超臨界流体の特長を活かした二酸化炭素変換プロセスの開発
－ 超臨界二酸化炭素による高効率カルボニル化反応－

「変換と制御」領域　　榧木　啓人

要　旨

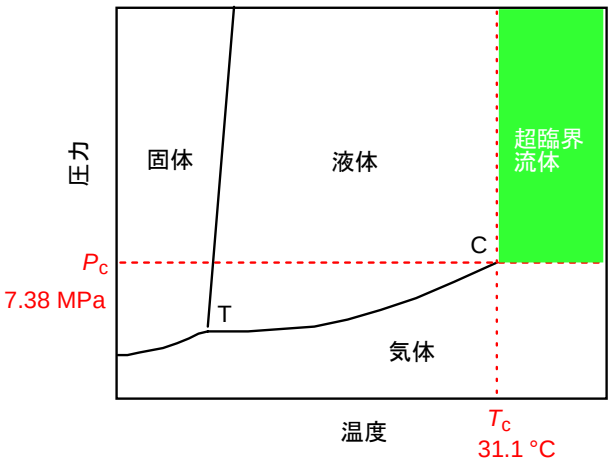
本研究では二酸化炭素の炭素資源としての有効利用を目的として、超臨界二酸化炭素の変換反応の開発を行った。まず核磁気共鳴(NMR)スペクトル測定により、超臨界二酸化炭素中の化学種の溶解性や動的挙動を明らかにした。得られた知見を反応設計の指針として、ウレタン、カーボネート、ギ酸誘導体などのカルボニル化合物を効率よく合成することができた。さらに、超臨界二酸化炭素とアジリジン（三員環アミン）類の共重合反応により得られる脂肪族ポリウレタンが温度応答性を示す新規な機能性高分子であることを見いだした。

1. 研究のねらい

物質固有の臨界点を越えた温度、圧力領域において形成される超臨界流体は、密度、粘度、拡散係数などの諸物性が液体と気体の中間に位置し、気体に近い状態から液体に近い状態まで連続的に大きく変えることができるという特徴を有している（図１）。中でも二酸化炭素は、臨界点が 31.1 °C、7.38 MPa であり、比較的温和な条件で超臨界状態になることや、無毒、不燃性であることから有機溶媒の代替媒体として注目されている。

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ることから、超臨界流体中の化学反応は既存の溶液反応をこえる生産性をもたらすことがある。さらに、超臨界二酸化炭素を反応媒体と同時に反応物質として利用すると、高効率な二酸化炭素の変換反応が実現できる可能性がある。

相図



T: 三重点, C: 臨界点

物性の比較

物性	気体	超臨界	液体
密度/g·mL^{-1}	10^{-3}	0.4	1
粘度/Pa·s	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}
拡散係数/cm^2·s^{-1}	0.1	10^{-3}	10^{-5}–10^{-6}

図１　二酸化炭素の相図と物性の比較

本研究では、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 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を収集した。その上で、ウレタン・ギ酸誘導体・カーボネートなどの一連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、次のような課題を重点的に研究した。

- 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($R_2NC(=O)OR'$)合成法を開発する。特に、付加反応や開環反応による塩の副生を伴わない反応系を検討する。
- 脱水反応を伴う二酸化炭素固定化プロセスに有効な触媒設計として両親媒性高分子担持金属触媒の合成を試み、超臨界二酸化炭素の水素化反応によるギ酸アミド(DMF)合成プロセスに適用する。
- アルコール類の脱水反応によるエーテル生成とエーテルと二酸化炭素からのカーボネート(ROC(=O)OR)合成の二段階プロセスの構築に必要な触媒を開発する。

２．研究成果

２．１　超臨界二酸化炭素中におけるアミン類からのカルバミン酸生成の NMR 観測

超臨界二酸化炭素中におけるジエチルアミンの挙動を観測したところ、40 °C, 15 MPa の条件下で、*N,N*-ジエチルカルバミン酸に変換されていることを ^{1}H および ^{13}C NMR により確認した（図２）。

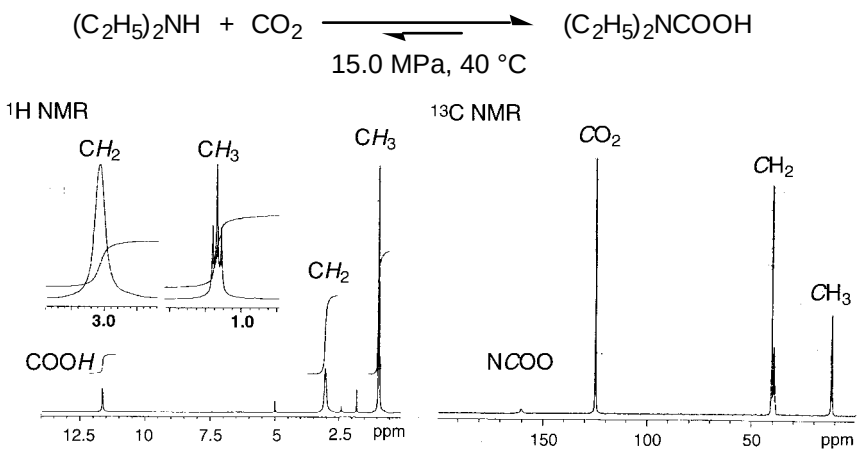


図２　*N,N*–ジエチルカルバミン酸の NMR スペクトル(CO_2, 40 °C, 15 MPa)

カルバミン酸は通常条件下では容易に脱炭酸する不安定な化学種であるが、超臨界二酸化炭素中では高濃度に溶存することが明らかになった。この結果は、超臨界二酸化炭素中においてカルバミン酸類を他の安定なカルボニル化合物に誘導できれば、高効率な二酸化炭素固定プロセスが実現することを示唆している。

２．２　超臨界二酸化炭素中におけるアミン類からのウレタン合成

超臨界二酸化炭素中で第２級アミンから対応するカルバミン酸が生成する観測結果に基づき、カルバミン酸類を中間体とする二酸化炭素の変換反応としてウレタン類の高効率合成法を研究した。

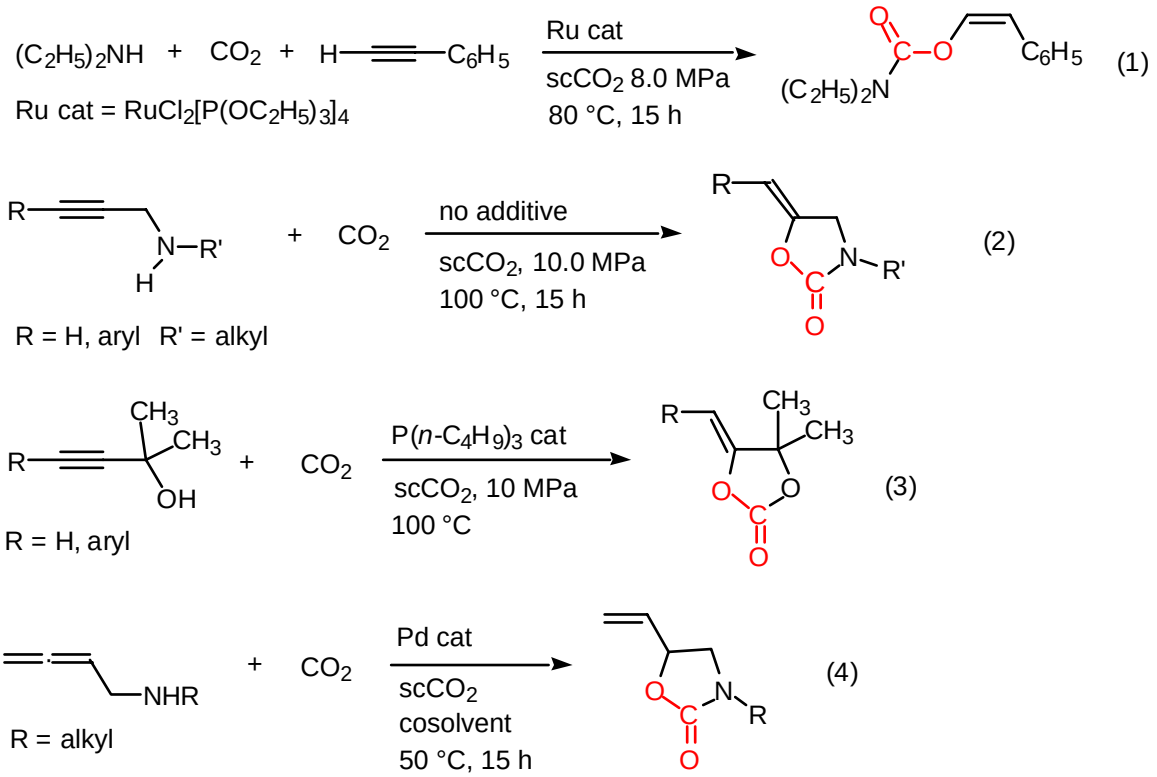
２．２．１　カルバミン酸類の付加反応によるウレタン合成

ルテニウム触媒によるアミン、二酸化炭素、末端アセチレンからのカルバミン酸ビニルエステル（ウレタン）合成（式１）は有機溶媒中においても進行するが、アセチレンの二量体（エンイン）の副生を伴う。本反応を超臨界二酸化炭素中で行うことにより、反応生

成物の選択性制御を試みた。特に、二酸化炭素に可溶なルテニウム—トリエチルホスファイト錯体[$RuCl_2\{P(OC_2H_5)_3\}_4$]が触媒として有効であり、超臨界二酸化炭素(80 °C, 8.0 MPa)下でフェニルアセチレンとジエチルアミンから、Z 体のカルバミン酸ビニルエステルが収率よく得られた(79%)。アセトニトリル中の反応に比べて、エンイン体の生成量が減少し、ウレタンの選択性が向上した。これは超臨界二酸化炭素下でカルバミン酸が優先的に生成し、併発するアセチレンの二量化反応を抑制できた結果と考えられる。

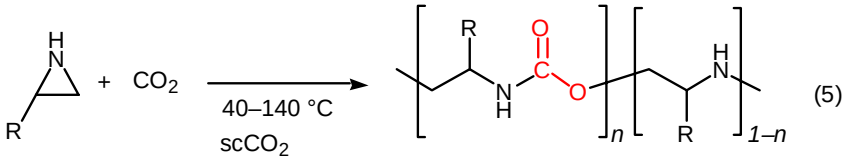
一方、分子内にアルキン部位とアミノ基を有するプロパルギルアミン類が、ルテニウム触媒非存在下で反応し、環状ウレタン（２—オキサゾリドン）を与えることを見いだした（式２）。アルキン末端に置換基を有するプロパルギルアミンの反応では、アルキンへの anti 付加による生成物が選択的に得られることがわかった。触媒として第３級ホスフィンを用いると、プロパルギルアルコール類も同様に二酸化炭素と反応し、収率よく五員環カーボネートが得られた（式３）。

カルバミン酸の炭素—炭素二重結合への付加は、パラジウム触媒存在下で進行した。アミノメチルアレンを基質とし、超臨界二酸化炭素中で反応を行うと５—ビニル—２—オキサゾリドンが得られた（式４）。



２．２．２　アジリジン類と超臨界二酸化炭素の共重合によるポリウレタン合成

アジリジン（三員環アミン）類は二酸化炭素下で開環重合し、アミン部位とウレタン部位を有する高分子を与える（式５）。二酸化炭素の臨界点に届かない条件（表１、Entry 1）では、二酸化炭素との共重合に由来するウレタンの含有率は最大 30%と低い。これに対し、本反応を超臨界二酸化炭素中で行うと、ウレタン含有率および生成物の重量平均分子量 (M_w)が顕著に向上した。図３に示すように、生成物中のウレタン含有率は二酸化炭素密度の上昇に伴い最大 62% (22 MPa, 100 °C)に達した。



(5)

表１　２―メチルアジリジンと二酸化炭素の共重合生成物の性質[a]

Entry	P [MPa]	CO_2 density [g cm^{-3}]	Yield [%]	Urethane content[b] [%]	M_w
1	3	4.9×10^{-2}	14.2	32	6.5×10^{3}
2	10	2.0×10^{-1}	17.9	47	1.5×10^{5}
3	16	3.6×10^{-1}	22.1	53	1.4×10^{5}
4	22	5.2×10^{-1}	27.1	62	2.7×10^{4}

[a] 2-methylaziridine = 8.8 mmol, 100 °C, 24 h. [b] Calculated based on elemental analyses.

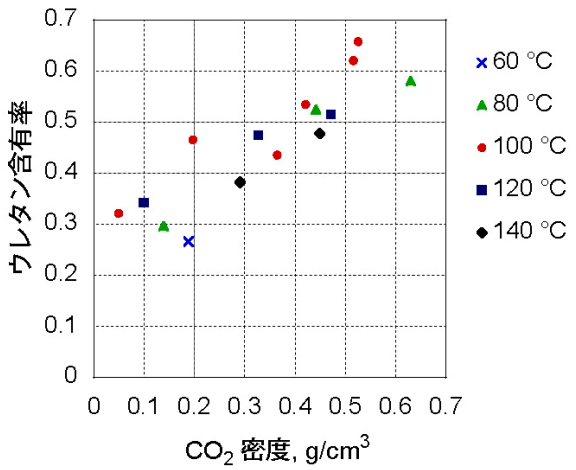


図３　超臨界二酸化炭素密度と共重合生成物中のウレタン含有率の相関

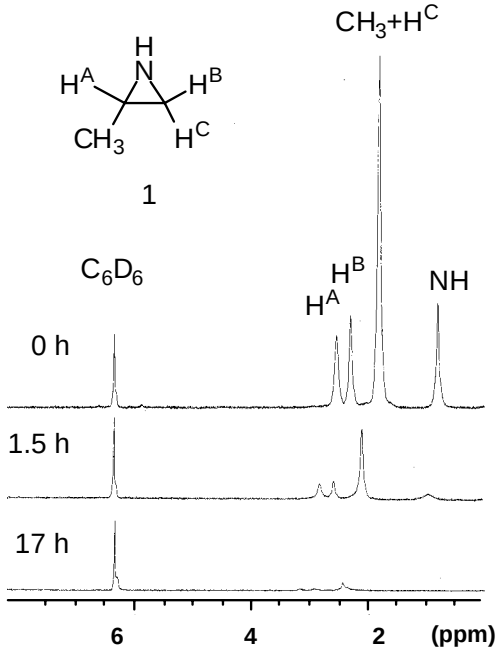


図４　超臨界二酸化炭素中における２―メチルアジリジンの ^{1}H NMR スペクトル

表２　DMAc 添加時の２―メチルアジリジンと超臨界二酸化炭素の共重合反応[a]

Entry	P [MPa]	DMAc [wt%]	Phase	Yield [%]	Urethane content[b] [%]	M_W
1	12	7.2	biphasic	11.3	56	4.8×10^3
2	16	5.0	transient	22.0	63	2.8×10^4
3	22	3.6	homogeneous	30.7	74	2.1×10^5

[a] 2-methylaziridine = 8.8 mmol, 100 °C, 24 h, DMAc = 11 mmol. [b] Calculated based on elemental analyses.

超臨界流体 NMR 装置による観測の結果、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が明らかになった（図４）。そこで、超臨界二酸化炭素の反応媒体としてのメリットを重合反応に活かすため、共溶媒を添加して反応均一相の維持を試みた（表２）。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、100 °C, 22 MPa の条件下で、ウレタン含有量は 74%まで上昇し、平均分子量も増加した。

２―メチルアジリジンから得られるポリウレタン共重合体は水に可溶であり、その水溶液が温度変化に応答して白濁する、可逆的な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。さらに、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、生成高分子の温度応答性を自在に制御することが可能であった。例えば、より高圧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、スイッチング温度（下限臨界溶液温度；LCST）が低下する傾向がある。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が得られ、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°C 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（この場合、ウレタンとアミン）の一次構造や、発現する機能の制御を実現した初めての例である。

２．３　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

ルテニウム触媒による二酸化炭素の水素化反応は超臨界条件下で高速に進行し、ギ酸および、ギ酸誘導体を高収率で与えることが知られている。特にジメチルアミン存在下、触媒として $RuCl_2[P(CH_3)_3]_4$ を用いた場合、*N,N*-ジメチルホルムアミド(DMF)の収率は触媒当り最大 420,000 モルに達することが報告されている（式６）。しかし、DMF 生成反応の後期には副生する水が反応系に蓄積し、触媒効率を著しく低下させる。そこで、水、有機溶媒双方に親和性を有する両親媒性高分子（ポリスチレン– ポリエチレングリコールグラフト共重合物; PS–PEG）にルテニウム錯体を担持することにより、回収・再使用可能な高活性固定化触媒の開発を試みた。

$$CO_2 + H_2 + HN(CH_3)_2 \xrightarrow[scCO_2]{Ru\ cat} HCON(CH_3)_2 + H_2O \quad (6)$$

Ru cat = $RuCl_2[P(CH_3)_3]_4$　　TON = 420,000

担持したルテニウム錯体を DMF 合成反応に用いると、基質／触媒比 20,000 の条件下、収率は 90%以上に達する。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い（図５）。反応後に回収した触媒は同条件下再使用することが可能であった。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、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つつ、触媒回収を可能にした「固定化分子触媒」として実用性が高いことを示す結果である。特に水の副生を伴う本反応では、PS–PEG のもつ両親媒性により、超臨界二酸化炭素を含め基質分子が効果的に触媒分子近傍に供給されるため、親水性を示さない PS 担持触媒に比べて高い DMF 生成効率が得られたものと考えられる。

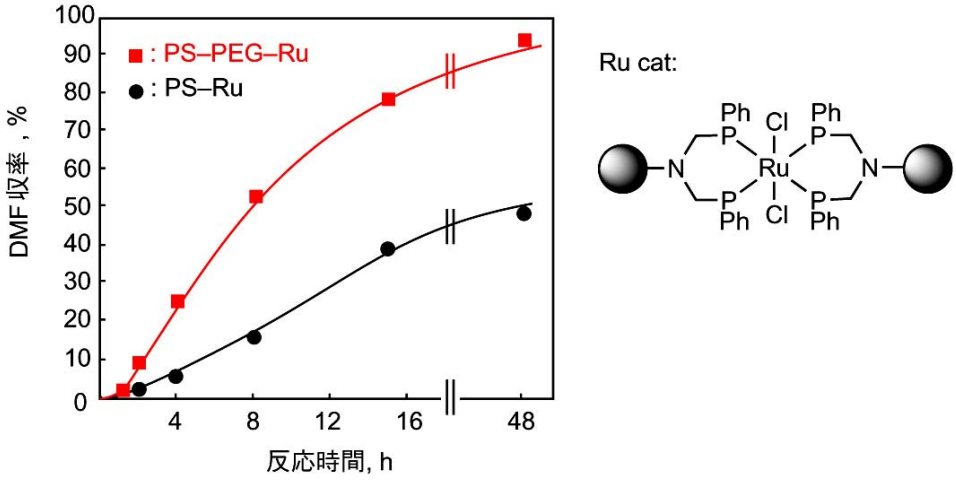


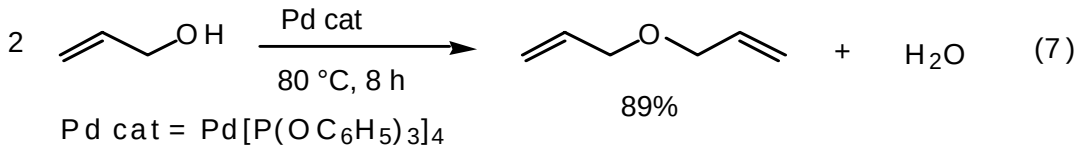
図５　PS–PEG 担持錯体および PS 担持錯体の触媒活性の比較

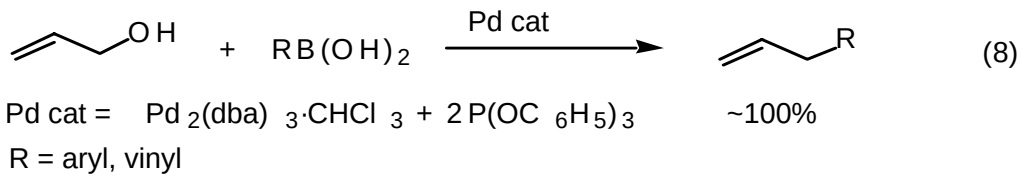
さらにこの PS–PEG 担持触媒を流通系反応に適用するとともに、超臨界流体 NMR 装置に接続し、生成物の連続測定にも成功した。これにより、反応圧力、温度、流速等のパラメーターの最適化が可能になった。

２．４　パラジウム―トリフェニルホスファイト触媒によるアリルアルコールの変換反応

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優れた触媒系を構築できれば、その合成化学的意義は大きい。そこで、そのような触媒を探索したところ、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（式７）。

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た。（式８）。通常ホウ素試薬を用いるカップリング反応には塩基の添加が必要であるが、本触媒系は中性条件下で高い触媒活性が得られる。





３．今後の展望

上述の研究成果の通り、超臨界二酸化炭素を利用して各種カルボニル化合物を効率よく合成できることがわかった。超臨界二酸化炭素の変換プロセスは、高速、高選択的で高い原子効率の反応を実現することから、グリーンケミストリーを志向した環境負荷低減技術の一つとして、さらに発展が期待される。しかし、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、アジリジン類との共重合反応により得られる脂肪族ポリウレタンの研究は、二酸化炭素固定による機能性高分子の創製という新たな可能性を引き出すものであり、その波及効果は大きいと考えられる。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、さらに研究を進めたい。

謝　辞

本研究は東京工業大学フロンティア創造共同研究センター　碇屋隆雄教授との共同研究により行われたものであり、研究に参加した井畑理博士、香田啓志氏、森尚子氏、下川床祥城氏、山本真史氏に感謝致します。超臨界流体 NMR 装置の開発・運用に際して、日本電子株式会社　今成司氏、櫻井智司氏をはじめとする皆様の御協力を頂きました。また、脂肪族ポリウレタン共重合体の物性評価に関して、九州大学先導物質化学研究所　丸山厚教授に御指導頂きました。この場を借りて御礼申し上げます。

研究成果リスト

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) A 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) ^{13}C-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.*, in press.

総説・総合論文・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、榧木啓人、碇屋隆雄、有機合成化学協会誌 **61**、472-483 (2003).

(2) 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、榧木啓人、碇屋隆雄、工業材料, **52**[8], 76-79 (2004).

(3) 超臨界二酸化炭素を活用する二相系触媒反応, 碇屋隆雄、榧木啓人、化学, **59**[8], 68-69 (2004).

著　書

(1) 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）

(2) 超臨界 CO_2 を活用した有機合成反応の新展開, 榧木啓人、碇屋隆雄, 「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）

学会発表

(1) パラジウム− ホスファイト触媒によるアリルアルコール類の直接的変換反応
香田啓志・榧木啓人・碇屋隆雄、第４９回有機金属化学討論会　2002 年 9 月 12 日

(2) 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・榧木啓人・碇屋隆雄、第５１回高分子討論会　2002 年 10 月 2 日

(3) 超臨界二酸化炭素とアジリジンの共重合物ポリウレタンの構造、物性
井畑理・榧木啓人・碇屋隆雄、日本化学会第 83 春季年会　2003 年 3 月 18 日

(4) 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− オキサゾリジノン合成
森尚子・榧木啓人・碇屋隆雄、日本化学会第 83 春季年会　2003 年 3 月 19 日

(5) 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− オキサゾリドン合成
山本真史・榧木啓人・碇屋隆雄、日本化学会第 83 春季年会　2003 年 3 月 20 日

(6) 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・榧木啓人・碇屋隆雄、日本化学会第 83 春季年会　2003 年 3 月 20 日

(7) 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・榧木啓人・碇屋隆雄、日本化学会第 83 春季年会　2003 年 3 月 20 日

(8) 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・榧木啓人・碇屋隆雄、日本化学会第 83 春季年会　2003 年 3 月 20 日

(9) アリルホスファイト類の酸化的付加反応によるπ− アリルパラジウム錯体の合成とその性質
香田啓志・榧木啓人・碇屋隆雄、日本化学会第 83 春季年会　2003 年 3 月 21 日

(10) 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・榧木啓人・碇屋隆雄、第 52 回高分子学会年次大会　2003 年 5 月 28 日

(11) 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・榧木啓人・碇屋隆雄、第 53 回錯体化学討論会　2003 年 9 月 24 日

(12) 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・榧木啓人・碇屋隆雄、第 52 回高分子討論会　2003 年 9 月 25 日

(13) Synthesis and function of polyurethanes from aziridines with supercritical carbon dioxide
井畑理・榧木啓人・碇屋隆雄、8th Pacific Polymer Conference　2003 年 11 月 2 日

(14) 超臨界二酸化炭素と小員環アミン類との共重合による機能性ポリウレタン合成
井畑理・榧木啓人・碇屋隆雄、第 4 回グリーンサステイナブルケミストリーシンポジウム　2004 年 3 月 9 日

(15) 超臨界二酸化炭素とアジリジンの共重合物ポリウレタンの物性、構造
井畑理・榧木啓人・碇屋隆雄、日本化学会第 84 春季年会　2004 年 3 月 26 日

(16) 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・榧木啓人・碇屋隆雄、日本化学会第 84 春季年会　2004 年 3 月 27 日

(17) 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・榧木啓人・碇屋隆雄、第 53 回高分子学会年次大会　2004 年 5 月 26 日

(18) 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・榧木啓人・碇屋隆雄、第 53 回高分子学会年次大会　2004 年 5 月 26 日

(19) 両親媒性高分子担持ルテニウム錯体触媒による超臨界二酸化炭素の水素化反応
榧木啓人・下川床祥城・碇屋隆雄、第 53 回高分子討論会　2003 年 9 月 16 日

(20) 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
榧木啓人、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 30 日

(21) 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・榧木啓人・碇屋隆雄、第 86 回有機合成シンポジウム 2004 年 11 月 18 日

出願特許

(1) 「アリル化合物の製造方法」榧木啓人・碇屋隆雄、特願 2002-255773

(2) 「ポリウレタン共重合体の製造方法」榧木啓人・井畑理・碇屋隆雄、特願 2003-054457

(3) 「2-オキサゾリジノン類の製造方法」榧木啓人・碇屋隆雄、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」榧木啓人・碇屋隆雄、特願 2003-054723

(5) 「超臨界流体測定用フロー型ＮＭＲセルシステム」榧木啓人・碇屋隆雄・櫻井智司・今成司、特願 2003-397666