

■受領No.1308

二酸化炭素の有効利用を指向した環境調和型有機分子触媒の創製

代表研究者

白川誠司

長崎大学大学院 水産・環境科学総合研究科 准教授



1. 研究目的

持続可能な社会を構築する上で、地球温暖化問題の解決は現代社会の大きな課題の一つである。このような背景の中、温室効果ガスとして知られる二酸化炭素の排出量を制限する取り組みが盛んに行われている。他方、化学的な観点から眺めると、二酸化炭素は安全・安価な炭素資源であり、これを化学物質の骨格内に取り込み、有用化合物の合成につなげることができれば、地球温暖化問題の新たな解決法へと導くことができる。このような観点から、エポキシドと二酸化炭素の反応による、工業的に重要な環状カーボネートの合成は、二酸化炭素の資源としての側面を引き出した非常に重要な反応である。このような流れの中、本反応を促進するための触媒反応系の開発が近年活発に行われており、有効な触媒が数多く報告されている。しかし、報告された反応系の多くは、高温・高圧条件を必要とし、比較的多量の金属触媒を用いて実施されていることから、真に実用的な反応系とするためには、依然多くの課題が残されているのが現状である。本研究では、温和な条件下での二酸化炭素固定化反応の実現を目指し、本反応に有効な環境調和型触媒反応系の構築を目指し、検討を行った。

2. 研究概要

近年我々および他の研究グループにより、温和な条件下での二酸化炭素固定化反応のための触媒

として、水酸基を有する二官能性第四級オニウム塩触媒が有効であることが報告されている。二官能性第四級オニウム塩の触媒設計に関する考察を基に、より実用的な触媒として、安価で入手容易なエチレングリコールとヨウ化カリウムから系内調製した、錯体触媒に着目した。本錯体触媒では、エチレングリコールの末端水酸基がエポキシドを活性化し、ヨウ化物アニオンが活性化されたエポキシドを求核攻撃する事で、反応を円滑に促進すると考えた(図1)。

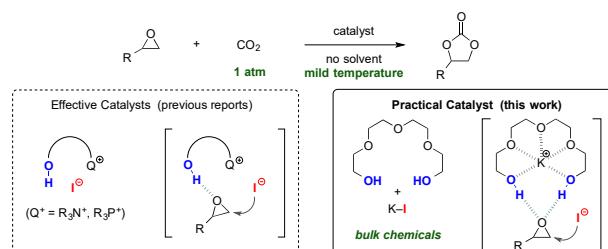


図 1. 温和な条件下での二酸化炭素固定化反応

設計した触媒系の効果を確かめるため、スチレンオキシドを基質とした二酸化炭素固定化反応を試みた(図2)。本反応はヨウ化カリウムのみを触媒とした場合には、ほとんど生成物を与えない。一方、テトラエチレングリコール-ヨウ化カリウム錯体触媒を用いた場合、室温でも反応は効果的に促進され、生成物を良好な収率で与えることがわかった。触媒の機能を明らかにする目的で、種々コントロール実験を行った。テトラエチレングリコ

ールの水酸基をメトキシ基とした場合や、ヨウ化カリウムを臭化カリウムや塩化カリウムへと置き換えた触媒では、触媒活性が大幅に低下することがわかった。これらの結果から、本反応を円滑に促進するための触媒設計として、エチレングリコールの水酸基およびヨウ化物イオンの両方が、重要であることが明らかになった。

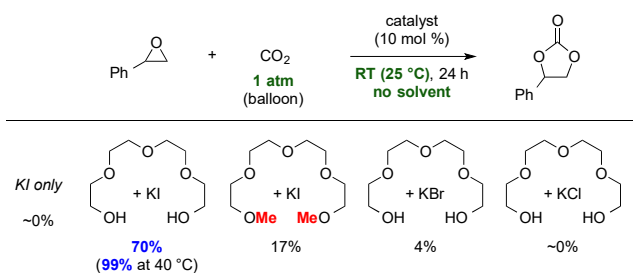


図 2. 触媒の効果

本反応は様々な基質に適用可能であり、対応する環状カーボネートを高収率で与えた。また、光学活性なエポキシドを基質として用いることで、光学活性環状カーボネートの合成にも適用可能であることを明らかにした(図3)。

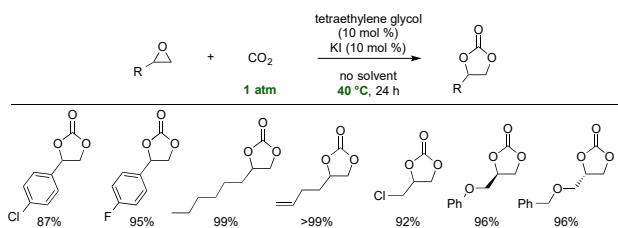


図 3. 基質一般性

また、本触媒反応系は大量合成への適用も可能であることを明らかにした。さらに、触媒のリサイクルに関する検討を行った。同一触媒を用い、10回繰り返し反応を行なったが、触媒活性の低下はほとんど見られず、触媒がリサイクル可能であることを明らかにした(図4)。これらの結果は、本触媒反応系の実用性を示す、非常に重要な結果であると考えている。

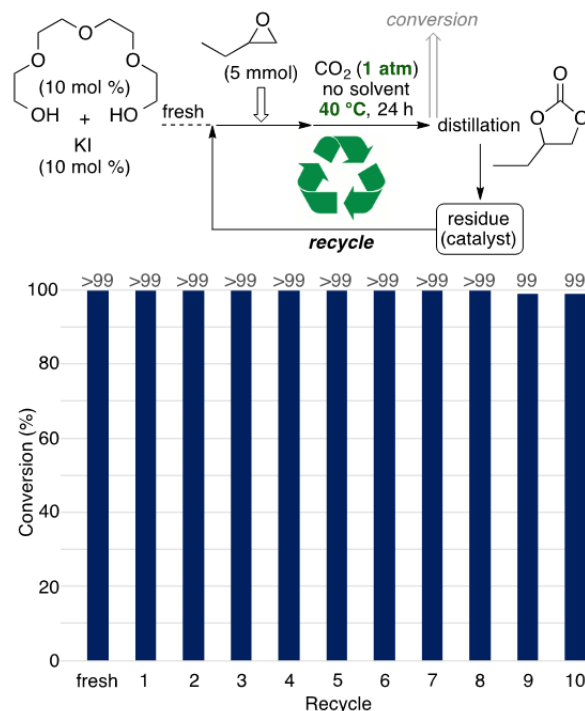


図 4. 触媒のリサイクル

以上本研究では、安価で入手容易なテトラエチレングリコール-ヨウ化カリウム錯体触媒が、温和な条件下での二酸化炭素固定化反応に有効であることを明らかにした。本触媒は、リサイクルも可能であり、実用的反応系であると言える。現在のところ、触媒活性が十分ではないが、この点を改良できれば真に実用的な反応系になると考えている。

3. 発表

Shiho Kaneko, Seiji Shirakawa, “Potassium Iodide-Tetraethylene Glycol Complex as a Practical Catalyst for CO₂ Fixation Reactions with Epoxides under Mild Conditions” ACS Sustainable Chem. Eng. 2017, 5 (4), 2836–2840.

Yusuke Kumatabara, Megumi Okada, Seiji Shirakawa, “Triethylamine Hydroiodide as a Simple Yet Effective Bifunctional Catalyst for CO₂ Fixation Reactions with Epoxides under Mild Conditions” ACS Sustainable Chem. Eng. 2017, 5 (8), 7295–7301.

Megumi Okada, Ryuichi Nishiyori, Shiho Kaneko,
Kazunobu Igawa, Seiji Shirakawa,
“KI-Tetraethylene Glycol Complex as an Effective
Catalyst for the Synthesis of Cyclic
Thiocarbonates from Epoxides and CS₂” Eur. J.
Org. Chem. 2018, (17), 2022–2027.

白川誠司、“二官能性有機分子触媒による温和な条件下での二酸化炭素固定化反応の開発” 第10回有機触媒シンポジウム、2017.11.30~12.1. 東北大学、仙台。

白川誠司、“二酸化炭素固定化反応のための実用的触媒反応系の開発” 第2回有機合成若手講演会、2018.1.20. 京都大学、京都。