

研究課題別評価

1 研究課題名: 超臨界二酸化炭素による高効率カルボニル化反応

2 研究者氏名: 榎木啓人

グループメンバー: 井畑 理 (研究期間 平成 14 年 2 月 ~ 平成 16 年 11 月)

3 研究の狙い:

二酸化炭素の有用化学品への化学変換は再生可能な資源の循環利用という観点から大きな意義がある。われわれは 31.1、7.38 MPa をこえる温度・圧力条件で形成される超臨界二酸化炭素に着目し、これを反応媒体と同時に反応物質として利用する二酸化炭素の変換反応の開発を目的として研究を行った。

超臨界流体が示す高拡散性、弱い溶媒和をはじめとする様々な特徴は、反応速度や選択性を決定する重要な因子であり、超臨界流体中の化学反応は既存の溶液反応の生産性を大きく上回ることがある。本研究では、合理的な反応設計を行う上で溶液系と同じように超臨界流体中の化学種に関する情報を得ることが重要と考え、高温、高圧条件に対応した分析手段として独自に開発した超臨界流体核磁気共鳴(NMR)装置を積極的に活用し、超臨界二酸化炭素中における触媒・反応物質の溶解性の評価や反応挙動の観測などの基礎的知見の収集を行った。その上で、ウレタン・ギ酸誘導体・カーボネートなどのカルボニル化合物を超臨界二酸化炭素から効率良く合成することを目的として、次のような課題に取り組んだ。

- (1) アミン類と二酸化炭素から生成するカルバミン酸誘導体を経る各種ウレタン(R₂NC(=O)OR')合成法の開発
- (2) 超臨界二酸化炭素の水素化反応によるギ酸誘導体合成に有効な触媒系の開発
- (3) アルコール類と二酸化炭素からのカーボネート(ROC(=O)OR)合成反応の設計

4 研究成果:

(1) 超臨界二酸化炭素を用いるアミン類からのウレタン合成

式1に示すようにアミン類は二酸化炭素と反応し、カルバミン酸やカルバミン酸塩を生成するが、通常条件下ではその平衡は大きく左に偏っていることが知られている。これに対し、超臨界二酸化炭素中ではカルバミン酸が安定に存在することが超臨界流体NMR装置による観測結果から明らかになっている。そこで、カルバミン酸誘導体を経る二酸化炭素の固定化反応を検討し、以下に示すようなウレタン合成反応を見いだした。



・超臨界二酸化炭素を用いる環状ウレタン合成

プロパルギルアミン類および、アミノメチルアレン類から生成するカルバミン酸の分子内付加反応が超臨界二酸化炭素下で効率良く進行し、いずれも環状ウレタン(2-オキサゾリジノン)を与えることを見いだした。いずれの反応も、ウレタン以外の副生物質がなく、余剰の二酸化炭素は容易に回収再使用できることから、実質的に環境調和型ゼロ・エミッション反応といえる。これらの結果は、様々な経路により、合成中間体として有用な 2-オキサゾリジノン類へと導くことができることを示すと同時に、ウレタン合成における超臨界二酸化炭素の有効性を実証するものである。

・超臨界二酸化炭素を用いるポリウレタン合成

三員環アミン(アジリジン類)と超臨界二酸化炭素との開環共重合による脂肪族ポリウレタン合成

に成功した。ポリウレタン生成反応はアジリジンの単独重合によるポリアミン生成反応との競争であり、高分子鎖内にウレタン部位とアミン部位が混在するが、反応条件(二酸化炭素密度)によりウレタン含有率をコントロールすることが可能であり、最大62%まで向上させることができた。一方、超臨界流体NMR装置による観測の結果、原料モノマーである 2-メチルアジリジンが超臨界二酸化炭素に溶解しているのに対して、重合生成物の二酸化炭素に対する溶解性は低く、反応途中で相分離を引き起こしていることを見いだした。そこで共溶媒として二酸化炭素及び重合生成物に対する親和性の高い *N,N*-ジメチルアセトアミド(DMAc)を加えると相分離を抑制することができ、ウレタン含有量および平均分子量を増加させることに成功した。

さらに、このポリウレタン共重合体は水溶液が温度変化にตอบสนองして白濁する、スイッチング挙動を示すことを見いだした。これは、重合物中にウレタン構造とアミン構造を同時に有することに起因しており、溶液状態における親水性と疎水性のバランスを必要とする温度応答機能を発現したものである。特筆すべきことに、共重合反応に用いる超臨界二酸化炭素の圧力・温度条件に応じて、生成高分子の機能を自在に制御することが可能であった。例えば、より高压条件下での反応生成物はウレタン構造が増加するため疎水性が向上し、先述のスイッチング温度(下限臨界溶液温度; LCST)が低下した。また、高い反応温度条件では、生成高分子鎖上のアミン部位からさらに生長反応が進む結果、多くの分岐を含むネットワーク構造をもつ共重合体の特異的に得られ、LCSTを低下させる要因となることがわかった。本系で合成されるポリウレタン共重合体は、26-85 の広い範囲にわたりLCSTが観測され、いずれも速い温度応答挙動を示した。これらの結果は、超臨界二酸化炭素によって二官能性高分子の一次構造のみならず、発現する機能の制御を実現した初めての例である。

(2) 両親媒性高分子担持金属触媒による超臨界二酸化炭素の水素化反応

ルテニウム触媒を用いる二酸化炭素の水素化反応は超臨界状態で高速に進行し、ギ酸誘導体を与える。その効率は有機溶媒中における結果をはるかに凌ぐが、反応後期に副生する水が反応系内に蓄積すると、疎水性の金属触媒の活性が著しく低下することが既に明らかになっている。本研究では、超臨界二酸化炭素を用いる実用プロセスをめざした基礎研究として、高活性を保持しつつ、回収・再使用可能な高分子担持ルテニウム錯体触媒を開発した。触媒担体として水、有機溶媒双方に高い親和性を示す両親媒性高分子(ポリスチレン・ポリエチレングリコールグラフト共重合体; PS-PEG)を用い、高分子上にルテニウム錯体を固定化した。担持したルテニウム錯体を超臨界二酸化炭素の水素化反応による *N,N*-ジメチルホルムアミド合成に用いると、基質/触媒比 20,000 の条件下、収率は 90%以上に達した。親水性ユニットを持たない同様のポリスチレン(PS)担持錯体に比べて触媒活性が高く、反応後に回収した触媒は同条件下で再使用することが可能であった。これらの結果から、超臨界二酸化炭素の示す高い拡散性は PS-PEG 内においても維持されており、二酸化炭素、水素、アミンなどの極性の異なる反応分子が、高分子相内の触媒種に効率良く供給されていることが裏付けられた。今回合成された高分子錯体は高度に構造制御された分子触媒の機能を保持した「固定化分子触媒」として実用性が高いことを示している。さらにこの PS-PEG 担持触媒を流通系反応に適用するとともに、超臨界流体 NMR 装置に接続し、生成物の連続測定にも成功した。

(3) アルコール類からのカーボネート合成反応の設計

本研究では、アルコールの脱水反応と二酸化炭素固定の二段階プロセスによるカーボネート合成法の開発を計画した。その結果、前者に関し、トリフェニルホスファイト配位子を有するパラジウム錯体が、アリルアルコールの脱水縮合を触媒し、ジアリルエーテルを収率よく与えることを見いだした。アルコールからのエーテル類の合成は通常、酸または塩基性条件下、量論反応により行われることが多く、中性条件下で進行する本触媒系の合成化学的意義は大きい。また、パラジ

ウム・ホスファイト触媒はアリルアルコールと有機ホウ素試薬とのクロスカップリング反応による炭素-炭素結合生成にも有効であり、アリルベンゼンや 1,5-ヘキサジエン誘導体が効率良く得られることを見いだした。本反応も中性条件下で高い触媒活性が得られる。

一方、プロパルギルアルコール類と二酸化炭素の反応による環状カーボネート(γ-アルキリデン-1,3-ジオキサラン-2-オン)合成がホスフィン触媒存在下、超臨界二酸化炭素中で効率良く進行した。さらに非ホスフィン系有機分子触媒として含窒素環状カルベンを用いると温和な条件においても同様のカーボネートが得られることを見いだした。

5 自己評価:

本研究では、超臨界二酸化炭素の高効率変換法を系統的に研究し、各種カルボニル化合物の合成に成功した。当初の研究目標は概ね達成したが、唯一、アルコールからの二段階プロセスによるカーボネート合成については、中間化合物のアリルエーテルの変換に有効な触媒の開発には至らなかった。一方、アジリジンから合成されるポリウレタン共重合体が機能性高分子であることを見だし、二酸化炭素固定による機能性材料の創製という研究計画以上の成果をあげることができた。これは、本研究に参加したポスドク研究員(グループメンバー)の功績によるものが大きく、本研究者の専門分野との融合が円滑に進んだ結果と考えている。超臨界二酸化炭素を利用した合成技術が生産効率や環境問題への対応といった側面だけでなく、機能性付与による高付加価値材料の開発につながるよう、今後さらに研究を進めたい。

超臨界流体中の反応は、温度や圧力だけでなく、相挙動の変化等、様々な支配因子によりその様相が大きく変化することから、超臨界状態のメリットを活かした反応設計を行うのは容易ではない。本研究ではNMR分光分析による超臨界二酸化炭素中の化学種の観察が強力な武器となり、適切な触媒系の選択や反応の相挙動を巧みに制御することができた。また、研究成果には収録しきれなかったが、超臨界二酸化炭素に親和性を示す化学種の分子論的解釈に二酸化炭素のNMR化学シフトの利用を提案し、反応の共溶媒選択の際の指標として活用した。このように単に合成化学分野にとどまらず、超臨界流体の化学を多角的に研究することができたと考えている。残念ながら、多くの重要な研究結果を残したにもかかわらず、研究期間内に成果発表に至らない現状を反省し、できるだけ早急に論文執筆を完了させたい。

6 研究総括の見解:

本研究は超臨界二酸化炭素によるカルボニル化反応を目標としているが、反応状態・反応機構を観測する手段として高圧 NMR 装置を開発し使用している点が大きな特色である。反応自体の応用的展開は、時間と資源を投入すればそれなりに増すが、適切な測定手段をもたなければ大きなブレークスルーは難しい。本研究ではポリウレタン共重合体の機能性発現は、大きな成果である。それ以外は大きなブレークスルーにいたる局面は出ていないが、測定手段を重視しながらのユニークな系へのアプローチであり、今後に大いに期待できる。

7 主な論文等:

原著論文

- (1) Amphiphilic Resin-Supported Ruthenium(II) Complexes as Recyclable Catalysts for the Hydrogenation of Supercritical Carbon Dioxide, Y. Kayaki, Y. Shimokawatoko, and T. Ikariya, *Adv. Synth. Catal.* **345**, 175-179 (2003).
- (2) Synthesis of Thermoresponsive Polyurethane from 2-Methylaziridine and Supercritical Carbon Dioxide, O. Ihata, Y. Kayaki, and T. Ikariya, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 717-719 (2004).
- (3) Halide-Free Dehydrative Allylation Using Allylic Alcohols Promoted by a Palladium-Triphenyl Phosphite Catalyst, Y. Kayaki, T. Koda, and T. Ikariya, *J. Org. Chem.*, **69**, 2595-2597 (2004).
- (4) ¹³C-NMR Spectroscopic Evaluation of the Affinity of Carbonyl Compounds for Carbon Dioxide

under Supercritical Conditions, T. Tsukahara, Y. Kayaki, T. Ikariya, and Y. Ikeda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 3719-3722 (2004).

- (5) A Highly Effective Palladium-Triphenyl Phosphite Catalyst for a Cross Coupling Reaction of Allylic Alcohols with Organoboronic Acids, Y. Kayaki, T. Koda, and T. Ikariya, *Eur. J. Org. Chem.*, 4989-4993 (2004).

他 印刷中2件、投稿中1件

総説・著書・解説記事

- (1) グリーンケミストリーを指向した超臨界流体有機合成法, 榎木啓人、碓屋隆雄、有機合成化学協会誌 **61**、472-483 (2003).
- (2) 1,1-Insertion into Metal-Carbon Bond, Y. Kayaki and A. Yamamoto, "Fundamentals of Molecular Catalysis" eds. by A. Yamamoto and H. Kurosawa, Elsevier, pp. 373-409 (2003). (分担著)
- (3) 超臨界 CO₂ を活用した有機合成反応の新展開, 榎木啓人、碓屋隆雄, 「超臨界流体の最新応用技術 環境保全・高分子加工・各種合成反応」 第1編第1講, エヌ・ティー・エス, pp. 21-43 (2004). (分担著)
- (4) 40 で溶解する機能性高分子 - 超臨界二酸化炭素で合成、カプセル材料に適用も -, 井畑理、榎木啓人、碓屋隆雄、工業材料, **52**[8], 76-79 (2004).
- (5) 超臨界二酸化炭素を活用する二相系触媒反応, 碓屋隆雄、榎木啓人、化学, **59**[8], 68-69 (2004).
- (6) 超臨界流体中における触媒反応, 榎木啓人、碓屋隆雄, 「第5版 実験化学講座 25 触媒化学電気化学」, 丸善, 出版準備中

特許

- (1) 「アリル化合物の製造方法」榎木啓人・碓屋隆雄、特願 2002-255773
- (2) 「ポリウレタン共重合体の製造方法」榎木啓人・井畑理・碓屋隆雄、特願 2003-054457
- (3) 「2-オキサゾリジノン類の製造方法」榎木啓人・碓屋隆雄、特願 2003-054458
- (4) 「5-アルキリデン-2-オキサゾリジノン類の製造方法」榎木啓人・碓屋隆雄、特願 2003-054723
- (5) 「超臨界流体測定用フロー型NMRセルシステム」榎木啓人・碓屋隆雄・櫻井智司・今成司、特願 2003-397666
- (6) 「 α -アルキリデン-1,3-ジオキサラン-2-オン類の製造方法」榎木啓人・碓屋隆雄、特願 2004-331083

依頼講演

- (1) 「高温高压条件下のNMR測定 - 超臨界二酸化炭素中の化学種観測と合成化学への応用」、日本電子ユーザーズミーティング、2001年12月
- (2) 「超臨界二酸化炭素を活用した有機合成反応の新展開」、NTSセミナー・新段階に入った超臨界流体の最新技術、2003年7月
- (3) 「パラジウム-ホスファイト触媒によるアリルアルコールの直接的変換反応」有機合成化学協会関東支部シンポジウム 若手研究者のためのセミナー 2004年10月

学会発表(国際)

- (1) "Synthesis and function of polyurethanes from aziridines with supercritical carbon dioxide", O. Ihata, Y. Kayaki, T. Ikariya, 8th Pacific Polymer Conference (PPC-8), 2003. 11 (Bangkok, Thailand)

学会発表(国内)

- (1) 「Direct Transformations of Allylic Alcohols Catalyzed by Palladium-Phosphite Complexes」
香田啓志、榎木啓人、碓屋隆雄、第 49 回有機金属討論会、神戸大学、2002 年 9 月
- (2) 「Hydrogenation of Supercritical Carbon Dioxide Catalyzed by Ruthenium Complexes Supported by an Amphiphilic Polymer」下川床祥城、鈴木智之、榎木啓人、碓屋隆雄、第 49 回有機金属討論会、神戸大学、2002 年 9 月
- (3) 「NMR による超臨界 CO₂ 中における UO₂(η^5 -diketonato)₂dmsO 錯体の溶解性と構造に関する研究」塚原剛彦、榎木啓人、水岡康一郎、碓屋隆雄、池田泰久、第 52 回錯体化学討論会、東京大学、2002 年 9 月
- (4) 「超臨界二酸化炭素とアジリジンからのポリウレタン合成とその性質」井畑理、榎木啓人、碓屋隆雄、第 51 回高分子討論会、九州工業大学、2002 年 10 月
- (5) 「超臨界二酸化炭素とアジリジン類との共重合によるポリウレタン合成」井畑理、榎木啓人、碓屋隆雄、日本化学会第 83 春季年会、早稲田大学、2003 年 3 月
- (6) 「超臨界二酸化炭素とアジリジンの共重合体ポリウレタンの構造、物性」井畑理、榎木啓人、碓屋隆雄、日本化学会第 83 春季年会、早稲田大学、2003 年 3 月
- (7) 「ルテニウム担持触媒を用いる超臨界二酸化炭素の水素化反応における高分子担体の効果」下川床祥城、榎木啓人、碓屋隆雄、日本化学会第 83 春季年会、早稲田大学、2003 年 3 月
- (8) 「ヒドロキシメチル基を有するホスフィンが配位したルテニウム錯体の合成とその性質」下川床祥城、榎木啓人、碓屋隆雄、日本化学会第 83 春季年会、早稲田大学、2003 年 3 月
- (9) 「超臨界二酸化炭素中におけるプロパルギルアミン類からの 2 - オキサゾリジン合成」山本真史、榎木啓人、碓屋隆雄、日本化学会第 83 春季年会、早稲田大学、2003 年 3 月
- (10) 「パラジウム触媒によるアミノメチルアレンと二酸化炭素からの 2 - オキサゾリドン合成」森尚子、榎木啓人、碓屋隆雄、日本化学会第 83 春季年会、早稲田大学、2003 年 3 月
- (11) 「アリルホスファイト類の酸化的付加反応による η^5 -アリルパラジウム錯体の合成とその性質」香田啓志、榎木啓人、碓屋隆雄、日本化学会第 83 春季年会、早稲田大学、2003 年 3 月
- (12) 「超臨界二酸化炭素とアジリジンからのポリウレタン共重合体の物性と機能」井畑理、榎木啓人、碓屋隆雄、第 52 回高分子学会年次年会、名古屋国際会議場、2003 年 5 月
- (13) 「両親媒性高分子担持ルテニウム触媒による超臨界二酸化炭素の水素化反応」碓屋隆雄、榎木啓人、日本学術振興会創造機能化学第 116 委員会、学士会館、2003 年 6 月
- (14) 「ヒドロキシメチルホスフィン - ルテニウム錯体の合成とその性質」下川床祥城、榎木啓人、碓屋隆雄、第 53 回錯体化学討論会、山形大学、2003 年 9 月

- (15) 「超臨界二酸化炭素を用いる小員環アミンとの共重合によるポリウレタン合成とその物性」井畑理、榎木啓人、碓屋隆雄、第 52 回高分子討論会、山口大学、2003 年 9 月
- (16) 「超臨界二酸化炭素を用いる小員環アミンからのポリウレタン合成とその物性」碓屋隆雄、井畑理、榎木啓人、日本学術振興会創造機能化学第 116 委員会、学士会館、2004 年 1 月
- (17) 「超臨界二酸化炭素を用いる小員環アミンとの共重合による機能性ポリウレタン合成」井畑理、榎木啓人、碓屋隆雄、第 4 回グリーンサステイナブルケミストリー (GSC) シンポジウム、学術総合センター—橋記念講堂、2004 年 3 月
- (18) 「超臨界二酸化炭素とアジリジンの共重合体ポリウレタンの物性、構造」井畑理、榎木啓人、碓屋隆雄、日本化学会第 84 春季年会、関西学院大学、2004 年 3 月
- (19) 「高密度二酸化炭素中におけるプロパルギルアルコール類からの環状カーボネート合成」山本真史、榎木啓人、碓屋隆雄、日本化学会第 84 春季年会、関西学院大学、2004 年 3 月
- (20) 「超臨界二酸化炭素から得られる脂肪族ポリウレタン共重合体の二重刺激応答挙動」井畑理、榎木啓人、碓屋隆雄、第 53 回高分子学会年次年会、神戸国際会議場、2004 年 5 月
- (21) 「超臨界二酸化炭素と置換アジリジン類との共重合によるポリウレタン合成」井畑理、榎木啓人、碓屋隆雄、第 53 回高分子学会年次年会、神戸国際会議場、2004 年 5 月
- (22) 「両親媒性高分子担持ルテニウム触媒による超臨界二酸化炭素の水素化反応」榎木啓人、下川床祥城、碓屋隆雄、第 53 回高分子討論会、北海道大学、2004 年 9 月
- (23) 「超臨界二酸化炭素を用いるプロパルギルアルコール類からの環状カーボネート合成」山本真史、榎木啓人、碓屋隆雄、第 86 回有機合成シンポジウム、早稲田大学、2004 年 11 月
- (24) 「超臨界二酸化炭素中の β -ジケトナート錯体の配位子交換反応および分子間相互作用に関する研究」加知良浩、塚原剛彦、榎木啓人、碓屋隆雄、池田泰久、第 86 回溶液化学シンポジウム、東京電機大学、2004 年 11 月
- (25) 「含窒素ヘテロ環状カルベンを触媒に用いる二酸化炭素とプロパルギルアルコール類からの環状カーボネート合成」山本真史、榎木啓人、碓屋隆雄、日本化学会第 85 春季年会、神奈川大学、2005 年 3 月
- (26) 「Raman 分光法を用いた超臨界二酸化炭素と溶質との分子間相互作用に関する研究」加知良浩、塚原剛彦、榎木啓人、碓屋隆雄、池田泰久、日本化学会第 85 春季年会、神奈川大学、2005 年 3 月