

研究成果報告（概要）

記

1. 研究課題

和文 実用的二酸化炭素固定化反応実現のための新規触媒開発
英文 Development of New Catalysts for Practical CO ₂ Fixation Reactions

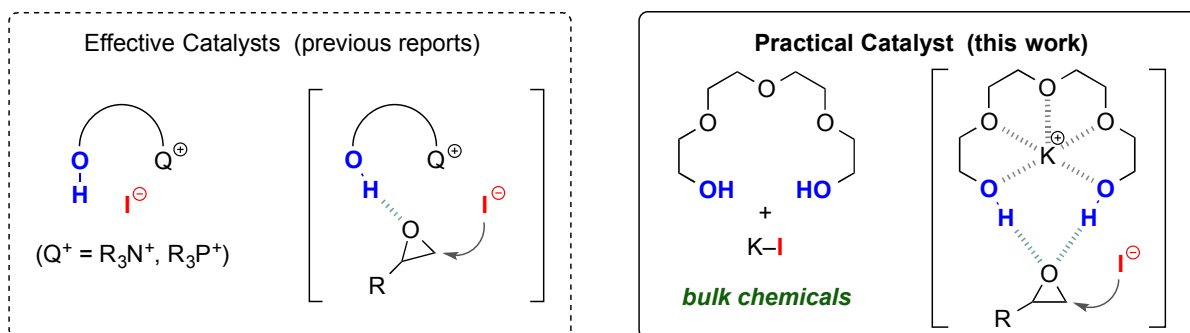
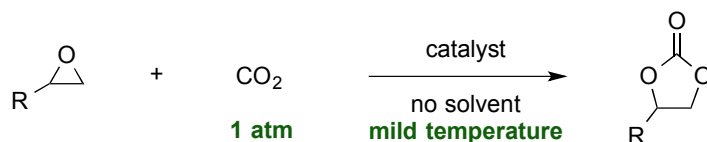
2. 申請者名(代表研究者)

氏名 白川 誠司	ローマ字表記 SHIRAKAWA Seiji
所属大学・機関名 長崎大学	英訳表記 Nagasaki University
研究科専攻名・部課名等 大学院水産・環境科学総合研究科	英訳表記 Graduate School of Fisheries and Environmental Sciences
役職名 准教授	英訳表記 Associate Professor

3.研究について

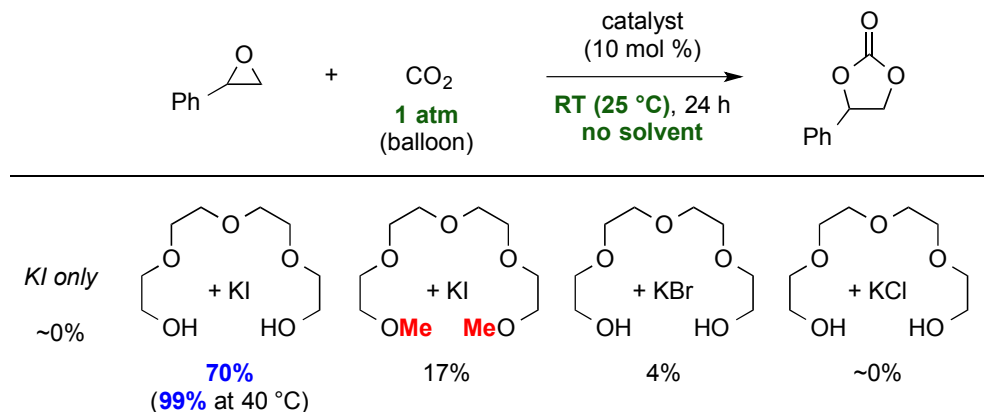
持続可能な社会を構築する上で、地球温暖化問題の解決は現代社会の大きな課題の一つである。このような背景の中、温室効果ガスとして知られる二酸化炭素の排出量を制限する取り組みが盛んに行われている。他方、化学的な観点から眺めると、二酸化炭素は安全・安価な炭素資源であり、これを化学物質の骨格内に取り込み、有用化合物の合成につなげることができれば、地球温暖化問題の新たな解決法へと導くことができる。このような観点から、エポキシドと二酸化炭素の反応による、工業的に重要な環状カーボネートの合成は、二酸化炭素の資源としての側面を引き出した非常に重要な反応である。このような流れの中、本反応を促進するための触媒反応系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。

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¹⁾。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。

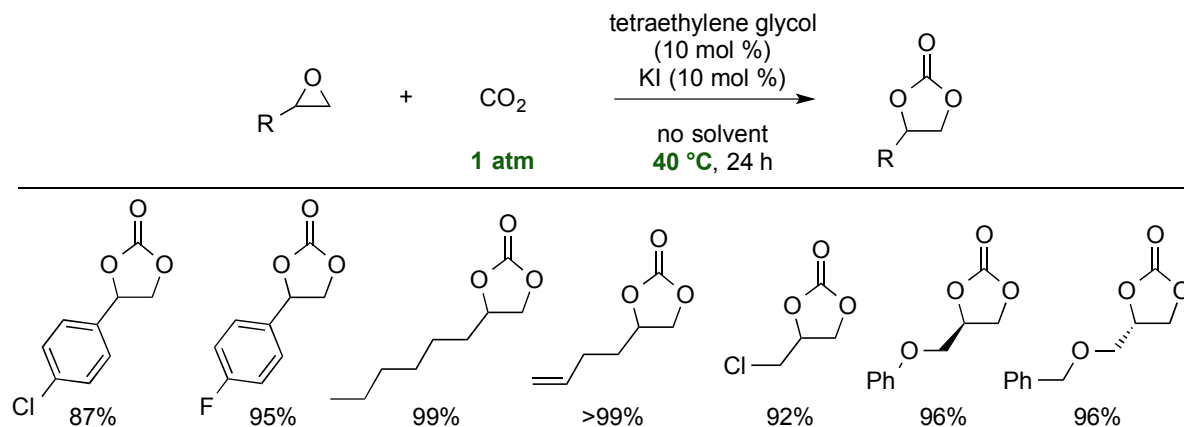


設計した触媒系の効果を確認するため、スチレンオキシドを基質とした二酸化炭素固定化反応を試みた。本反応はヨウ化カリウムのみを触媒とした場合には、ほとんど生成物を与えない。一方、テトラエチレングリコール-ヨウ化カリウム錯体触媒を用いた場合、室温でも反応は効果的に促進され、生成物を良好な収率で与えることがわかった。触媒の機能を明らかにする目的で、種々コントロール実験を行った。テトラエチレングリコールの水酸基をメトキシ基とした場合や、ヨウ化カリウムを臭化カリウムや塩化カリウムへと置き換えた触媒では、触媒活性が大幅に低下することがわかった。これらの結果から、本反応を円滑に促進するための触媒設計として、エ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、

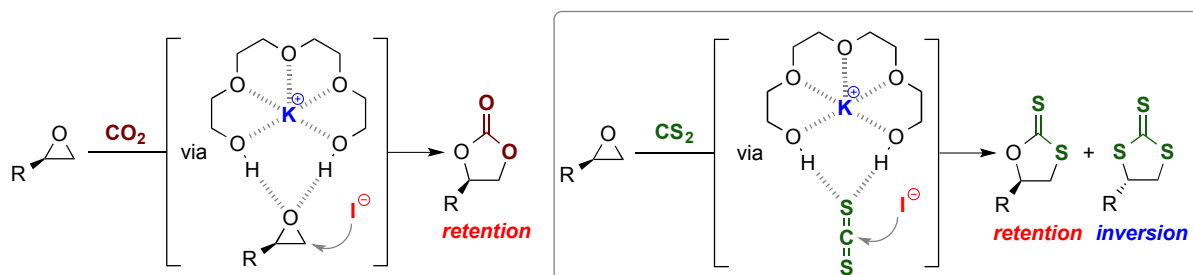
重要であることが明らかになった。



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。さらに、本触媒反応系は、大量合成への適用や触媒のリサイクルも可能であることを明らかにし、実用性を示すことにも成功した²⁾。



さらに、本反応系を二酸化炭素の等電子体である二硫化炭素との反応へと展開し、これらの反応機構の詳細についても議論した。その結果、反応機構に関する興味深い知見を得ることに成功した³⁾。



参考文献

- 1) Liu, S.; Suematsu, N.; Maruoka, K.; Shirakawa, S. *Green Chem.* **2016**, *18*, 4611–4615.
- 2) Kaneko, S.; Shirakawa, S. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2017**, *5*, 2836–2840.
- 3) Okada, M.; Nishiyori, R.; Kaneko, S.; Igawa, K.; Shirakawa, S. *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, in press (DOI: 10.1002/ejoc.201800284).