{リジン}]$ と反応時間のプロット

Table4-2 各温度での反応速度定数

温度 (°C)	反応速度定数 (min^{-1})
250	0.1566
220	0.0761
180	0.0249
130	0.0025

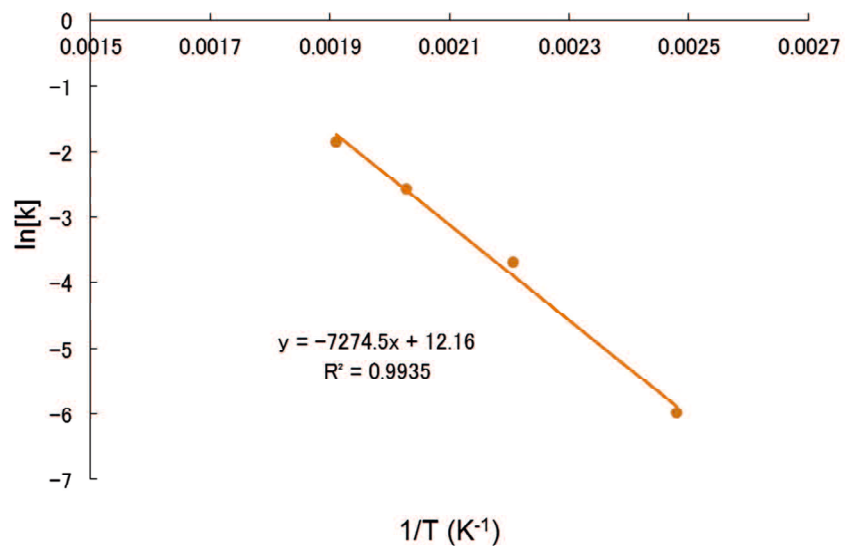
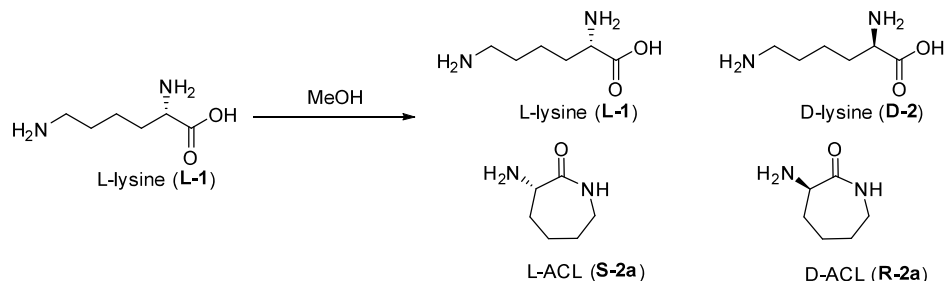


Fig.4-5 リジンの閉環反応のアレニウスプロット

本反応では光学活性なアミノ酸である L-リジンを用いており、生成する 2-アミノカプロラクタムも不斉中心を有している。よって反応によるリジン及び 2-アミノカプロラクタムの光学純度の変化を確認した(Scheme4-2、Fig.4-6)。



Scheme4-2 L-リジンの脱水閉環反応による各生成物

250°Cにおける反応後のリジン及び 2-アミノカプロラクタムの光学純度を確認したところ、いずれの化合物もラセミ化が進行していた。220°C以上におけるリジンの光学活性は 40 分までに失われており、180°Cに温度を低下させるとそのラセミ化の速度は遅くなった。130°Cでは 2-アミノカプロラクタムはほとんど生成しないが、リジンのラセミ化も進行しなかった。一方、220°C以上における L-2-アミノカプロラクタムのエナンチオ過剰率(ee)は反応の進行と共に変化し、反応初期では約 70%を維持しているものの、反応完結時には 0%になった。180°Cでも 2-アミノカプロラクタムのラセミ化は進行し、120 分での ee は 20%であった。

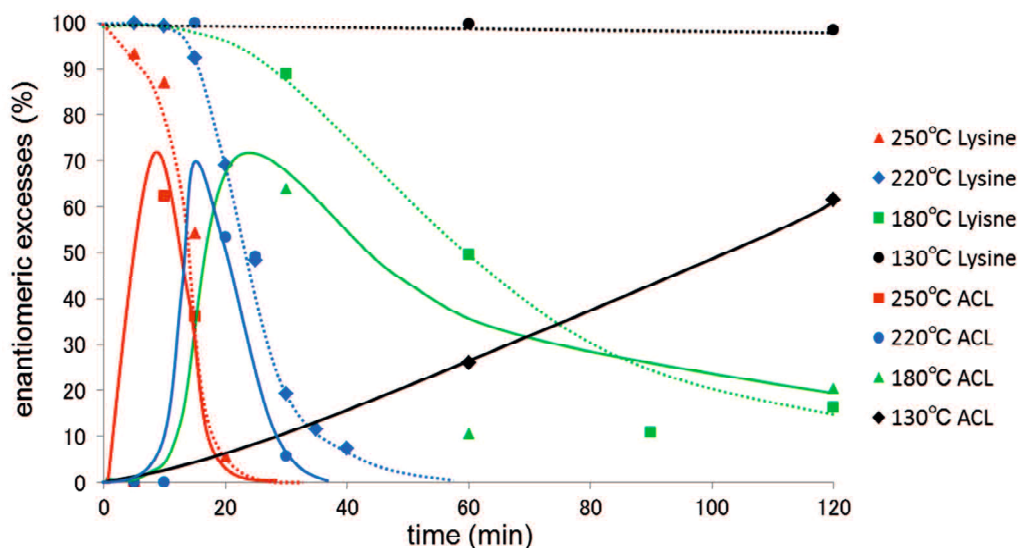
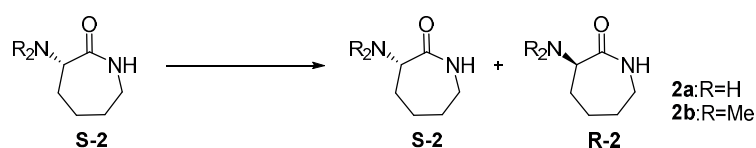


Fig4-6 L-リジン及び L-2-アミノカプロラクタムのエナンチオ過剰率の変化

第三節 2-アミノカプロラクタムのラセミ化のメカニズム

第三節で L-リジンの脱水閉環反応により得られる生成物はラセミ化していることが明らかとなった。このラセミ化の原因を明らかにするために L-2-アミノカプロラクタムもしくは L-2-ジメチルアミノカプロラクタムを原料として用い、同様の条件で実験を行った(Scheme4-2、Table4-3)。水/メタノール混合溶媒中、250°Cで2-アミノカプロラクタムを処理したところ、速やかにラセミ化が進行し、20分で ee は 0% になった。温度を 130°C に低下させたところ、ラセミ化速度は遅くなり、4 時間においても 74% の ee を維持していた。溶媒を脱水トルエンに変えて実験を行うと、2-アミノカプロラクタムのラセミ化が抑制され、250°C、30 分においても ee は 74% であった。原料を 2-ジメチルアミノカプロラクタムに変えてメタノール/水溶媒中で 250°C、15 分処理したところ、2-アミノカプロラクタムと同様に完全にラセミ化された。一方、溶媒に脱水トルエンを用いて処理するとラセミ化はほとんど進行せず、ee は 94% であった。



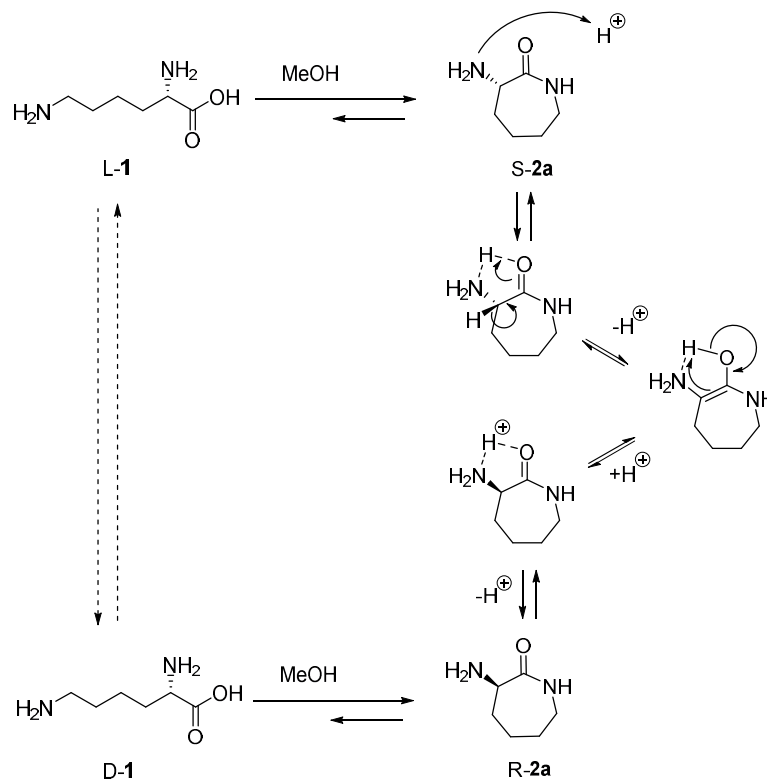
Scheme4-2 2-アミノカプロラクタム誘導体のラセミ化

Table4-3 L-2-アミノカプロラクタム誘導体のエナンチオ過剰率

R	溶媒	時間 (min)	温度 (°C)	ee (%)
H	MeOH-water ^(a)	20	250	0
H	MeOH-water ^(a)	240	130	74
H	toluene	30	250	42
Me	MeOH-water ^(a)	15	250	0
Me	toluene-water ^(a)	15	250	3
Me	toluene	15	250	94

(a)有機溶媒/水=4/1

これらの結果から、プロトンが 2-アミノカプロラクタムのエノール形成に寄与することにより、ラセミ化を促進していると推察される。従って、ラセミ化は Scheme4-3 に示したような機構で進行すると考えられる。まずカルボニル基と 2 位のアミノ基が水素結合し、2-アミノカプロラクタムがエノール体になる。このエノール体が互変異性することにより、ラセミな 2-アミノカプロラクタムが生成される。



Scheme4-3 推定されるラセミ化のメカニズム

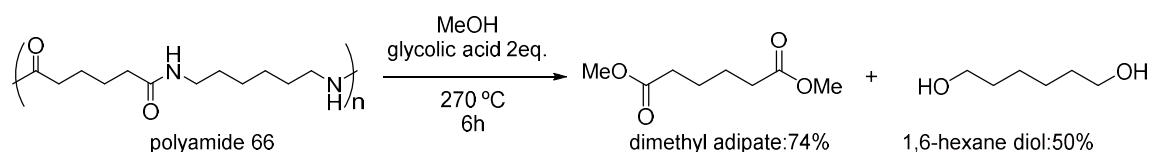
第四節 まとめ

リジンの 2-アミノカプロラクタムへの変換反応に関して以下の知見が得られた。

1. アルコール水混合溶媒を用いることにより、迅速且つ高収率でリジンを 2-アミノカプロラクタムに変換することができた。
2. 積分法による反応速度解析から、リジンの脱水閉環反応は 1 次反応として扱うことができ、その活性化エネルギーは 60.5kJ/mol であることがわかった。
3. 本反応においてリジン及び 2-アミノカプロラクタムはラセミ化していることが明らかとなった。このラセミ化は余剰のプロトンが 2-アミノカプロラクタムのエノール化を促進し、互変異性化することに起因していると考えられる。

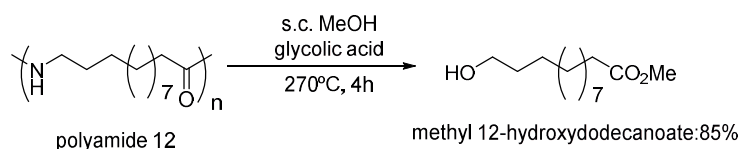
第五章 結論

第二章の結果から、ポリアミド **66** を解重合することによりアジピン酸ジメチル、1,6-ヘキサジオールを主な生成物として得ることができた。解重合反応にはグリコール酸のような α -ヒドロキシカルボン酸もしくは α -ヒドロキシカルボン酸エステルの添加が効果的であり、グリコール酸 8 当量、270°Cがポリアミド **66** の最適な解重合条件であった(Scheme5-1)。



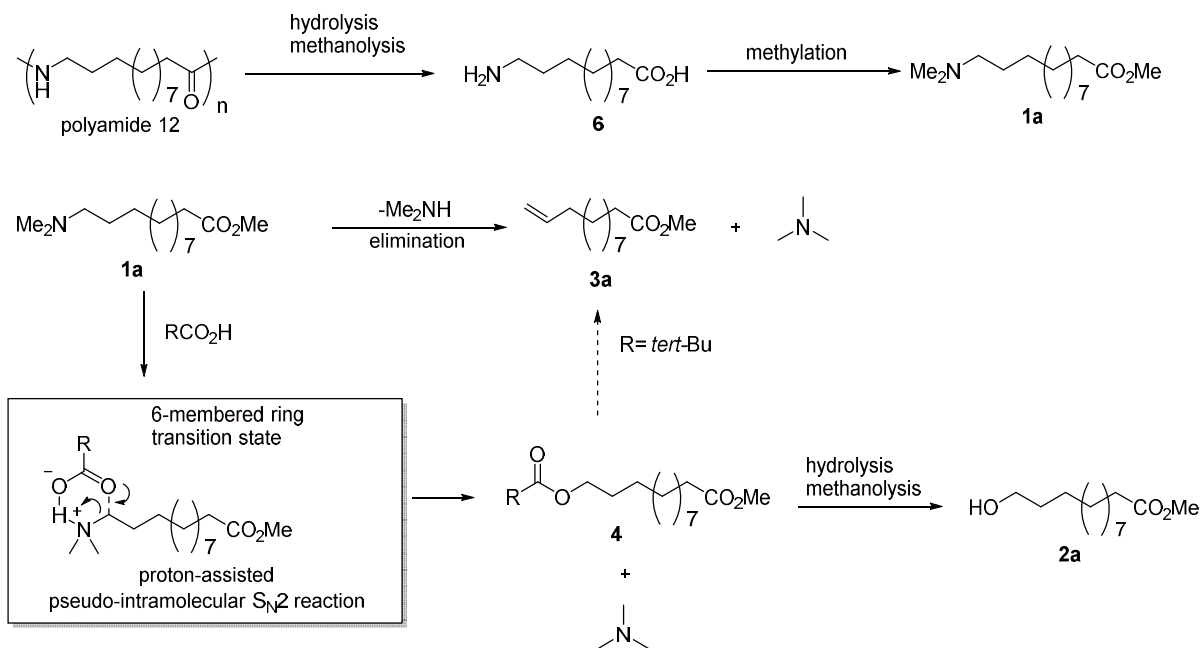
Scheme5-1 ポリアミド **66** の解重合

第三章の結果から、アミノ基のヒドロキシル化を伴う解重合はポリアミド **12** にも適応可能であり、12-ヒドロキシラウリン酸メチルを主な生成物として得ることができた(Scheme5-2)。



Scheme5-2 ポリアミド **12** の解重合

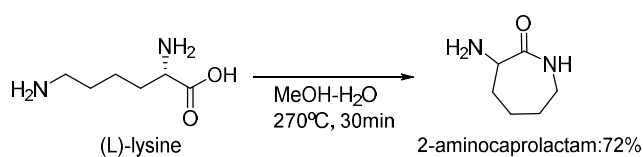
これら生成物の選択性は添加するカルボン酸種の影響を受け、グリコール酸を用いるとアルコールの選択性が向上し、ピバル酸のような立体的に嵩高いカルボン酸を用いるとアルケンの選択性が向上する。これらカルボン酸のエステル体を原料として反応を行ったところ、ポリアミド **12** を用いたときと同様の生成物が得られたことから、反応はエステルを経由して進行していると考えられる。¹⁸O 酢酸を用いてポリアミドの解重合を行ったところ、生成物の MS 分析から末端水酸基にのみ ¹⁸O が導入されていることが明らかとなった。このことからアルコールの水酸基はカルボン酸に由来していることが明らかとなった。これらの結果からポリアミド **12** の反応は、まずモノマーである 12-アミノドデカン酸に分解され、ついでカルボン酸の求核置換反応によりエステルを経由して、11-ドデセン酸メチルと 12-ヒドロキシドデカン酸メチルが生成すると考えられた(Scheme(5-3))。



Scheme5-3 ポリアミド 12 の解重合の反応機構

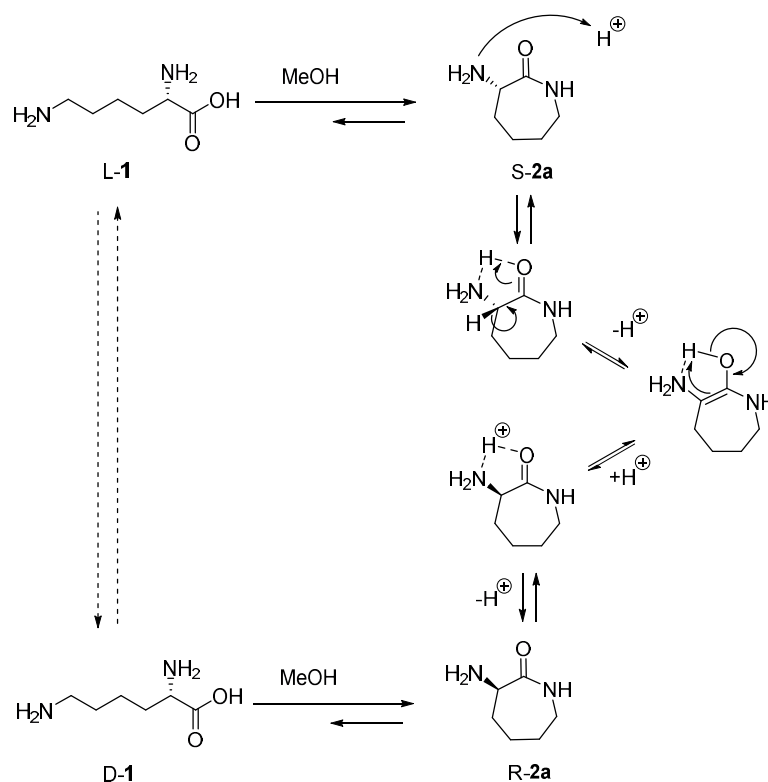
この反応機構をもとにした反応速度解析の結果からグリコール酸の添加はアルコール生成の速度定数を増大させ、アルコールの選択性が向上することが裏付けられた。またカルボン酸はポリアミド 12 の分解反応やアルケンの生成にはあまり寄与していないと考えられる。

第四章の結果から、アルコール水混合溶媒を用いることにより、迅速且つ高収率でリジンを 2-アミノカプロラクタムに変換することができた(Scheme5-4)。



Scheme5-4 リジンのアミノカプロラクタムへの変換

この反応の速度解析を積分法により行ったところ、リジンの脱水閉環反応は 1 次反応として扱うことができ、その活性化エネルギーは 60.5kJ/mol と見積もられた。本反応においてリジン及び 2-アミノカプロラクタムはラセミ化していることが明らかとなった。このラセミ化は余剰のプロトンが 2-アミノカプロラクタムのエノール化を促進し、互変異性化することに起因していると考えられる(Scheme5-5)。



Scheme5-5 推定されるラセミ化のメカニズム

今後、新興国を中心とした人口増加および生活水準の向上により原油の消費量は加速度的に増加していくと考えられ、現在の生活水準を持続させて行くためには原油のような枯渇製資源の使用を減らすと共に、再生可能な資源の利用を進めて行く必要がある。そのためにはバイオマスや廃棄物の再利用を進めて行く必要があるが、そのためには膨大なコストが必要となる。リサイクルプロセスを現実のものとするためには、製造コストを価格に転嫁できるような高付価値品を製造しなくてはならない。今回見出された様々な反応はバイオマスや廃棄物を有用な化合物に変換するものであり、ケミカルリサイクルにおいてこれまでにはない新しい展開が期待できる。

第六章 実験の部

$^1\text{H-NMR}$ スペクトルは、日本電子製 JNM-ECA400 (400MHz)核磁気共鳴測定装置で測定した。溶媒は重クロロホルム(CDCl_3)を用い、クロロホルム(7.26ppm)を基準とした。

$^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルは、日本電子製 JNM-ECA400 (400MHz)核磁気共鳴測定装置で測定した。溶媒は重クロロホルム(CDCl_3)を用い、7.70ppm を基準とした。GC-MS 測定は島津製作所製 QP-2000A を使用した。

反応温度に加熱するために電気炉 (ADVANTEC 製: DRD360DA) を使用した。反応容器として容積 60ml オートクレーブ(耐圧硝子製) を使用した。もしくは容積 10ml SUS316 シームレス配管(GL サイエンス社提供)と両端キャップに swagelok® (SS-600-C) を使用した。

第二章の実験

Run

容積 10ml の配管反応器に、ポリアミド 66 (0.1g)、メタノール (3g)を加え、室温で窒素置換を行い密閉した。反応器を 300°Cに予熱した電気炉に投入し、6 時間反応させた。その後、反応器を電気炉より取り出し、冷水浴による急冷却、及びドライアイス - エタノール下での冷却作業を施し反応を停止した。反応器が十分冷却されたのを確認した後、メタノールで反応混合物を取り出し捕集した。

得られた反応混合物と内部標準物質としてシクロドデカノールをはかりとり、ガスクロマトグラフィー分析の分析試料とした。ガスクロマトグラフィー分析により積分値を算出し、作成した検量線表からポリアミド 66 の 1 ユニットに対して各成分の収率を求めた。原料のポリアミド 66 に対してアジピン酸ジメチル (1)が 49%、*N,N,N',N'*-テトラメチルヘキサメチレンジアミン(2)が 5%、5-ヘキセノール(3)が 13%、1,6-ヘキサンジオール(4)が 2%の収率でそれぞれ得られた。

Run2-2

容積 10ml の配管反応器に、ポリアミド 66 (0.1g)、グリコール酸 11 当量 (0.38g)、メタノール (3.g)を加え、室温で窒素置換を行い密閉した。反応器を 300°Cに予熱した電気炉に投入し、20 分毎の経時変化を 3 時間目までとり、4,5,6 時間目の経時変化をとった。その後、反応器を電気炉より取り出し、冷水浴による急冷却、及びドライアイス - エタノール下での冷却作業を施し反応を停止した。反応器が十分冷却されたのを確認した後、メタノールで反応混合物を取り出し捕集した。

得られた反応混合物と内部標準物質としてシクロドデカノールをはかりとり、ガスクロマトグラフィー分析の分析試料とした。ガスクロマトグラフィー分析により積分値を算出し、作成した検量線表からポリアミド 66 の 1 ユニットに対して各成分の収量を求めた。

Run2-2

time(min)	polyamide66(g)	MeOH(g)	glicolic acid(g)
20	0.1087	2.9984	0.3846
40	0.1051	3.0060	0.3809
60	0.1092	3.0073	0.3810
80	0.1081	3.0051	0.3808
100	0.1098	3.0043	0.3807
120	0.1084	3.0135	0.3818
140	0.1056	3.3939	0.4300
160	0.1027	3.0074	0.3810
180	0.1122	3.0040	0.3806
240	0.1112	3.0088	0.3812
300	0.1060	3.0075	0.3810
360	0.1082	3.0171	0.3823

Run2-2

time(min)	1(g)	2(g)	3(g)	4(g)
20	0.0042	0.0000	0.0000	0.0000
40	0.0324	0.0000	0.0000	0.0058
60	0.0473	0.0000	0.0033	0.0132
80	0.0576	0.0000	0.0052	0.0214
100	0.0643	0.0000	0.0065	0.0257
120	0.0620	0.0000	0.0059	0.0264
140	0.0603	0.0000	0.0067	0.0249
160	0.0586	0.0000	0.0054	0.0248
180	0.0625	0.0000	0.0068	0.0266
240	0.0593	0.0000	0.0057	0.0253
300	0.0543	0.0000	0.0053	0.0210
360	0.0553	0.0000	0.0055	0.0191

Run2-3

容積 10ml の配管反応器に、ポリアミド 66 (0.1g)、グリコール酸 11 当量 (0.38g)、メタノール (3.g)を加え、室温で窒素置換を行い密閉した。反応器を 270°Cに予熱した電気炉に投入し、20 分毎の経時変化を 3 時間目までとり、4,5,6 時間目の経時変化をとった。その後、反応器を電気炉より取り出し、冷水浴による急冷却、及びドライアイス - エタノール下での冷却作業を施し反応を停止した。反応器が十分冷却されたのを確認した後、メタノールで反応混合物を取り出し捕集した。

得られた反応混合物と内部標準物質としてシクロドデカノールをはかりとり、ガスクロマトグラフィー分析の分析試料とした。ガスクロマトグラフィー分析により積分値を算出し、作成した検量線表からポリアミド 66 の 1 ユニットに対して各成分の収量を求めた。

Run2-3

time(min)	polyamide66(g)	MeOH(g)	glicolic acid(g)
20	0.1101	3.0145	0.3808
40	0.1065	3.0272	0.3824
60	0.1087	3.0067	0.3799
80	0.1062	3.0153	0.3809
100	0.1066	3.0143	0.3808
120	0.1107	3.0085	0.3801
140	0.1089	3.0091	0.3802
160	0.1082	3.1245	0.3937
180	0.1017	3.0262	0.3823
240	0.1111	3.0055	0.3797
300	0.1060	3.0086	0.3801
360	0.1050	3.0061	0.3799

Run2-3

time(min)	1(g)	2(g)	3(g)	4(g)
20	0.0031	0.0000	0.0000	0.0000
40	0.0132	0.0000	0.0000	0.0000
60	0.0194	0.0000	0.0000	0.0021
80	0.0268	0.0000	0.0004	0.0046
100	0.0359	0.0000	0.0013	0.0079
120	0.0387	0.0000	0.0015	0.0103
140	0.0447	0.0000	0.0021	0.0142
160	0.0516	0.0000	0.0027	0.0182
180	0.0506	0.0000	0.0027	0.0191
240	0.0340	0.0000	0.0021	0.0140
300	0.0644	0.0000	0.0048	0.0283
360	0.0603	0.0000	0.0042	0.0277

Run2-4

容積 10ml の配管反応器に、ポリアミド 66 (0.1g)、グリコール酸 11 当量 (0.38g)、メタノール (3.g)を加え、各バッチにポリアミド 66 も 1 ユニットに対しグリコール酸 1 当量(0.0335g)、3 当量(0.1004g)、5 当量(0.1673g)、6 当量(0.2007g)、7 当量(0.2342g)、8 当量(0.2676g)、9 当量(0.3011g)、10 当量(0.3346g)、11 当量(0.3680g)、12 当量(0.4015g)を加え、窒素置換を行い密閉した。反応器を 270°C に予熱した電気炉に投入し、6 時間反応させた。その後、反応器を電気炉より取り出し、冷水浴による急冷却、及びドライアイス - エタノール下での冷却作業を施し反応を停止した。反応器が十分冷却されたのを確認した後、メタノールで反応混合物を取り出し捕集した。

得られた反応混合物と内部標準物質としてシクロドデカノールをはかりとり、ガスクロマトグラフィー分析の分析試料とした。ガスクロマトグラフィー分析により積分値を算出し、作成した検量線表からポリアミド 66 の 1 ユニットに対して各成分の収量を求めた。

Run2-4

equivalent(eq)	polyamide66(g)	MeOH(g)	glicolic acd(g)
1	0.1102	3.0671	0.0349
3	0.1029	3.0334	0.1069
5	0.1121	3.0538	0.1717
6	0.1050	3.0775	0.2054
7	0.1071	3.0448	0.2348
8	0.1108	3.2213	0.2683
9	0.1096	3.0380	0.3015
10	0.1100	3.0371	0.3373
11	0.1100	3.1094	0.3682
12	0.1075	3.0270	0.4023

Run2-4

equivalent(eq)	1(g)	2(g)	3(g)	4(g)
1	0.0239	0.0000	0.0014	0.0020
3	0.0323	0.0000	0.0000	0.0077
5	0.0476	0.0000	0.0000	0.0177
6	0.0572	0.0000	0.0043	0.0251
7	0.0593	0.0000	0.0044	0.0261
8	0.0631	0.0000	0.0047	0.0285
9	0.0629	0.0000	0.0049	0.0281
10	0.0635	0.0000	0.0051	0.0293
11	0.0642	0.0000	0.0053	0.0301
12	0.0611	0.0000	0.0057	0.0288

Run2-5

容積 10ml の配管反応器に、ポリアミド 66 (0.1g)、乳酸 8 当量 (0.3170g)、メタノール (3g) を加え、室温で窒素置換を行い密閉した。反応器を 270°C に予熱した電気炉に投入し、6 時間反応させた。その後、反応器を電気炉より取り出し、冷水浴による急冷却、及びドライアイス - エタノール下での冷却作業を施し反応を停止した。反応器が十分冷却されたのを確認した後、メタノールで反応混合物を取り出し捕集した。

得られた反応混合物と内部標準物質としてシクロドデカノールをはかりとり、ガスクロマトグラフィー分析の分析試料とした。ガスクロマトグラフィー分析により積分値を算出し、作成した検量線表からポリアミド 66 の 1 ユニットに対して各成分の収率を求めた。原料のポリアミド 66 に対してアジピン酸ジメチル (1) が 77%、5-ヘキセノール(3) が 10%、1,6-ヘキサンジオール(4) が 50% の収率でそれぞれ得られた。

Run2-6

容積 10ml の配管反応器に、ポリアミド 66 (0.1g)、グリコール酸メチル 8 当量 (0.3170g)、メタノール (3g) を加え、室温で窒素置換を行い密閉した。反応器を 270°C に予熱した電気炉に投入し、6 時間反応させた。その後、反応器を電気炉より取り出し、冷水浴による急冷却、及びドライアイス - エタノール下での冷却作業を施し反応を停止した。反応器が十分冷却されたのを確認した後、メタノールで反応混合物を取り出し捕集した。

得られた反応混合物と内部標準物質としてシクロドデカノールをはかりとり、ガスクロマトグラフィー分析の分析試料とした。ガスクロマトグラフィー分析により積分値を算出し、作成した検量線表からポリアミド 66 の 1 ユニットに対して各成分の収率を求めた。原料のポリアミド 66 に対してアジピン酸ジメチル (1) が 77%、5-ヘキセノール(3) が 10%、1,6-ヘキサンジオール(4) が 50% の収率でそれぞれ得られた。

Run2-7

容積 10ml の配管反応器に、ポリアミド 66 (0.1g)、安息香酸 8 当量 (0.4298g)、メタノール (3g) を加え、室温で窒素置換を行い密閉した。反応器を 270°C に予熱した電気炉に投入し、6 時間反応させた。その後、反応器を電気炉より取り出し、冷水浴による急冷却、及びドライアイス - エタノール下での冷却作業を施し反応を停止した。反応器が十分冷却されたのを確認した後、メタノールで反応混合物を取り出し捕集した。

得られた反応混合物と内部標準物質としてシクロドデカノールをはかりとり、ガスクロマトグラフィー分析の分析試料とした。ガスクロマトグラフィー分析により積分値を算出し、作成した検量線表からポリアミド 66 の 1 ユニットに対して各成分の収率を求めた。原料のポリアミド 66 に対してアジピン酸ジメチル (1) が 77%、5-ヘキセノール(3) が 17%、1,6-ヘキサンジオール(4) が 31% の収率でそれぞれ得られた。

Run2-8

容積 10ml の配管反応器に、ポリアミド 66 (0.1g)、ピバル酸 8 当量 (0.3594g)、メタノール (3g) を加え、室温で窒素置換を行い密閉した。反応器を 270°C に予熱した電気炉に投入し、6 時間反応させた。その後、反応器を電気炉より取り出し、冷水浴による急冷却、及びドライアイス - エタノール下での冷却作業を施し反応を停止した。反応器が十分冷却されたのを確認した後、メタノールで反応混合物を取り出し捕集した。

得られた反応混合物と内部標準物質としてシクロドデカノールをはかりとり、ガスクロマトグラフィー分析の分析試料とした。ガスクロマトグラフィー分析により積分値を算出し、作成した検量線表からポリアミド 66 の 1 ユニットに対して各成分の収率を求めた。原料のポリアミド 66 に対してアジピン酸ジメチル (1) が 73%、*N,N,N',N'*-テトラメチルヘキサメチレンジアミン(2) が 1%、5-ヘキセノール(3) が 16%、1,6-ヘキサンジオール(4) が 30% の収率でそれぞれ得られた。

Run2-9

容積 10ml の配管反応器に、ポリアミド 66 (0.1g)、フマル酸 8 当量 (0.4085g)、メタノール (3g) を加え、室温で窒素置換を行い密閉した。反応器を 270°C に予熱した電気炉に投入し、6 時間反応させた。その後、反応器を電気炉より取り出し、冷水浴による急冷却、及びドライアイス - エタノール下での冷却作業を施し反応を停止した。反応器が十分冷却されたのを確認した後、メタノールで反応混合物を取り出し捕集した。

得られた反応混合物と内部標準物質としてシクロドデカノールをはかりとり、ガスクロマトグラフィー分析の分析試料とした。ガスクロマトグラフィー分析により積分値を算出し、作成した検量線表からポリアミド 66 の 1 ユニットに対して各成分の収率を求めた。原料のポリアミド 66 に対してアジピン酸ジメチル (1) が 79%、1,6-ヘキサンジオール(4) が 9% の収率でそれぞれ得られた。

Run2-10

容積 10ml の配管反応器に、ポリアミド 66 (0.1g)、酒石酸 8 当量 (0.5282g)、メタノール (3g) を加え、室温で窒素置換を行い密閉した。反応器を 270°C に予熱した電気炉に投入し、6 時間反応させた。その後、反応器を電気炉より取り出し、冷水浴による急冷却、及びドライアイス - エタノール下での冷却作業を施し反応を停止した。反応器が十分冷却されたのを確認した後、メタノールで反応混合物を取り出し捕集した。

得られた反応混合物と内部標準物質としてシクロドデカノールをはかりとり、ガスクロマトグラフィー分析の分析試料とした。ガスクロマトグラフィー分析により積分値を算出し、作成した検量線表からポリアミド 66 の 1 ユニットに対して各成分の収率を求めた。原料のポリアミド 66 に対してアジピン酸ジメチル (1) が 77%、5-ヘキセノール(3) が 1%、1,6-ヘキサンジオール(4) が 5% の収率でそれぞれ得られた。

Run2-11

容積 10ml の配管反応器に、ポリアミド 66 (0.1g)、アセト酢酸メチル 8 当量 (0.4087g)、メタノール (3g)を加え、室温で窒素置換を行い密閉した。反応器を 270°Cに予熱した電気炉に投入し、6 時間反応させた。その後、反応器を電気炉より取り出し、冷水浴による急冷却、及びドライアイス - エタノール下での冷却作業を施し反応を停止した。反応器が十分冷却されたのを確認した後、メタノールで反応混合物を取り出し捕集した。

得られた反応混合物と内部標準物質としてシクロドデカノールをはかりとり、ガスクロマトグラフィー分析の分析試料とした。ガスクロマトグラフィー分析により積分値を算出し、作成した検量線表からポリアミド 66 の 1 ユニットに対して各成分の収率を求めた。原料のポリアミド 66 に対してアジピン酸ジメチル (1)が 43%、*N,N,N',N'*-テトラメチルヘキサメチレンジアミン(2)が 1%、5-ヘキセノール(3)が 5%、1,6-ヘキサンジオール(4)が 5%の収率でそれぞれ得られた。

Run

容積 10ml の配管反応器に、ポリアミド 66 (0.1g)、プロピオン酸メチル 8 当量 (0.3101g)、メタノール (3g)を加え、室温で窒素置換を行い密閉した。反応器を 270°Cに予熱した電気炉に投入し、6 時間反応させた。その後、反応器を電気炉より取り出し、冷水浴による急冷却、及びドライアイス - エタノール下での冷却作業を施し反応を停止した。反応器が十分冷却されたのを確認した後、メタノールで反応混合物を取り出し捕集した。

得られた反応混合物と内部標準物質としてシクロドデカノールをはかりとり、ガスクロマトグラフィー分析の分析試料とした。ガスクロマトグラフィー分析により積分値を算出し、作成した検量線表からポリアミド 66 の 1 ユニットに対して各成分の収率を求めた。原料のポリアミド 66 に対してアジピン酸ジメチル (1)が 43%、*N,N,N',N'*-テトラメチルヘキサメチレンジアミン(2)が 1%、5-ヘキセノール(3)が 6%、1,6-ヘキサンジオール(4)が 4%の収率でそれぞれ得られた。

Run2-12

容積 10ml の配管反応器に、ポリアミド 66 (0.1g)、炭酸ジメチル (3g)を加え、室温で窒素置換を行い密閉した。反応器を 270°Cに予熱した電気炉に投入し、6 時間反応させた。その後、反応器を電気炉より取り出し、冷水浴による急冷却、及びドライアイス - エタノール下での冷却作業を施し反応を停止した。反応器が十分冷却されたのを確認した後、メタノールで反応混合物を取り出し捕集した。

得られた反応混合物と内部標準物質としてシクロドデカノールをはかりとり、ガスクロマトグラフィー分析の分析試料とした。ガスクロマトグラフィー分析により積分値を算出し、作成した検量線表からポリアミド 66 の 1 ユニットに対して各成分の収率を求めた。原料のポリアミド 66 に対してアジピン酸ジメチル (1)が 4%、*N,N,N',N'*-テトラメチルヘキサメチレンジアミン(2)が 1%、5-ヘキセノール(3)が 1%、1,6-ヘキサンジオール(4)が 3%の収率でそれぞれ得られた。

Run2-13

容積 10ml の配管反応器に、ポリアミド 66 (0.1g)、炭酸ジメチル 8 当量 (0.3170g)、メタノール (3g)を加え、室温で窒素置換を行い密閉した。反応器を 270°Cに予熱した電気炉に投入し、6 時間反応させた。その後、反応器を電気炉より取り出し、冷水浴による急冷却、及びドライアイス - エタノール下での冷却作業を施し反応を停止した。反応器が十分冷却されたのを確認した後、メタノールで反応混合物を取り出し捕集した。

得られた反応混合物と内部標準物質としてシクロドデカノールをはかりとり、ガスクロマトグラフィー分析の分析試料とした。ガスクロマトグラフィー分析により積分値を算出し、作成した検量線表からポリアミド 66 の 1 ユニットに対して各成分の収率を求めた。原料のポリアミド 66 に対してアジピン酸ジメチル (1)が 12%、1,6-ヘキサンジオール(4)が 1%の収率でそれぞれ得られた。

Run2-14

容積 10ml の配管反応器に、ポリアミド 66 (0.1g)、フタル酸ジメチル 8 当量 (0.6834g)、メタノール (3g)を加え、室温で窒素置換を行い密閉した。反応器を 270°Cに予熱した電気炉に投入し、6 時間反応させた。その後、反応器を電気炉より取り出し、冷水浴による急冷却、及びドライアイス - エタノール下での冷却作業を施し反応を停止した。反応器が十分冷却されたのを確認した後、メタノールで反応混合物を取り出し捕集した。

得られた反応混合物と内部標準物質としてシクロドデカノールをはかりとり、ガスクロマトグラフィー分析の分析試料とした。ガスクロマトグラフィー分析により積分値を算出し、作成した検量線表からポリアミド 66 の 1 ユニットに対して各成分の収率を求めた。原料のポリアミド 66 に対してアジピン酸ジメチル (1)が 80%で得られた。

Run2-15

容積 10ml の配管反応器に、ポリアミド 66 (0.1g)、ギ酸メチル 8 当量 (0.2113g)、メタノール (3g)を加え、室温で窒素置換を行い密閉した。反応器を 270°Cに予熱した電気炉に投入し、6 時間反応させた。その後、反応器を電気炉より取り出し、冷水浴による急冷却、及びドライアイス - エタノール下での冷却作業を施し反応を停止した。反応器が十分冷却されたのを確認した後、メタノールで反応混合物を取り出し捕集した。

得られた反応混合物と内部標準物質としてシクロドデカノールをはかりとり、ガスクロマトグラフィー分析の分析試料とした。ガスクロマトグラフィー分析により積分値を算出し、作成した検量線表からポリアミド 66 の 1 ユニットに対して各成分の収率を求めた。原料のポリアミド 66 に対してアジピン酸ジメチル (1)が 28%、*N,N,N',N'*-テトラメチルヘキサメチレンジアミン(2)が 1%、5-ヘキセノール(3)が 5%の収率でそれぞれ得られた。

第三章の実験

Run3-1

容積 10ml の配管反応器に、ポリアミド 12 (0.1g)、メタノール (3g)を加え、室温で窒素置換を行い密閉した。反応器を 330℃に予熱した電気炉に投入し、3時間反応させた。その後、反応器を電気炉より取り出し、冷水浴による急冷却、及びドライアイス-エタノール下での冷却作業を施し反応を停止した。反応器が十分冷却されたのを確認した後、メタノールで反応混合物を取り出し捕集した。

得られた反応混合物と内部標準物質として 1-デカノールをはかりとり、ガスクロマトグラフィー分析の分析試料とした。ガスクロマトグラフィー分析により積分値を算出し、作成した検量線表からポリアミド 12 の 1 ユニットに対して各成分の収率を求めた。原料のポリアミド 12 に対して 12-ジメチルアミノドデカン酸メチル(1a)が 17%、12-ヒドロキシドデカン酸メチル(2a)が 13%、11-ドデセン酸メチル(3a)が 6%の収率でそれぞれ得られた。

Run3-2

容積 10ml の配管反応器に、ポリアミド 12 (0.1g)、メタノール (3g)を加え、室温で窒素置換を行い密閉した。反応器を 330℃に予熱した電気炉に投入し、6時間反応させた。その後、反応器を電気炉より取り出し、冷水浴による急冷却、及びドライアイス-エタノール下での冷却作業を施し反応を停止した。反応器が十分冷却されたのを確認した後、メタノールで反応混合物を取り出し捕集した。

得られた反応混合物と内部標準物質として 1-デカノールをはかりとり、ガスクロマトグラフィー分析の分析試料とした。ガスクロマトグラフィー分析により積分値を算出し、作成した検量線表からポリアミド 12 の 1 ユニットに対して各成分の収率を求めた。原料のポリアミド 12 に対して 12-ジメチルアミノドデカン酸メチル(1a)が 11%、12-ヒドロキシドデカン酸メチル(2a)が 41%、11-ドデセン酸メチル(3a)が 21%の収率でそれぞれ得られた。

Run3-3

容積 10ml の配管反応器に、ポリアミド 12 (0.1g)、酢酸 4 当量 (0.1829g)、メタノール (3g) を加え、室温で窒素置換を行い密閉した。反応器を 330°C に予熱した電気炉に投入し、3 時間反応させた。その後、反応器を電気炉より取り出し、冷水浴による急冷却、及びドライアイス - エタノール下での冷却作業を施し反応を停止した。反応器が十分冷却されたのを確認した後、メタノールで反応混合物を取り出し捕集した。

得られた反応混合物と内部標準物質として 1-デカノールをはかりとり、ガスクロマトグラフィー分析の分析試料とした。ガスクロマトグラフィー分析により積分値を算出し、作成した検量線表からポリアミド 12 の 1 ユニットに対して各成分の収率を求めた。原料のポリアミド 12 に対して 12-ジメチルアミノドデカン酸メチル(1a)が 8%、12-ヒドロキシドデカン酸メチル(2a)が 42%、11-ドデセン酸メチル(3a)が 21%の収率でそれぞれ得られた。

Run3-4

容積 10ml の配管反応器に、ポリアミド 12 (0.1g)、酢酸 4 当量 (0.1829g)、メタノール (3g) を加え、室温で窒素置換を行い密閉した。反応器を 330°C に予熱した電気炉に投入し、6 時間反応させた。その後、反応器を電気炉より取り出し、冷水浴による急冷却、及びドライアイス - エタノール下での冷却作業を施し反応を停止した。反応器が十分冷却されたのを確認した後、メタノールで反応混合物を取り出し捕集した。

得られた反応混合物と内部標準物質として 1-デカノールをはかりとり、ガスクロマトグラフィー分析の分析試料とした。ガスクロマトグラフィー分析により積分値を算出し、作成した検量線表からポリアミド 12 の 1 ユニットに対して各成分の収率を求めた。原料のポリアミド 12 に対して 12-ジメチルアミノドデカン酸メチル(1a)が 3%、12-ヒドロキシドデカン酸メチル(2a)が 56%、11-ドデセン酸メチル(3a)が 24%の収率でそれぞれ得られた。

Run3-5

容積 10ml の配管反応器に、ポリアミド 12 (0.1g)、グリコール酸 2 当量 (0.0772g)、メタノール (3g)を加え、室温で窒素置換を行い密閉した。反応器を 330°Cに予熱した電気炉に投入し、6 時間反応させた。その後、反応器を電気炉より取り出し、冷水浴による急冷却、及びドライアイス - エタノール下での冷却作業を施し反応を停止した。反応器が十分冷却されたのを確認した後、メタノールで反応混合物を取り出し捕集した。

得られた反応混合物と内部標準物質として 1-デカノールをはかりとり、ガスクロマトグラフィー分析の分析試料とした。ガスクロマトグラフィー分析により積分値を算出し、作成した検量線表からポリアミド 12 の 1 ユニットに対して各成分の収率を求めた。原料のポリアミド 12 に対して 12-ヒドロキシドデカン酸メチル(2a)が 71%、11-ドデセン酸メチル(3a)が 15%の収率でそれぞれ得られた。

Run3-6

容積 10ml の配管反応器に、ポリアミド 12 (0.1g)、グリコール酸 2 当量 (0.0722g)、メタノール (3g)を加え、室温で窒素置換を行い密閉した。反応器を 300°Cに予熱した電気炉に投入し、6 時間反応させた。その後、反応器を電気炉より取り出し、冷水浴による急冷却、及びドライアイス - エタノール下での冷却作業を施し反応を停止した。反応器が十分冷却されたのを確認した後、メタノールで反応混合物を取り出し捕集した。

得られた反応混合物と内部標準物質として 1-デカノールをはかりとり、ガスクロマトグラフィー分析の分析試料とした。ガスクロマトグラフィー分析により積分値を算出し、作成した検量線表からポリアミド 12 の 1 ユニットに対して各成分の収率を求めた。原料のポリアミド 12 に対して 12-ジメチルアミノドデカン酸メチル(1a)が 2%、12-ヒドロキシドデカン酸メチル(2a)が 81%、11-ドデセン酸メチル(3a)が 9%の収率でそれぞれ得られた。

Run3-7

容積 10ml の配管反応器に、ポリアミド 12 (0.1g)、グリコール酸 2 当量 (0.0722g)、メタノール (3g)を加え、室温で窒素置換を行い密閉した。反応器を 270°Cに予熱した電気炉に投入し、6 時間反応させた。その後、反応器を電気炉より取り出し、冷水浴による急冷却、及びドライアイス - エタノール下での冷却作業を施し反応を停止した。反応器が十分冷却されたのを確認した後、メタノールで反応混合物を取り出し捕集した。

得られた反応混合物と内部標準物質として 1-デカノールをはかりとり、ガスクロマトグラフィー分析の分析試料とした。ガスクロマトグラフィー分析により積分値を算出し、作成した検量線表からポリアミド 12 の 1 ユニットに対して各成分の収率を求めた。原料のポリアミド 12 に対して 12-ヒドロキシドデカン酸メチル(2a)が 85%、11-ドデセン酸メチル(3a)が 9%の収率でそれぞれ得られた。

Run3-8

容積 10ml の配管反応器に、ポリアミド 12 (0.1g)、メトキシ酢酸 2 当量 (0.0915g)、メタノール (3g)を加え、室温で窒素置換を行い密閉した。反応器を 330°Cに予熱した電気炉に投入し、6 時間反応させた。その後、反応器を電気炉より取り出し、冷水浴による急冷却、及びドライアイス - エタノール下での冷却作業を施し反応を停止した。反応器が十分冷却されたのを確認した後、メタノールで反応混合物を取り出し捕集した。

得られた反応混合物と内部標準物質として 1-デカノールをはかりとり、ガスクロマトグラフィー分析の分析試料とした。ガスクロマトグラフィー分析により積分値を算出し、作成した検量線表からポリアミド 12 の 1 ユニットに対して各成分の収率を求めた。原料のポリアミド 12 に対して 12-ジメチルアミノドデカン酸メチル(1a)が 9%、12-ヒドロキシドデカン酸メチル(2a)が 71%、11-ドデセン酸メチル(3a)が 15%の収率でそれぞれ得られた。

Run3-9

容積 10ml の配管反応器に、ポリアミド 12 (0.1g)、ピバル酸 8 当量 (0.4147g)、メタノール (3g) を加え、室温で窒素置換を行い密閉した。反応器を 330°C に予熱した電気炉に投入し、1 時間反応させた。その後、反応器を電気炉より取り出し、冷水浴による急冷却、及びドライアイス - エタノール下での冷却作業を施し反応を停止した。反応器が十分冷却されたのを確認した後、メタノールで反応混合物を取り出し捕集した。

得られた反応混合物と内部標準物質として 1-デカノールをはかりとり、ガスクロマトグラフィー分析の分析試料とした。ガスクロマトグラフィー分析により積分値を算出し、作成した検量線表からポリアミド 12 の 1 ユニットに対して各成分の収率を求めた。原料のポリアミド 12 に対して 12-ジメチルアミノドデカン酸メチル(1a)が 18%、12-ヒドロキシドデカン酸メチル(2a)が 13%、11-ドデセン酸メチル(3a)が 15%、12-ピバル酸ドデカン酸メチル(4d)が 29%の収率でそれぞれ得られた。

Run3-10

容積 10ml の配管反応器に、ポリアミド 12 (0.1g)、ピバル酸 8 当量 (0.4147g)、メタノール (3g) を加え、室温で窒素置換を行い密閉した。反応器を 330°C に予熱した電気炉に投入し、2 時間反応させた。その後、反応器を電気炉より取り出し、冷水浴による急冷却、及びドライアイス - エタノール下での冷却作業を施し反応を停止した。反応器が十分冷却されたのを確認した後、メタノールで反応混合物を取り出し捕集した。

得られた反応混合物と内部標準物質として 1-デカノールをはかりとり、ガスクロマトグラフィー分析の分析試料とした。ガスクロマトグラフィー分析により積分値を算出し、作成した検量線表からポリアミド 12 の 1 ユニットに対して各成分の収率を求めた。原料のポリアミド 12 に対して 12-ジメチルアミノドデカン酸メチル(1a)が 4%、12-ヒドロキシドデカン酸メチル(2a)が 27%、11-ドデセン酸メチル(3a)が 30%、12-ピバル酸ドデカン酸メチル(4d)が 33%の収率でそれぞれ得られた。

Run3-11

容積 10ml の配管反応器に、ポリアミド 12 (0.1g)、ピバル酸 8 当量 (0.4147g)、メタノール (3g) を加え、室温で窒素置換を行い密閉した。反応器を 330°C に予熱した電気炉に投入し、6 時間反応させた。その後、反応器を電気炉より取り出し、冷水浴による急冷却、及びドライアイス - エタノール下での冷却作業を施し反応を停止した。反応器が十分冷却されたのを確認した後、メタノールで反応混合物を取り出し捕集した。

得られた反応混合物と内部標準物質として 1-デカノールをはかりとり、ガスクロマトグラフィー分析の分析試料とした。ガスクロマトグラフィー分析により積分値を算出し、作成した検量線表からポリアミド 12 の 1 ユニットに対して各成分の収率を求めた。原料のポリアミド 12 に対して 12-ジメチルアミノドデカン酸メチル(1a)が 1%、12-ヒドロキシドデカン酸メチル(2a)が 42%、11-ドデセン酸メチル(3a)が 41%、12-ピバル酸ドデカン酸メチル(4d)が 11%の収率でそれぞれ得られた。

Run3-12

容積 10ml の配管反応器に、12-アミノドデカン酸 (0.1g)、メトキシ酢酸 1 当量 (0.0418g)、メタノール (3g) を加え、室温で窒素置換を行い密閉した。反応器を 330°C に予熱した電気炉に投入し、4 時間反応させた。その後、反応器を電気炉より取り出し、冷水浴による急冷却、及びドライアイス - エタノール下での冷却作業を施し反応を停止した。反応器が十分冷却されたのを確認した後、メタノールで反応混合物を取り出し捕集した。

得られた反応混合物と内部標準物質として 1-デカノールをはかりとり、ガスクロマトグラフィー分析の分析試料とした。ガスクロマトグラフィー分析により積分値を算出し、作成した検量線表から 12-アミノドデカン酸に対して各成分の収率を求めた。原料のポリアミド 12 に対して 12-ヒドロキシドデカン酸メチル(2a)が 61%、11-ドデセン酸メチル(3a)が 16%の収率でそれぞれ得られた。

Run3-13

容積 10ml の配管反応器に、12-メトキシ酢酸ドデカン酸メチル (0.1g)、メトキシ酢酸 1 当量 (0.0413g)、メタノール (3g)を加え、室温で窒素置換を行い密閉した。反応器を 330℃に予熱した電気炉に投入し、4 時間反応させた。その後、反応器を電気炉より取り出し、冷水浴による急冷却、及びドライアイス - エタノール下での冷却作業を施し反応を停止した。反応器が十分冷却されたのを確認した後、メタノールで反応混合物を取り出し捕集した。

得られた反応混合物と内部標準物質として 1-デカノールをはかりとり、ガスクロマトグラフィー分析の分析試料とした。ガスクロマトグラフィー分析により積分値を算出し、作成した検量線表から 12-メトキシ酢酸ドデカン酸メチルに対して各成分の収率を求めた。原料の 12-メトキシ酢酸ドデカン酸メチルに対して 12-ヒドロキシドデカン酸メチル(2a)が 71%、11-ドデセン酸メチル(3a)が 2%の収率でそれぞれ得られた。

Run3-14

容積 10ml の配管反応器に、12-ピバル酸ドデカン酸メチル (0.1g)、ピバル酸 7 当量(0.0413g)、メタノール (3g)を加え、室温で窒素置換を行い密閉した。反応器を 330℃に予熱した電気炉に投入し、6 時間反応させた。その後、反応器を電気炉より取り出し、冷水浴による急冷却、及びドライアイス - エタノール下での冷却作業を施し反応を停止した。反応器が十分冷却されたのを確認した後、メタノールで反応混合物を取り出し捕集した。

得られた反応混合物と内部標準物質として 1-デカノールをはかりとり、ガスクロマトグラフィー分析の分析試料とした。ガスクロマトグラフィー分析により積分値を算出し、作成した検量線表から 12-ピバル酸ドデカン酸メチルに対して各成分の収率を求めた。原料の 12-ピバル酸ドデカン酸メチルに対して 12-ヒドロキシドデカン酸メチル(2a)が 40%、11-ドデセン酸メチル(3a)が 49%の収率でそれぞれ得られた。

Run3-15

容積 10ml の配管反応器に、ポリアミド 12 (0.1g)、18O でラベル化された酢酸 2 当量 (0.0955g)、メタノール (3g) を加え、室温で窒素置換を行い密閉した。反応器を 300℃ に予熱した電気炉に投入し、3 時間反応させた。その後、反応器を電気炉より取り出し、冷水浴による急冷却、及びドライアイス - エタノール下での冷却作業を施し反応を停止した。反応器が十分冷却されたのを確認した後、メタノールで反応混合物を取り出し捕集した。

得られた反応混合物と内部標準物質として 1-デカノールをはかりとり、ガスクロマトグラフィー分析の分析試料とした。ガスクロマトグラフィー分析により積分値を算出し、作成した検量線表からポリアミド 12 の 1 ユニットに対して各成分の収率を求めた。原料のポリアミド 12 に対して 12-ジメチルアミノドデカン酸メチル(1a)が 11%、12-ヒドロキシドデカン酸メチル(2a)が 42%、11-ドデセン酸メチル(3a)が 15%の収率でそれぞれ得られた。

Run3-16

容積 10ml の配管反応器に、ポリアミド 12 (0.1g)、18O でラベル化された酢酸 2 当量 (0.0955g)、メタノール (3g) を加え、室温で窒素置換を行い密閉した。反応器を 300℃ に予熱した電気炉に投入し、6 時間反応させた。その後、反応器を電気炉より取り出し、冷水浴による急冷却、及びドライアイス - エタノール下での冷却作業を施し反応を停止した。反応器が十分冷却されたのを確認した後、メタノールで反応混合物を取り出し捕集した。

得られた反応混合物と内部標準物質として 1-デカノールをはかりとり、ガスクロマトグラフィー分析の分析試料とした。ガスクロマトグラフィー分析により積分値を算出し、作成した検量線表からポリアミド 12 の 1 ユニットに対して各成分の収率を求めた。原料のポリアミド 12 に対して 12-ジメチルアミノドデカン酸メチル(1a)が 3%、12-ヒドロキシドデカン酸メチル(2a)が 60%、11-ドデセン酸メチル(3a)が 19%、12-酢酸ドデカン酸メチル(4a)が 1%の収率でそれぞれ得られた。

Run3-17~19

容積 10ml の配管反応器に、ポリアミド 12 (0.1g)、メタノール (3g)を加え、室温で窒素置換を行い密閉した。反応器を 330°Cに予熱した電気炉に投入し、20分毎の経時変化を 4 時間目まで取り、5,6 時間の経時変化を取った。その後、反応器を電気炉より取り出し、冷水浴による急冷却、およびドライアイス-エタノール下での冷却作業を施し反応を停止した。反応器が十分に冷却されたのを確認したのち、メタノールで反応混合物を取り出し捕集した。得られた反応混合物と内部標準物質として 1-デカノールをはかりとり、ガスクロマトグラフィー分析の分析試料とした。ガスクロマトグラフィー分析により積分値を計算、作成した検量線表からポリアミド 12 の 1 ユニットに対して各成分の収率を求めた。再現性をとるため同様の実験を 3 回行い、収率はその平均をとった。

平均値

時間 (min)	1a (mol%)	2a (mol%)	3a (mol%)	4a (mol%)	合計
0	0	0	0	0	0
20	0	0	0	0	0
40	3	1	0	0	4
60	4	2	0	0	6
80	10	4	1	0	15
100	13	7	2	0	22
120	16	9	3	0	28
140	17	11	4	0	32
160	17	12	4	0	33
180	18	16	7	1	42
200	17	18	6	2	43
220	16	29	11	2	58
240	17	25	10	2	54
300	12	36	24	2	74
360	11	41	21	2	75

Run3-20~22

10ml の配管反応器に、ポリアミド 12 (0.1g)、メタノール (3g)、グリコール酸 0.25 当量 (0.0097g) を加え、室温で窒素置換を行い密閉した。反応器を 330°C に予熱した電気炉に投入し、20 分毎の経時変化を 4 時間目まで取り、5,6 時間の経時変化を取った。その後、反応器を電気炉より取り出し、冷水浴による急冷却、およびドライアイス・エタノール下での冷却作業を施し反応を停止した。反応器が十分に冷却されたのを確認したのち、メタノールで反応混合物を取り出し捕集した。得られた反応混合物と内部標準物質として 1-デカノールをはかりとり、ガスクロマトグラフィー分析の分析試料とした。ガスクロマトグラフィー分析により積分値を計算、作成した検量線表からポリアミド 12 の 1 ユニットに対して各成分の収量を求めた。再現性をとるため同様の実験を 3 回行い、収率はその平均をとった。

平均値

time (min)	1a (mol%)	2a (mol%)	3a (mol%)	4a (mol%)	合計
0	0	0	0	0	0
20	0	0	0	0	0
40	3	1	0	0	4
60	6	3	2	0	11
80	7	4	3	0	14
100	10	8	5	0	23
120	12	13	7	0	32
140	12	15	8	0	35
160	13	19	9	0	41
180	13	20	10	1	44
200	12	29	14	1	56
220	11	33	15	1	60
240	9	38	17	2	66
300	6	46	19	2	73
360	5	43	19	2	69

Run3-23~25

10ml の配管反応器に、ポリアミド 12 (0.1g)、メタノール (3g)、グリコール酸 0.5 当量 (0.0193g) を加え、室温で窒素置換を行い密閉した。反応器を 330°C に予熱した電気炉に投入し、20 分毎の経時変化を 4 時間目まで取り、5,6 時間の経時変化を取った。その後、反応器を電気炉より取り出し、冷水浴による急冷却、およびドライアイス・エタノール下での冷却作業を施し反応を停止した。反応器が十分に冷却されたのを確認したのち、メタノールで反応混合物を取り出し捕集した。得られた反応混合物と内部標準物質として 1-デカノールをはかりとり、ガスクロマトグラフィー分析の分析試料とした。ガスクロマトグラフィー分析により積分値を計算、作成した検量線表からポリアミド 12 の 1 ユニットに対して各成分の収量を求めた。再現性をとるため同様の実験を 3 回行い、収率はその平均をとった。

平均値

time (min)	1a (mol%)	2a (mol%)	3a (mol%)	4a (mol%)	合計
0	0	0	0	0	0
20	0	0	0	0	0
40	3	1	0	0	4
60	5	5	2	0	12
80	7	10	4	1	22
100	7	12	4	1	24
120	8	18	4	1	31
140	8	24	8	1	41
160	8	20	7	1	36
180	8	26	8	1	43
200	7	31	10	2	50
220	7	31	10	2	50
240	7	37	12	3	59
300	5	46	14	3	68
360	5	48	14	3	70

Run3-26~28

10ml の配管反応器に、ポリアミド 12 (0.1g)、メタノール (3g)、グリコール酸 0.75 当量 (0.0289g) を加え、室温で窒素置換を行い密閉した。反応器を 330°C に予熱した電気炉に投入し、20 分毎の経時変化を 4 時間目まで取り、5,6 時間の経時変化を取った。その後、反応器を電気炉より取り出し、冷水浴による急冷却、およびドライアイス・エタノール下での冷却作業を施し反応を停止した。反応器が十分に冷却されたのを確認したのち、メタノールで反応混合物を取り出し捕集した。得られた反応混合物と内部標準物質として 1-デカノールをはかりとり、ガスクロマトグラフィー分析の分析試料とした。ガスクロマトグラフィー分析により積分値を計算、作成した検量線表からポリアミド 12 の 1 ユニットに対して各成分の収量を求めた。再現性をとるため同様の実験を 3 回行い、収率はその平均をとった。

平均値

time (min)	1a (mol%)	2a (mol%)	3a (mol%)	4a (mol%)	合計
0	0	0	0	0	0
20	0	0	0	0	0
40	3	2	0	0	5
60	5	7	2	0	14
80	6	16	5	1	28
100	7	19	5	1	32
120	6	34	9	2	51
140	6	37	10	2	55
160	5	42	11	2	60
180	5	45	12	2	64
200	4	52	13	3	72
220	3	54	14	3	74
240	4	52	13	3	72
300	2	56	14	3	75
360	1	63	17	2	83

Run3-29~31

10ml の配管反応器に、ポリアミド 12 (0.1g)、メタノール (3g)、グリコール酸 1 当量 (0.0389g) を加え、室温で窒素置換を行い密閉した。反応器を 330°C に予熱した電気炉に投入し、20 分毎の経時変化を 4 時間目まで取り、5,6 時間の経時変化を取った。その後、反応器を電気炉より取り出し、冷水浴による急冷却、およびドライアイス・エタノール下での冷却作業を施し反応を停止した。反応器が十分に冷却されたのを確認したのち、メタノールで反応混合物を取り出し捕集した。得られた反応混合物と内部標準物質として 1-デカノールをはかりとり、ガスクロマトグラフィー分析の分析試料とした。ガスクロマトグラフィー分析により積分値を計算、作成した検量線表からポリアミド 12 の 1 ユニットに対して各成分の収量を求めた。再現性をとるため同様の実験を 3 回行い、収率はその平均をとった。

平均値

time (min)	1a (mol%)	2a (mol%)	3a (mol%)	4a (mol%)	合計
0	0	0	0	0	0
20	0	0	0	0	0
40	3	2	0	0	5
60	5	7	2	0	14
80	6	13	3	0	22
100	6	23	5	1	35
120	5	37	8	1	51
140	5	38	9	2	54
160	4	46	11	2	63
180	4	49	11	2	66
200	4	55	12	3	74
220	3	57	13	3	76
240	4	47	12	3	66
300	2	63	14	4	83
360	2	71	14	4	91

Run3-32~33

容積 10ml の配管反応器に、ポリアミド 12 (0.07g)、メタノール (2.1g)を加え、室温で窒素置換を行い密閉した。反応器を 340°Cに予熱した電気炉に投入し、20 分毎の経時変化を 4 時間目まで取り、5,6 時間の経時変化を取った。その後、反応器を電気炉より取り出し、冷水浴による急冷却、およびドライアイス-エタノール下での冷却作業を施し反応を停止した。反応器が十分に冷却されたのを確認したのち、メタノールで反応混合物を取り出し捕集した。得られた反応混合物と内部標準物質として 1-デカノールをはかりとり、ガスクロマトグラフィー分析の分析試料とした。ガスクロマトグラフィー分析により積分値を計算、作成した検量線表からポリアミド 12 の 1 ユニットに対して各成分の収率を求めた。再現性をとるため同様の実験を 2 回行い、収率はその平均をとった。

平均値

time (min)	1a (mol%)	2a (mol%)	3a (mol%)	4a (mol%)	合計
0	0	0	0	0	0
20	1	0	0	0	0
40	8	1	1	0	2
60	8	2	1	0	3
80	10	5	3	0	7
100	11	7	3	0	10
120	12	10	4	0	14
140	13	12	5	0	17
160	16	18	7	0	25
180	14	17	7	0	24
200	16	19	8	0	27
220	18	24	9	0	33
240	22	30	9	0	38
300	20	32	13	0	45
360	21	37	15	0	51

Run3-34~36

容積 10ml の配管反応器に、ポリアミド 12 (0.07g)、メタノール (2.1g)、グリコール酸 0.25 当量 (0.0067g) を加え、室温で窒素置換を行い密閉した。反応器を 340°C に予熱した電気炉に投入し、20 分毎の経時変化を 4 時間目まで取り、5,6 時間の経時変化を取った。その後、反応器を電気炉より取り出し、冷水浴による急冷却、およびドライアイス・エタノール下での冷却作業を施し反応を停止した。反応器が十分に冷却されたのを確認したのち、メタノールで反応混合物を取り出し捕集した。得られた反応混合物と内部標準物質として 1-デカノールをはかりとり、ガスクロマトグラフィー分析の分析試料とした。ガスクロマトグラフィー分析により積分値を計算、作成した検量線表からポリアミド 12 の 1 ユニットに対して各成分の収量を求めた。再現性をとるため同様の実験を 3 回を行い、収率はその平均をとった。

平均値

time (min)	1a (mol%)	2a (mol%)	3a (mol%)	4a (mol%)	合計
0	0	0	0	0	0
20	3	1	0	0	3
40	12	3	2	0	17
60	14	6	3	0	24
80	15	9	5	0	29
100	16	15	6	0	38
120	17	21	8	0	45
140	17	23	9	0	49
160	17	29	9	0	56
180	17	33	10	0	60
200	15	35	12	0	62
220	15	34	12	0	61
240	15	33	12	0	60
300	14	41	14	0	68
360	13	43	15	0	70

Run3-37~38

容積 10ml の配管反応器に、ポリアミド 12 (0.07g)、メタノール (2.1g)、グリコール酸 0.5 当量 (0.0134g)を加え、室温で窒素置換を行い密閉した。反応器を 340°Cに予熱した電気炉に投入し、20 分毎の経時変化を 4 時間目まで取り、5,6 時間の経時変化を取った。その後、反応器を電気炉より取り出し、冷水浴による急冷却、およびドライアイス・エタノール下での冷却作業を施し反応を停止した。反応器が十分に冷却されたのを確認したのち、メタノールで反応混合物を取り出し捕集した。得られた反応混合物と内部標準物質として 1-デカノールをはかりとり、ガスクロマトグラフィー分析の分析試料とした。ガスクロマトグラフィー分析により積分値を計算、作成した検量線表からポリアミド 12 の 1 ユニットに対して各成分の収量を求めた。再現性をとるため同様の実験を 2 回を行い、収率はその平均をとった。

平均値

time (min)	1a (mol%)	2a (mol%)	3a (mol%)	4a (mol%)	合計
0	0	0	0	0	0
20	4	1	1	0	5
40	11	2	1	0	14
60	13	7	3	0	23
80	13	11	4	0	28
100	15	22	8	0	44
120	16	26	7	0	49
140	13	28	10	0	51
160	13	31	10	0	54
180	12	30	12	0	54
200	13	37	11	0	61
220	12	37	12	0	60
240	12	42	14	0	68
300	10	37	12	0	58
360	9	52	16	0	77

Run3-39~41

容積 10ml の配管反応器に、ポリアミド 12 (0.07g)、メタノール (2.1g)、グリコール酸 0.75 当量 (0.0203g)を加え、室温で窒素置換を行い密閉した。反応器を 340°Cに予熱した電気炉に投入し、20 分毎の経時変化を 4 時間目まで取り、5,6 時間の経時変化を取った。その後、反応器を電気炉より取り出し、冷水浴による急冷却、およびドライアイス・エタノール下での冷却作業を施し反応を停止した。反応器が十分に冷却されたのを確認したのち、メタノールで反応混合物を取り出し捕集した。得られた反応混合物と内部標準物質として 1-デカノールをはかりとり、ガスクロマトグラフィー分析の分析試料とした。ガスクロマトグラフィー分析により積分値を計算、作成した検量線表からポリアミド 12 の 1 ユニットに対して各成分の収量を求めた。再現性をとるため同様の実験を 3 回を行い、収率はその平均をとった。

平均値

time (min)	1a (mol%)	2a (mol%)	3a (mol%)	4a (mol%)	合計
0	0	0	0	0	0
20	1	0	0	0	1
40	12	4	2	0	18
60	13	7	3	0	22
80	13	13	5	0	31
100	14	19	5	0	38
120	13	23	7	0	43
140	13	21	6	0	40
160	12	28	9	0	49
180	11	30	9	0	50
200	11	32	11	0	54
220	11	34	11	0	56
240	11	35	11	0	56
300	12	41	13	0	65
360	10	39	13	0	62

Run3-42~44

容積 10ml の配管反応器に、ポリアミド 12 (0.07g)、メタノール (2.1g)、グリコール酸 1 当量 (0.0269g) を加え、室温で窒素置換を行い密閉した。反応器を 340°C に予熱した電気炉に投入し、20 分毎の経時変化を 4 時間目まで取り、5,6 時間の経時変化を取った。その後、反応器を電気炉より取り出し、冷水浴による急冷却、およびドライアイス・エタノール下での冷却作業を施し反応を停止した。反応器が十分に冷却されたのを確認したのち、メタノールで反応混合物を取り出し捕集した。得られた反応混合物と内部標準物質として 1-デカノールをはかりとり、ガスクロマトグラフィー分析の分析試料とした。ガスクロマトグラフィー分析により積分値を計算、作成した検量線表からポリアミド 12 の 1 ユニットに対して各成分の収量を求めた。再現性をとるため同様の実験を 3 回行い、収率はその平均をとった。

平均値

time (min)	1a (mol%)	2a (mol%)	3a (mol%)	4a (mol%)	合計
0	0	0	0	0	0
20	0	0	0	0	0
40	12	3	2	0	16
60	13	11	4	0	28
80	12	15	6	0	32
100	12	17	7	0	36
120	12	30	8	0	51
140	10	26	9	0	46
160	10	29	10	0	50
180	10	28	11	0	49
200	11	32	11	0	54
220	11	36	11	0	58
240	10	36	12	0	58
300	10	34	14	0	57
360	10	33	14	0	57

Run3-45~47

容積 10ml の配管反応器に、ポリアミド 12 (0.07g)、メタノール (2.1g)を加え、室温で窒素置換を行い密閉した。反応器を 350°Cに予熱した電気炉に投入し、20 分毎の経時変化を 4 時間目まで取り、5,6 時間の経時変化を取った。その後、反応器を電気炉より取り出し、冷水浴による急冷却、およびドライアイス-エタノール下での冷却作業を施し反応を停止した。反応器が十分に冷却されたのを確認したのち、メタノールで反応混合物を取り出し捕集した。得られた反応混合物と内部標準物質として 1-デカノールをはかりとり、ガスクロマトグラフィー分析の分析試料とした。ガスクロマトグラフィー分析により積分値を計算、作成した検量線表からポリアミド 12 の 1 ユニットに対して各成分の収率を求めた。再現性をとるため同様の実験を 3 回行い、収率はその平均をとった。

平均値

time (min)	1a (mol%)	2a (mol%)	3a (mol%)	4a (mol%)
0	0	0	0	0
20	2	0	0	0
40	12	3	2	0
60	14	4	3	0
80	16	9	4	0
100	17	13	6	0
120	17	17	6	0
140	17	18	7	0
160	17	25	9	0
180	16	31	11	0
200	15	31	11	0
220	14	39	14	0
240	14	39	14	0
300	12	45	16	0
360	12	39	15	0

Run3-48~50

容積 10ml の配管反応器に、ポリアミド 12 (0.07g)、メタノール (2.1g)、グリコール酸 0.25 当量 (0.0067g) を加え、室温で窒素置換を行い密閉した。反応器を 350°C に予熱した電気炉に投入し、20 分毎の経時変化を 4 時間目まで取り、5,6 時間の経時変化を取った。その後、反応器を電気炉より取り出し、冷水浴による急冷却、およびドライアイス・エタノール下での冷却作業を施し反応を停止した。反応器が十分に冷却されたのを確認したのち、メタノールで反応混合物を取り出し捕集した。得られた反応混合物と内部標準物質として 1-デカノールをはかりとり、ガスクロマトグラフィー分析の分析試料とした。ガスクロマトグラフィー分析により積分値を計算、作成した検量線表からポリアミド 12 の 1 ユニットに対して各成分の収量を求めた。再現性をとるため同様の実験を 3 回行い、収率はその平均をとった。

平均値

time (min)	1a (mol%)	2a (mol%)	3a (mol%)	4a (mol%)
0	0	0	0	0
20	2	1	0	0
40	13	3	2	0
60	14	6	4	0
80	16	10	5	0
100	15	14	7	0
120	15	19	8	0
140	16	20	8	0
160	15	26	8	0
180	15	26	10	0
200	15	28	11	0
220	14	29	12	0
240	13	32	13	0
300	12	32	14	0
360	10	33	15	0

Run3-51~53

容積 10ml の配管反応器に、ポリアミド 12 (0.07g)、メタノール (2.1g)、グリコール酸 0.5 当量 (0.0134g)を加え、室温で窒素置換を行い密閉した。反応器を 350°Cに予熱した電気炉に投入し、20 分毎の経時変化を 4 時間目まで取り、5,6 時間の経時変化を取った。その後、反応器を電気炉より取り出し、冷水浴による急冷却、およびドライアイス・エタノール下での冷却作業を施し反応を停止した。反応器が十分に冷却されたのを確認したのち、メタノールで反応混合物を取り出し捕集した。得られた反応混合物と内部標準物質として 1-デカノールをはかりとり、ガスクロマトグラフィー分析の分析試料とした。ガスクロマトグラフィー分析により積分値を計算、作成した検量線表からポリアミド 12 の 1 ユニットに対して各成分の収量を求めた。再現性をとるため同様の実験を 3 回行い、収率はその平均をとった。

平均値

time (min)	1a (mol%)	2a (mol%)	3a (mol%)	4a (mol%)
0	0	0	0	0
20	3	1	0	0
40	12	3	2	0
60	13	6	2	0
80	15	11	5	0
100	15	14	6	0
120	15	18	8	0
140	14	22	10	0
160	14	24	11	0
180	13	26	12	0
200	13	28	13	0
220	12	30	14	0
240	12	31	13	0
300	11	37	15	0
360	10	33	16	0

Run3-54~56

容積 10ml の配管反応器に、ポリアミド 12 (0.07g)、メタノール (2.1g)、グリコール酸 0.75 当量 (0.0203g)を加え、室温で窒素置換を行い密閉した。反応器を 350°Cに予熱した電気炉に投入し、20 分毎の経時変化を 4 時間目まで取り、5,6 時間の経時変化を取った。その後、反応器を電気炉より取り出し、冷水浴による急冷却、およびドライアイス・エタノール下での冷却作業を施し反応を停止した。反応器が十分に冷却されたのを確認したのち、メタノールで反応混合物を取り出し捕集した。得られた反応混合物と内部標準物質として 1-デカノールをはかりとり、ガスクロマトグラフィー分析の分析試料とした。ガスクロマトグラフィー分析により積分値を計算、作成した検量線表からポリアミド 12 の 1 ユニットに対して各成分の収量を求めた。再現性をとるため同様の実験を 3 回行い、収率はその平均をとった。

平均値

time (min)	1a (mol%)	2a (mol%)	3a (mol%)	4a (mol%)
0	0	0	0	0
20	3	1	0	0
40	14	7	3	0
60	14	15	5	0
80	14	18	6	0
100	13	25	9	0
120	13	30	11	0
140	12	31	10	0
160	11	32	13	0
180	12	34	13	0
200	10	37	14	0
220	11	38	14	0
240	10	42	15	0
300	10	43	16	0
360	9	49	16	0

Run3-57~59

容積 10ml の配管反応器に、ポリアミド 12 (0.07g)、メタノール (2.1g)、グリコール酸 1 当量 (0.0269g) を加え、室温で窒素置換を行い密閉した。反応器を 350°C に予熱した電気炉に投入し、20 分毎の経時変化を 4 時間目まで取り、5,6 時間の経時変化を取った。その後、反応器を電気炉より取り出し、冷水浴による急冷却、およびドライアイス・エタノール下での冷却作業を施し反応を停止した。反応器が十分に冷却されたのを確認したのち、メタノールで反応混合物を取り出し捕集した。得られた反応混合物と内部標準物質として 1-デカノールをはかりとり、ガスクロマトグラフィー分析の分析試料とした。ガスクロマトグラフィー分析により積分値を計算、作成した検量線表からポリアミド 12 の 1 ユニットに対して各成分の収量を求めた。再現性をとるため同様の実験を 3 回行い、収率はその平均をとった。

平均値

time (min)	1a (mol%)	2a (mol%)	3a (mol%)	4a (mol%)
0	0	0	0	0
20	4	1	0	0
40	13	6	2	0
60	13	16	4	0
80	15	24	6	0
100	14	35	7	0
120	13	36	9	0
140	12	44	10	0
160	12	45	11	0
180	12	51	12	0
200	12	46	13	0
220	11	45	13	0
240	11	46	14	0
300	11	52	14	0
360	11	47	13	0

Run3-60~62

容積 10ml の配管反応器に、ポリアミド 12 (0.07g)、メタノール (2.1g)を加え、室温で窒素置換を行い密閉した。反応器を 360°Cに予熱した電気炉に投入し、20 分毎の経時変化を 4 時間目まで取り、5,6 時間の経時変化を取った。その後、反応器を電気炉より取り出し、冷水浴による急冷却、およびドライアイス-エタノール下での冷却作業を施し反応を停止した。反応器が十分に冷却されたのを確認したのち、メタノールで反応混合物を取り出し捕集した。得られた反応混合物と内部標準物質として 1-デカノールをはかりとり、ガスクロマトグラフィー分析の分析試料とした。ガスクロマトグラフィー分析により積分値を計算、作成した検量線表からポリアミド 12 の 1 ユニットに対して各成分の収率を求めた。再現性をとるため同様の実験を 3 回行い、収率はその平均をとった。

平均値

time (min)	1a (mol%)	2a (mol%)	3a (mol%)	4a (mol%)
0	0	0	0	0
20	4	1	0	0
40	14	4	2	0
60	19	14	4	0
80	21	33	8	0
100	19	39	11	0
120	18	47	13	0
140	19	44	12	0
160	15	56	15	0
180	13	55	16	0
200	12	60	16	0
220	11	61	19	0
240	12	62	17	0
300	11	68	18	0
360	10	64	16	0

Run3-63~65

容積 10ml の配管反応器に、ポリアミド 12 (0.07g)、メタノール (2.1g)、グリコール酸 0.25 当量 (0.0067g) を加え、室温で窒素置換を行い密閉した。反応器を 360°C に予熱した電気炉に投入し、20 分毎の経時変化を 4 時間目まで取り、5,6 時間の経時変化を取った。その後、反応器を電気炉より取り出し、冷水浴による急冷却、およびドライアイス・エタノール下での冷却作業を施し反応を停止した。反応器が十分に冷却されたのを確認したのち、メタノールで反応混合物を取り出し捕集した。得られた反応混合物と内部標準物質として 1-デカノールをはかりとり、ガスクロマトグラフィー分析の分析試料とした。ガスクロマトグラフィー分析により積分値を計算、作成した検量線表からポリアミド 12 の 1 ユニットに対して各成分の収量を求めた。再現性をとるため同様の実験を 3 回行い、収率はその平均をとった。

平均値

time (min)	1a (mol%)	2a (mol%)	3a (mol%)	4a (mol%)
0	0	0	0	0
20	3	1	0	0
40	15	6	2	0
60	16	9	5	0
80	16	17	8	0
100	15	26	10	0
120	15	28	12	0
140	14	32	13	0
160	12	34	15	0
180	13	41	15	1
200	12	37	16	0
220	11	38	17	0
240	11	38	16	0
300	11	40	18	0
360	10	43	16	0

Run3-66~68

容積 10ml の配管反応器に、ポリアミド 12 (0.07g)、メタノール (2.1g)、グリコール酸 0.5 当量 (0.0134g)を加え、室温で窒素置換を行い密閉した。反応器を 360°Cに予熱した電気炉に投入し、20 分毎の経時変化を 4 時間目まで取り、5,6 時間の経時変化を取った。その後、反応器を電気炉より取り出し、冷水浴による急冷却、およびドライアイス・エタノール下での冷却作業を施し反応を停止した。反応器が十分に冷却されたのを確認したのち、メタノールで反応混合物を取り出し捕集した。得られた反応混合物と内部標準物質として 1-デカノールをはかりとり、ガスクロマトグラフィー分析の分析試料とした。ガスクロマトグラフィー分析により積分値を計算、作成した検量線表からポリアミド 12 の 1 ユニットに対して各成分の収量を求めた。再現性をとるため同様の実験を 3 回行い、収率はその平均をとった。

平均値

time (min)	1a (mol%)	2a (mol%)	3a (mol%)	4a (mol%)
0	0	0	0	0
20	7	2	1	0
40	14	7	4	0
60	15	13	6	0
80	15	21	9	0
100	15	25	11	0
120	14	34	13	0
140	13	35	15	0
160	12	28	15	0
180	12	41	16	0
200	11	45	18	0
220	10	35	17	0
240	10	42	18	0
300	10	35	18	0
360	10	35	16	0

Run3-69~71

容積 10ml の配管反応器に、ポリアミド 12 (0.07g)、メタノール (2.1g)、グリコール酸 0.75 当量 (0.0203g)を加え、室温で窒素置換を行い密閉した。反応器を 360°Cに予熱した電気炉に投入し、20 分毎の経時変化を 4 時間目まで取り、5,6 時間の経時変化を取った。その後、反応器を電気炉より取り出し、冷水浴による急冷却、およびドライアイス・エタノール下での冷却作業を施し反応を停止した。反応器が十分に冷却されたのを確認したのち、メタノールで反応混合物を取り出し捕集した。得られた反応混合物と内部標準物質として 1-デカノールをはかりとり、ガスクロマトグラフィー分析の分析試料とした。ガスクロマトグラフィー分析により積分値を計算、作成した検量線表からポリアミド 12 の 1 ユニットに対して各成分の収量を求めた。再現性をとるため同様の実験を 3 回行い、収率はその平均をとった。

平均値

time (min)	1a (mol%)	2a (mol%)	3a (mol%)	4a (mol%)
0	0	0	0	0
20	2	0	0	0
40	14	10	4	0
60	12	15	7	0
80	13	25	10	0
100	11	28	12	0
120	11	29	15	0
140	11	31	13	0
160	11	28	14	0
180	10	30	15	0
200	10	44	16	0
220	10	41	13	0
240	9	34	14	0
300	9	31	13	0
360	10	38	13	0

Run3-72~74

容積 10ml の配管反応器に、ポリアミド 12 (0.07g)、メタノール (2.1g)、グリコール酸 1 当量 (0.0269g) を加え、室温で窒素置換を行い密閉した。反応器を 360°C に予熱した電気炉に投入し、20 分毎の経時変化を 4 時間目まで取り、5,6 時間の経時変化を取った。その後、反応器を電気炉より取り出し、冷水浴による急冷却、およびドライアイス・エタノール下での冷却作業を施し反応を停止した。反応器が十分に冷却されたのを確認したのち、メタノールで反応混合物を取り出し捕集した。得られた反応混合物と内部標準物質として 1-デカノールをはかりとり、ガスクロマトグラフィー分析の分析試料とした。ガスクロマトグラフィー分析により積分値を計算、作成した検量線表からポリアミド 12 の 1 ユニットに対して各成分の収量を求めた。再現性をとるため同様の実験を 3 回行い、収率はその平均をとった。

平均値

time (min)	1a (mol%)	2a (mol%)	3a (mol%)	4a (mol%)
0	0	0	0	0
20	4	1	0	0
40	15	16	4	0
60	14	29	7	0
80	14	44	9	0
100	12	45	11	0
120	11	60	15	0
140	11	56	15	0
160	10	53	15	0
180	10	41	13	1
200	10	63	16	0
220	10	44	15	0
240	10	63	14	0
300	9	59	13	0
360	9	62	12	0

12-ヒドロキシドデカン酸メチルの合成

200ml ナスフラスコに 12-ヒドロキシドデカン酸 (1.3025g)、DMF を加え溶解させ、炭酸カリウム (0.8111g)、ヨウ化メチル (1.8ml) を加えた。室温で 20 時間攪拌後、水 200ml 加えた。ジエチルエーテル (30ml×3) にて抽出を行い、飽和食塩水 (50ml×1) で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。ろ過後、溶媒をエバポレーターで減圧留去した。カラムクロマトグラフィー(ヘキサン:酢酸エチル)を行い、12-ヒドロキシドデカン酸メチル (1.0556g) を 84% の収率で得た。

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 3.65 (s, 3H), 3.68 (t, $J = 6.9$ Hz, 2H), 2.28 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 1.56 (m, 4H), 1.38 (m, 14H)

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 174.47, 63.13, 51.53, 34.19, 32.87, 29.64, 29.62, 29.59, 29.56, 29.55, 29.47, 29.30, 29.20, 29.19, 25.80, 25.79, 25.02

12-ブロモドデカン酸メチルの合成

200ml ナスフラスコに 12-ヒドロキシドデカン酸 (1.5186g)、DMF を加え溶解させた。トリフェニルホスフィン (3.448g)、N-ブロモコハク酸 (2.3687g) を加えた。室温で 19 時間攪拌後、水 50ml を加えた。ヘキサン (50ml×3) にて抽出を行い、飽和食塩水 (50ml×1) で洗浄を行った。無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。ろ過後、溶媒をエバポレーターで減圧留去した。カラムクロマトグラフィー(ヘキサン:酢酸エチル=80:1)にて精製し、12-ブロモドデカン酸メチル (1.3498g) を 70% の収率で得た。

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 3.66 (s, 3H), 3.40 (t, $J = 6.9$ Hz, 2H), 2.29 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 1.66 (m, 2H), 1.31 (m, 12H)

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 174.45, 51.54, 34.02, 34.15, 32.91, 29.53, 29.48, 29.46, 29.31, 29.21, 28.83, 28.25, 25.03

N,N-ジメチルドデカン酸メチルの合成

200ml ナスフラスコに 12-ブロモドデカン酸メチル (1.6938g)、THF を加え溶解させ、ジメチルアミン (16ml) を加えた。0°C で 12 時間攪拌後、水 50ml を加えた。酢酸エチル (30ml×3) にて抽出を行い、飽和食塩水 (50ml×1) で洗浄を行った。無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。ろ過後、溶媒をエバポレーターで減圧留去した。カラムクロマトグラフィー(ヘキサン:酢酸エチル=50:1)にて精製を行い、*N,N*-ジメチルドデカン酸メチル (0.9575g) を 64% の収率で得た。

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 3.63 (s, 3H), 3.62 (t, *J* = 6.9 Hz, 2H), 2.29 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 2.22 (m 8H), 1.61 (m, 2H), 1.26 (m, 14H)

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 174.40, 60.05, 51.49, 45.60, 34.19, 29.68, 29.63, 29.60, 29.49, 29.50, 29.31, 29.22, 27.87, 27.56, 25.02

12-メトキドデカン酸メチルの合成

100ml ナスフラスコに 12-ブロモドデカン酸メチル (1.3111g)、メタノールを加え溶解させ、テトラブチルアンモニウムブロマイドを少量加えた。60°C で 17 時間攪拌後、水 50ml を加えた。酢酸エチル (30ml×3) にて、抽出を行い、炭酸水素ナトリウム水溶液 (50ml×1) で洗浄を行った。無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。ろ過後、溶媒をエバポレーターで減圧留去した。カラムクロマトグラフィー(ヘキサン:酢酸エチル=80:1)にて精製を行い、12-メトキドデカン酸メチル (0.2603g) を 24% の収率で得た。

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 3.65 (s, 3H), 3.35 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H), 3.31 (s, 3H) 2.29 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 1.56 (m 4H), 1.26 (m, 14H)

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 174.45, 73.05, 58.60, 51.52, 34.20, 29.72, 29.63, 29.58, 29.56, 29.50, 29.31, 29.22, 27.21, 25.02

第四章の実験

N,N-ジメチル-2-アミノカプロラクタムの合成

L-2-アミノカプロラクタム塩酸 (3.293g)、トリエチルアミン (2.77ml)、アセトニトリル (100ml) を 300ml 三角フラスコに加えた。次いで酢酸 (0.11ml)、37%ホルムアルデヒド水溶液 (16.23g) を加え、攪拌を開始した。ナトリウムトリアセトキシボロヒドリド (12.716g) を加え室温で 8 時間反応させた。反応後、溶媒を減圧留去し、10%水酸化ナトリウム水溶液(200)を加えた。塩化メチレン (200ml) で 4 回抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、濃縮した。塩化メチレン(20ml)を加え 4M 塩化水素-ジオキサン溶液を氷浴下にて加え、溶媒を減圧留去した。イソプロパノールとヘキサンで再結晶を行い、白色結晶を得た。得られた結晶を水 (10ml) に溶かし、1N 水酸化ナトリウム水溶液で塩基性にした後に、塩化メチレン (100ml) で 4 回抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。濃縮後、無色油状物質 (0.8878g) が得られた。

Colorless oil; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +15.1$ (c 0.98, CHCl_3)

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 6.99 (s, 1H), 3.48 (dt, $J = 14.6, 6.9$ Hz, 1H), 2.98-2.86 (m, 1H), 2.86-2.79 (m, 1H), 2.20 (s, 6H), 1.83 (qd, $J = 8.6, 8.1, 4.0$ Hz, 1H), 1.71-1.60 (m, 2H), 1.58-1.40 (m, 3H)

^{13}C NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 178.1, 69.7, 42.5 (2C), 41.3, 29.6, 26.9, 25.5
HRMS (ESI-TOF) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ Calcd for $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}$ 157.1341; Found 157.1341.

Run4-1

容積 10ml の配管反応器に、L-リジン (0.1g)、超純水 (2.5g)を加え、室温で窒素置換を行い密閉した。反応器を 250°Cに予熱した電気炉に投入し、30 分反応させた。その後、反応器を電気炉より取り出し、冷水浴による急冷却、およびドライアイス・エタノール下での冷却作業を施し反応を停止した。反応器が十分に冷却されたのを確認したのち、メタノールで反応混合物を取り出し捕集した。得られた反応混合物と内部標準物質として L-バリンをはかりとり、HPLC 分析の分析試料とした。HPLC 分析により積分値を計算、作成した検量線表から 2-アミノカプロラクタムの収率を求めた。原料の L-リジンに対し、アミノカプロラクタムの収率は 10%であった。

Run4-2

容積 10ml の配管反応器に、L-リジン (0.1g)、メタノール (2.5g)を加え、室温で窒素置換を行い密閉した。反応器を 250°Cに予熱した電気炉に投入し、30 分反応させた。その後、反応器を電気炉より取り出し、冷水浴による急冷却、およびドライアイス・エタノール下での冷却作業を施し反応を停止した。反応器が十分に冷却されたのを確認したのち、メタノールで反応混合物を取り出し捕集した。得られた反応混合物と内部標準物質として L-バリンをはかりとり、HPLC 分析の分析試料とした。HPLC 分析により積分値を計算、作成した検量線表から 2-アミノカプロラクタムの収率を求めた。原料の L-リジンに対し、アミノカプロラクタムの収率は 55%であった。

Run4-3

容積 10ml の配管反応器に、L-リジン (0.1g)、メタノール (2g)、超純水 (0.5g)を加え、室温で窒素置換を行い密閉した。反応器を 250°Cに予熱した電気炉に投入し、30 分反応させた。その後、反応器を電気炉より取り出し、冷水浴による急冷却、およびドライアイス・エタノール下での冷却作業を施し反応を停止した。反応器が十分に冷却されたのを確認したのち、メタノールで反応混合物を取り出し捕集した。得られた反応混合物と内部標準物質として L-バリンをはかりとり、HPLC 分析の分析試料とした。HPLC 分析により積分値を計算、作成した検量線表から 2-アミノカプロラクタムの収率を求めた。原料の L-リジンに対し、アミノカプロラクタムの収率は 72%であった。

Run4-4

容積 10ml の配管反応器に、L-リジン (0.1g)、メタノール (1.9g)、超純水 (0.6g) を加え、室温で窒素置換を行い密閉した。反応器を 250°C に予熱した電気炉に投入し、30 分反応させた。その後、反応器を電気炉より取り出し、冷水浴による急冷却、およびドライアイス-エタノール下での冷却作業を施し反応を停止した。反応器が十分に冷却されたのを確認したのち、メタノールで反応混合物を取り出し捕集した。得られた反応混合物と内部標準物質として L-バリンをはかりとり、HPLC 分析の分析試料とした。HPLC 分析により積分値を計算、作成した検量線表から 2-アミノカプロラクタムの収率を求めた。原料の L-リジンに対し、アミノカプロラクタムの収率は 72% であった。

Run4-5

容積 10ml の配管反応器に、L-リジン (0.1g)、n-プロパノール (1.9g)、超純水 (0.6g) を加え、室温で窒素置換を行い密閉した。反応器を 250°C に予熱した電気炉に投入し、30 分反応させた。その後、反応器を電気炉より取り出し、冷水浴による急冷却、およびドライアイス-エタノール下での冷却作業を施し反応を停止した。反応器が十分に冷却されたのを確認したのち、メタノールで反応混合物を取り出し捕集した。得られた反応混合物と内部標準物質として L-バリンをはかりとり、HPLC 分析の分析試料とした。HPLC 分析により積分値を計算、作成した検量線表から 2-アミノカプロラクタムの収率を求めた。原料の L-リジンに対し、アミノカプロラクタムの収率は 56% であった。

Run4-6

容積 10ml の配管反応器に、L-リジン (0.1g)、イソプロパノール (1.9g)、超純水 (0.6g) を加え、室温で窒素置換を行い密閉した。反応器を 250°C に予熱した電気炉に投入し、30 分反応させた。その後、反応器を電気炉より取り出し、冷水浴による急冷却、およびドライアイス-エタノール下での冷却作業を施し反応を停止した。反応器が十分に冷却されたのを確認したのち、メタノールで反応混合物を取り出し捕集した。得られた反応混合物と内部標準物質として L-バリンをはかりとり、HPLC 分析の分析試料とした。HPLC 分析により積分値を計算、作成した検量線表から 2-アミノカプロラクタムの収率を求めた。原料の L-リジンに対し、アミノカプロラクタムの収率は 60% であった。

Run4-7

容積 10ml の配管反応器に、L-リジン (0.1g)、トルエン (1.9g)、超純水 (0.6g) を加え、室温で窒素置換を行い密閉した。反応器を 250°C に予熱した電気炉に投入し、30 分反応させた。その後、反応器を電気炉より取り出し、冷水浴による急冷却、およびドライアイス-エタノール下での冷却作業を施し反応を停止した。反応器が十分に冷却されたのを確認したのち、メタノールで反応混合物を取り出し捕集した。得られた反応混合物と内部標準物質として L-バリンをはかりとり、HPLC 分析の分析試料とした。HPLC 分析により積分値を計算、作成した検量線表から 2-アミノカプロラクタムの収率を求めた。原料の L-リジンに対し、アミノカプロラクタムの収率は 24% であった。

Run4-8

容積 10ml の配管反応器に、L-リジン (0.1g)、メタノール (2.5g) を加え、室温で窒素置換を行い密閉した。反応器を 250°C に予熱した電気炉に投入し、30 分反応させた。その後、反応器を電気炉より取り出し、冷水浴による急冷却、およびドライアイス-エタノール下での冷却作業を施し反応を停止した。反応器が十分に冷却されたのを確認したのち、メタノールで反応混合物を取り出し捕集した。得られた反応混合物と内部標準物質として L-バリンをはかりとり、HPLC 分析の分析試料とした。HPLC 分析により積分値を計算、作成した検量線表から 2-アミノカプロラクタムの収率を求めた。原料の L-リジンに対し、アミノカプロラクタムの収率は 5% であった。

Run4-9

容積 10ml の配管反応器に、L-リジン (0.1g)、メタノール (1.9g)、超純水 (0.6g) を加え、室温で窒素置換を行い密閉した。反応器を 220°C に予熱した電気炉に投入し、40 分反応させた。その後、反応器を電気炉より取り出し、冷水浴による急冷却、およびドライアイス-エタノール下での冷却作業を施し反応を停止した。反応器が十分に冷却されたのを確認したのち、メタノールで反応混合物を取り出し捕集した。得られた反応混合物と内部標準物質として L-バリンをはかりとり、HPLC 分析の分析試料とした。HPLC 分析により積分値を計算、作成した検量線表から 2-アミノカプロラクタムの収率を求めた。原料の L-リジンに対し、アミノカプロラクタムの収率は 72% であった。

Run4-10

容積 10ml の配管反応器に、L-リジン (0.1g)、メタノール (1.9g)、超純水 (0.6g) を加え、室温で窒素置換を行い密閉した。反応器を 130°C に予熱した電気炉に投入し、6 時間反応させた。その後、反応器を電気炉より取り出し、冷水浴による急冷却、およびドライアイス-エタノール下での冷却作業を施し反応を停止した。反応器が十分に冷却されたのを確認したのち、メタノールで反応混合物を取り出し捕集した。得られた反応混合物と内部標準物質として L-バリンをはかりとり、HPLC 分析の分析試料とした。HPLC 分析により積分値を計算、作成した検量線表から 2-アミノカプロラクタムの収率を求めた。原料の L-リジンに対し、アミノカプロラクタムの収率は 13% であった。

Run4-11

容積 10ml の配管反応器に、L-リジン (0.1g)、メタノール (1.9g)、超純水 (0.6g) を加え、室温で窒素置換を行い密閉した。反応器を 250°C に予熱した電気炉に投入し、5 分毎の経時変化を 30 分まで取った。その後、反応器を電気炉より取り出し、冷水浴による急冷却、およびドライアイス-エタノール下での冷却作業を施し反応を停止した。反応器が十分に冷却されたのを確認したのち、メタノールで反応混合物を取り出し捕集した。得られた反応混合物と内部標準物質として L-バリンをはかりとり、HPLC 分析の分析試料とした。HPLC 分析により積分値を計算、作成した検量線表から各化合物の収率を求めた。

time (min)	L-リジン (mol%)	D-リジン (mol%)	L-ACL (mol%)	D-ACL (mol%)
5	97	3	0	0
10	83	6	5	1
15	39	12	19	9
20	2	2	31	35
25	1	1	33	40
30	1	1	32	39

Run4-12

容積 10ml の配管反応器に、L-リジン (0.1g)、メタノール (1.9g)、超純水 (0.6g) を加え、室温で窒素置換を行い密閉した。反応器を 220°C に予熱した電気炉に投入し、5 分毎の経時変化を 40 分まで取った。その後、反応器を電気炉より取り出し、冷水浴による急冷却、およびドライアイス・エタノール下での冷却作業を施し反応を停止した。反応器が十分に冷却されたのを確認したのち、メタノールで反応混合物を取り出し捕集した。得られた反応混合物と内部標準物質として L-バリンをはかりとり、HPLC 分析の分析試料とした。HPLC 分析により積分値を計算、作成した検量線表から各化合物の収率を求めた。

time (min)	L-リジン (mol%)	D-リジン (mol%)	L-ACL (mol%)	D-ACL (mol%)
5	99	0	0	0
10	94	0	0	0
15	76	3	3	0
20	49	9	14	4
25	30	11	19	6
30	10	6	31	28
35	4	3	34	35
40	2	2	32	41

Run4-13

容積 10ml の配管反応器に、L-リジン (0.1g)、メタノール (1.9g)、超純水 (0.6g) を加え、室温で窒素置換を行い密閉した。反応器を 180°C に予熱した電気炉に投入し、30 分毎の経時変化を 3 時間まで取った。その後、反応器を電気炉より取り出し、冷水浴による急冷却、およびドライアイス・エタノール下での冷却作業を施し反応を停止した。反応器が十分に冷却されたのを確認したのち、メタノールで反応混合物を取り出し捕集した。得られた反応混合物と内部標準物質として L-バリンをはかりとり、HPLC 分析の分析試料とした。HPLC 分析により積分値を計算、作成した検量線表から各化合物の収率を求めた。

time (min)	L-リジン (mol%)	D-リジン (mol%)	L-ACL (mol%)	D-ACL (mol%)
30	52	3	5	1
60	17	6	21	17
90	5	4	26	39
120	5	4	35	23
150	2	2	38	31
180	2	2	33	40

Run4-14

容積 10ml の配管反応器に、L-リジン (0.1g)、メタノール (1.9g)、超純水 (0.6g) を加え、室温で窒素置換を行い密閉した。反応器を 130°C に予熱した電気炉に投入し、1 時間毎の経時変化を 6 時間まで取った。その後、反応器を電気炉より取り出し、冷水浴による急冷却、およびドライアイス-エタノール下での冷却作業を施し反応を停止した。反応器が十分に冷却されたのを確認したのち、メタノールで反応混合物を取り出し捕集した。得られた反応混合物と内部標準物質として L-バリンをはかりとり、HPLC 分析の分析試料とした。HPLC 分析により積分値を計算、作成した検量線表から各化合物の収率を求めた。

time (min)	L-リジン (mol%)	D-リジン (mol%)	L-ACL (mol%)
60	98	0	0
120	94	0	2
180	80	2	7
240	85	1	5
300	66	2	10
360	62	2	9

Run4-15

容積 5ml の配管反応器に、L-2-アミノカプロラクタム (0.05g)、メタノール (0.95g)、超純水 (0.3g) を加え、室温で窒素置換を行い密閉した。反応器を 250°C に予熱した電気炉に投入し、30 分反応させた。その後、反応器を電気炉より取り出し、冷水浴による急冷却、およびドライアイス-エタノール下での冷却作業を施し反応を停止した。反応器が十分に冷却されたのを確認したのち、メタノールで反応混合物を取り出し捕集した。得られた反応混合物と内部標準物質として L-バリンをはかりとり、HPLC 分析の分析試料とした。HPLC 分析により積分値を計算、作成した検量線表から L-2-アミノカプロラクタムのエナンチオ過剰率(ee)を求めた。得られた L-2-アミノカプロラクタムの ee は 0%であった。

Run4-16

容積 5ml の配管反応器に、L-2-アミノカプロラクタム (0.05g)、メタノール (0.95g)、超純水 (0.3g)を加え、室温で窒素置換を行い密閉した。反応器を 130°C に予熱した電気炉に投入し、4 時間反応させた。その後、反応器を電気炉より取り出し、冷水浴による急冷却、およびドライアイス・エタノール下での冷却作業を施し反応を停止した。反応器が十分に冷却されたのを確認したのち、メタノールで反応混合物を取り出し捕集した。得られた反応混合物と内部標準物質として L-バリンをはかりとり、HPLC 分析の分析試料とした。HPLC 分析により積分値を計算、作成した検量線表から L-2-アミノカプロラクタムのエナンチオ過剰率(ee)を求めた。得られた L-2-アミノカプロラクタムの ee は 74%であった。

Run4-17

容積 5ml の配管反応器に、L-2-アミノカプロラクタム (0.05g)、脱水トルエン (1.25g)を加え、室温で窒素置換を行い密閉した。反応器を 250°C に予熱した電気炉に投入し、30 分反応させた。その後、反応器を電気炉より取り出し、冷水浴による急冷却、およびドライアイス・エタノール下での冷却作業を施し反応を停止した。反応器が十分に冷却されたのを確認したのち、メタノールで反応混合物を取り出し捕集した。得られた反応混合物と内部標準物質として L-バリンをはかりとり、HPLC 分析の分析試料とした。HPLC 分析により積分値を計算、作成した検量線表から L-2-アミノカプロラクタムのエナンチオ過剰率(ee)を求めた。得られた L-2-アミノカプロラクタムの ee は 42%であった。

Run4-18

容積 5ml の配管反応器に、L-2-ジメチルアミノカプロラクタム (0.05g)、メタノール (0.95g)、超純水 (0.3g)を加え、室温で窒素置換を行い密閉した。反応器を 250°C に予熱した電気炉に投入し、15 分反応させた。その後、反応器を電気炉より取り出し、冷水浴による急冷却、およびドライアイス・エタノール下での冷却作業を施し反応を停止した。反応器が十分に冷却されたのを確認したのち、メタノールで反応混合物を取り出し捕集した。得られた反応混合物と内部標準物質としてジメチルアセトアミドをはかりとり、HPLC 分析の分析試料とした。HPLC 分析により積分値を計算、作成した検量線表から L-2-アミノカプロラクタムのエナンチオ過剰率(ee)を求めた。得られた L-2-アミノカプロラクタムの ee は 0%であった。

Run4-19

容積 5ml の配管反応器に、L-2-ジメチルアミノカプロラクタム (0.05g)、トルエン (0.95g)、超純水 (0.3g)を加え、室温で窒素置換を行い密閉した。反応器を 250°Cに予熱した電気炉に投入し、15 分反応させた。その後、反応器を電気炉より取り出し、冷水浴による急冷却、およびドライアイス-エタノール下での冷却作業を施し反応を停止した。反応器が十分に冷却されたのを確認したのち、メタノールで反応混合物を取り出し捕集した。得られた反応混合物と内部標準物質としてジメチルアセトアミドをはかりとり、HPLC 分析の分析試料とした。HPLC 分析により積分値を計算、作成した検量線表から L-2-アミノカプロラクタムのエナンチオ過剰率(ee)を求めた。得られた L-2-アミノカプロラクタムの ee は 3%であった。

Run4-20

容積 5ml の配管反応器に、L-2-ジメチルアミノカプロラクタム (0.05g)、脱水トルエン (1.25g)を加え、室温で窒素置換を行い密閉した。反応器を 250°Cに予熱した電気炉に投入し、15 分反応させた。その後、反応器を電気炉より取り出し、冷水浴による急冷却、およびドライアイス-エタノール下での冷却作業を施し反応を停止した。反応器が十分に冷却されたのを確認したのち、メタノールで反応混合物を取り出し捕集した。得られた反応混合物と内部標準物質としてジメチルアセトアミドをはかりとり、HPLC 分析の分析試料とした。HPLC 分析により積分値を計算、作成した検量線表から L-2-アミノカプロラクタムのエナンチオ過剰率(ee)を求めた。得られた L-2-アミノカプロラクタムの ee は 94%であった。

第七章 参考文献

第一章

- 1) 経済産業省 エネルギー資源庁 平成 25 年度エネルギーに関する年次報告
- 2) a) 内閣府 国民経済計算(GDP)
b) 経済産業省 エネルギー資源庁 統合エネルギー統計
- 3) 公益財団法人 日本産業廃棄物処理センター
- 4) 環境省 産業廃棄物の排出及び処理状況など(平成 24 年度実績)
- 5) 環境省 一般廃棄物の排出及び処理状況など(平成 25 年度)
- 6) (一社) プラスチック循環利用協会 2013 年プラスチック製品の生産・廃棄・再資源化・処理処分の状況
- 7) 農林水産省 第 7 回バイオマス活用推進会議配布資料
- 8) プラスチックリサイクルの基礎知識 2015、(社)プラスチック循環利用協会
- 9) 山城繊維工業株式会社 ホームページ
- 10) Aquafil 社 ホームページ
- 11) b) プラスチックリサイクルの基礎知識 2011、(社)プラスチック処理促進協会(2011)
c) 阪田祐作ほか、プラスチックの化学再資源化技術、シーエムシー出版 (2005)
d) 佐伯康治、「循環型社会構築のための容器包装プラスチックリサイクル成功への課題」、プラスチックス、Vol.50, No.11, p22-28
e) 阪田祐作、ケミカル・エンジニアリング、2000, 45, 138-147
f) 安井至、リサイクル、日本評論社 (2003)
- 12) Czernik, S.; Elam C. C.; Evans, R. J.; Meglen, R. R.; Moens, L.; Tatsumoto, K. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 1998, 46, 51-64
- 13) Shukla, S. R.; Harad, A.M.; Mahato, D. *J. Appl. Poly. Sci.* 2006, 100,186-189
- 14) 佐古 猛、岡島 いづみ、「超臨界のはなし」、日刊工業新聞社
- 15) Tagaya, H.; Suzuki, Y.; Kadokawa, J.; Karasu, M.; Chiba, K. *Chem. Lett.* 1997, 26, 47-48
- 16) Park, Y.; Hool, J. N.; Curtis, C. W.; Roberts, C. B. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001, 40, 15 756-767
- 17) Liac, W. D.; Lee, S. *Adv. Environ. Res.* 2001,6,9-16
- 18) Tagaya, H.; Shibasaki, Y.; Kato, C.; Kadokawa, J.; Hatano, B. *J. Mater. Cycles. Wast Manage.* 2004, 6, 1-5
- 19) Shibasaki, Y.; Kamimori, T.; Kadokawa, J.; Hatano, B.; Tagaya, H. *Polym. Degrad. Stab.* 2004, 83, 481-485
- 20) Meng, L.; Zhang, Y.; Huang, Y.; Shibata, M.; Yosomiya, R. *Polym. Degrad. Stab.* 2004, 83, 389-393

- 21) Genta, M.; Iwaya, T.; Sasaki, M.; Goto, M.; Hirose, T. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005, 44, 3894-3900
- 22) De Castro, R. E. N.; Vidotti, G.J.; Rubira, A.F.; Muniz, E.C. *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, 101, 2009-2016
- 24) Goto, M.; Koyamoto, H.; Kodama, A.; Hirose, T.; Nagaoka, S. *J. Phys. Condens. Matter.* 2002, 14, 11427-11430
- 25) 碓屋隆雄 監修、超臨界流体反応法の基礎と応用、(株)シーエムシー出版、1998
- 26) Goto, M.; Sasaki, M.; Hirose, T. *J. Mater. Sci.* 2006, 41, 1509-1515
- 27) a) Kamimura A., Oishi Y., Kaiso K., Sugimoto T., Kashiwagi K., *ChemSusChem* 2008, 1, 82;
b) Kaiso, K.; Sugimoto, T.; Kashiwagi, K.; Kamimura, A. *Chem. Lett.* 2011, 40, 370;
- 28) Kamimura, A.; Kaiso, K.; Suzuki, S.; Oishi, Y.; Ohara, Y.; Sugimoto, T.; Kashiwagi, K.; Yoshimoto, M. *Green Chem.* 2011, 13, 2055.

第二章

- 29) a)財務省貿易統計
b) e-start 政府統計
- 30) 2014 年度版 1 6 5 1 4 の化学商品、AGC 化学品カンパニー 旭硝子株式会社
- 31) 日本化学繊維協会 統計資料
- 32) a) Oku, T.; Ikariya, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002 41:3476-3479
b) Takebayashi, Y.; Morita, Y.; Sakai, H.; Abe, M.; Yoda, S.; Furuya, T.; Sugeta, T.; Otake, K. *Chem. Commun.* 2005, 31, 3965-3967

第四章

- 33) 味の素(株) ファクトシート 2011
- 34) a) Thale, Z.; Kinder, F. R.; Bair, K. W.; Bontempo, J.; Czuchta, A. M.; Versace, R. W.; Phillips, P. E.; Sanders, M. L.; Wattanasin, S.; Crews, P. *J. Org. Chem.* 2001, 66, 1733
b) Adamczeski, M.; Quinoa, E.; Crews, P. *J. Org. Chem.* 1990, 55, 240
c) Adamczeski, M.; Quinoa, E.; Crews, P. *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 647
d) Quinoa, E.; Adamczeski, M.; Crews, P.; Bakus, G. J. *J. Org. Chem.* 1986, 51, 4494.
- 35) Davidson, B. S.; Schumacher, R. W. *Tetrahedron* 1993, 49, 6569.
- 36) a) Boeckman, R. K. Jr.; Clark, T. J.; Shook, B. C. *Org. Lett.* 2002, 4, 2109
b) Kinder, F. R. Jr.; Wattanasin, S.; Versace, R. W.; Bair, K. W.; Bontempo, J.; Green, M. A.; Lu, Y. J.; Marepalli, H. R.; Phillips, P. E.; Roche, D.; Tran, L. D.; Wang, R.-M.; Waykole, L.; Xu, D. D. S.; Zabudoff, S. *J. Org. Chem.* 2001, 66, 2118
c) Marshall, J. A.; Luke, G. P.; *Synlett.* 1992, 1007

- d) Broka, C. A.; Ehrler, J. *Tetrahedron Lett.* 1991, 32, 5907.
- 37) a) Neitzel, M. L.; Aubele, D. L.; Marugg, J. L.; Jagodzinski, J. J.; Konradi, A. W.; Pleiss, M. A.; Szoke, B.; Zmolek, W.; Goldbach, E.; Quinn, K. P.; Sauer, J.-M.; Brigham, E. F.; Wallace, W.; Bova, M. P.; Hemphill, S.; Basi, G. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2011, 21, 3715
- b) Parker, M. F.; Bronson, J. J.; Barten, D. M.; Corsa, J. A.; Du, W.; Felsenstein, K. M.; Guss, V. L.; Izzarelli, D.; Loo, A.; McElhone, K. E.; Marcin, L. R.; Padmanabha, R.; Pak, R.; Polson, C. T.; Toyn, J. H.; Varma, S.; Wang, J.; Wong, V.; Zheng, M.; Roberts, S. B. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2007, 17, 5790.
- 38) Kronholm, J.; Vastamaki, P.; Rasanen, R.; Ahonen, K.; Riekkola, M-L. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006, 45, 3029-3035

謝 辞

本研究は、山口大学大学院医学系研究科 上村明男教授のご指導の下に行ったものである。終始懇切、丁寧にご指導いただきましたことに深く感謝の意を表します。そして、本論文の審査をお願い致しました山口大学大学院医学系研究科 村藤俊宏教授、理工学研究科 鬼村謙二郎教授、理工学研究科 西形孝司准教授、医学系研究科 川本拓治助教に深く御礼申し上げます。ポリアミド 12 の反応のシミュレーションを行っていただきました山口大学大学院医学系研究科 吉本誠准教授に深く御礼申し上げます。

また、インターンとして共同研究を進めてくださいました秋成優吾様、松谷一樹様、嘉藤一成様、池田功介様、田中佳季様に深く御礼申し上げます。

さらに本研究は、山口大学と宇部興産株式会社との包括連携の枠組みで進めたものでもあります。終始変らぬご指導とご鞭撻を賜りました山口大学産学公連携・イノベーション推進機構の浜本俊一様、宇部興産株式会社の杉瀬良二様、横田守久様、柏木公一様、西尾正幸様、海磯孝二様、末益猛様、杉本常実様、山中良典様、島川敏弘様、阿部真典様、冨雄一様に深く御礼申し上げます。

最後に、医学系研究科生命有機合成化学研究室の皆様の暖かい助言と励ましに感謝いたします。

平成 28 年 3 月