

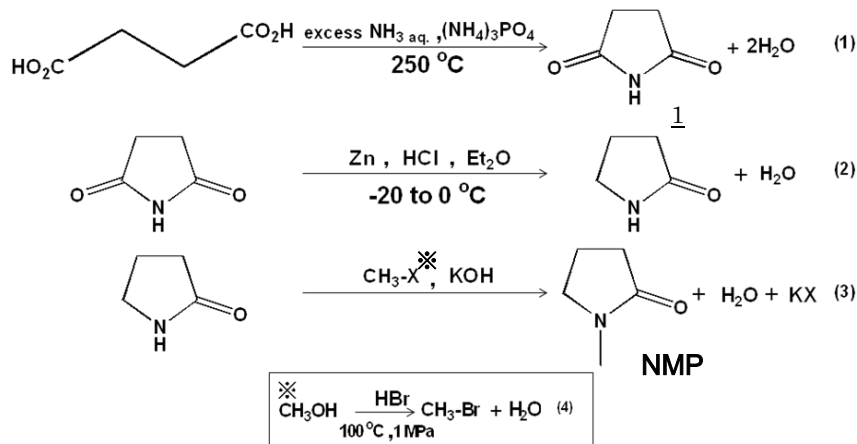
回収アンモニア水を利用した NMP 合成経路の提案と研究

(材料設計) 市川翔一

1. 背景・目的

リチウムイオン電池の製造過程では、電極板に活物質を接着するバインダーを溶解するために N-methyl-2-pyrrolidone(NMP)が利用されている。今後リチウムイオン電池の需要増加に伴い、NMP の需要も増加することが見込まれる。そのため、NMP を回収し、再利用する事業が行われている。ある回収・精製業者の NMP の回収率は 98%であり、残り 2%分の NMP は 1,4-ブタンジオールから常法で製造し補われている。

本研究の目的は、できる限り石油に依存しない NMP の合成経路の可能性を見出し不足分の NMP を補う方法提案することである(Scheme 1)。実験では最初にコハク酸とアンモニア水から NMP の前駆体である **1** を合成し、その反応条件に対する収率を検討した。



Scheme 1. Syntheses of (1) succinimide from succinic acid ^[1], (2) 2-pyrrolidone from succinimide ^[2] and (3) N-methyl-2-pyrrolidone from 2-pyrrolidone ^[3]

2. 実験

合成条件を Table 1 に示し、A を例に実験操作を記す。コハク酸 1.50 mol, リン酸三アンモニウム 5.80×10^{-3} mol をかくはん子と共に丸底フラスコへ入れ、28%アンモニア水を 2.5 min 毎に 0.30 mol 加える操作を 5 回行い(計 1.5 mol), 70 °C まで昇温した。3 h 加熱後、250 -255 °C までバス温を昇温しその後空冷した。

生成した茶褐色の結晶(0.968 mg)におよそ 60 °C のクロロホルム(30 mL)に加え、結晶を溶解し、吸引ろ過を行った後、ろ液を氷冷し再結晶した。得られた結晶をろ別した。この操作を 2 回繰り返し、精製を行った。

得られた結晶を核磁気共鳴装置(¹H-NMR), フーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR), 示差熱重量分析(TG-DTA)で同定した。

Table 1. Each reaction condition

Entry	Quantity of	
	NH ₃ aq.	Reaction time (h)
	/mol	
A	1.50	3
B	2.25	3
C	3.00	3
D	1.50	2
E	1.50	4

3. 結果・考察

同定結果を以下に示す。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) : $\delta = 2.82$ (4H, s), 8.88 ppm(1H, s)(Figure 1). IR (cm^{-1}) : 3100 (>NH), 3000 ($-\text{CH}_2-$), 1800 ($>\text{C}=\text{O}$), 1300($\text{C-N}<$).TG-DTA の結果では, 123 °C で重量一定で吸熱反応が観察され, 融解と判断した。これらの結果から生成物はコハク酸イミドであると同定した。

加えたアンモニア水の量の変化に対する収率の変化を Figure 2 に示す。アンモニア水の量を増加させたとき, Entry A, B, C それぞれの収率がアンモニア水の量に対応して増加することを確認した。これはアンモニア水の量に対応して反応頻度が増加したため, 1 の反応中間生成物であると予想されるコハク酸アンモニウムの生成量が増加することが原因であると考えられる。

70 °C での反応時間の変化に対する収率の変化を Figure 3 に示す。70 °C での反応時間を変化させたとき, Entry A, D, E それぞれの収率が比例関係にないことを確認した。これはコハク酸とアンモニア水の反応が加熱後 2 h で完結したことが原因であるため, 収率に変化が見られなかったと考えられる。

現在, 回収アンモニア水を利用した合成に関して検討している。また, 残り 2 つの反応に関しても今後検討していく予定である。

【参考文献】

- [1] E, Fuerst.; S, Winderl.; A, Wittwer.; H, Hoffmann. US Patent, 3,910,951 B1(07, Oct, 1975)
- [2] Yamada, S.; Toda, M.; Hirata, Y. *Organic Syntheses*, **6**, 289 (1988); **53**, 86 (1973)
- [3] Sheehan, J. C.; Bolhofer, V. A. *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 2786, (1950)

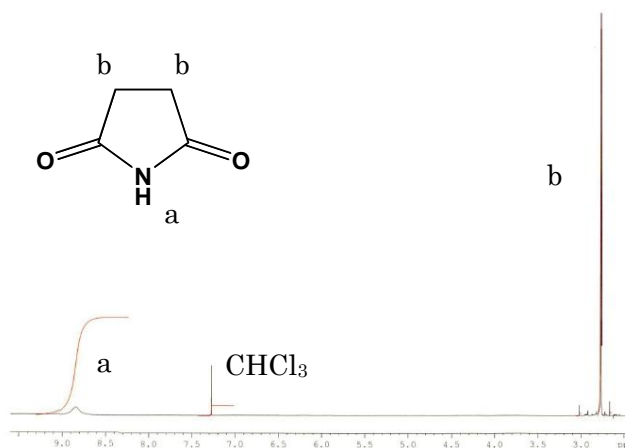


Figure 1. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of product

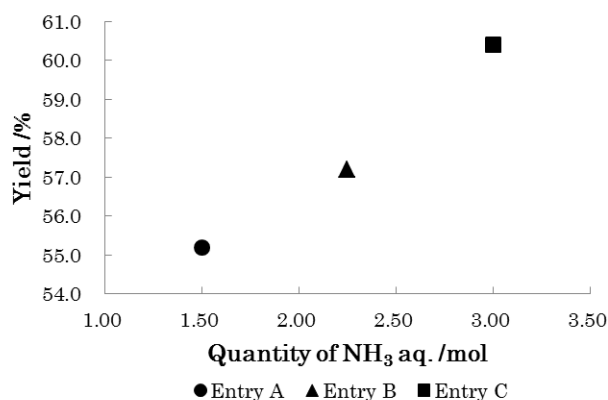


Figure 2. Yield vs. quantity of NH_3 aq.

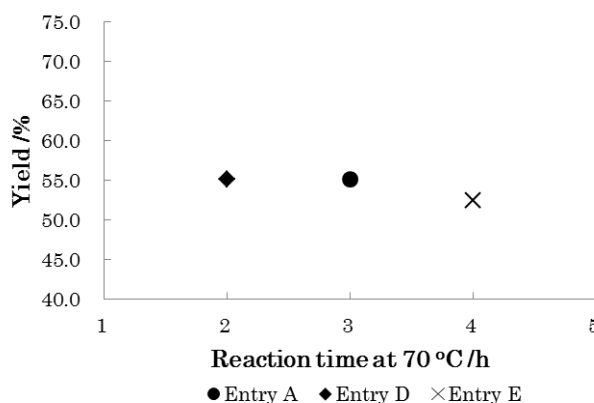


Figure 3. Yield vs. reaction time at 70 °C