

令和 3 年 6 月 18 日現在

機関番号：84431

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2017～2020

課題番号：17K05959

研究課題名（和文）二酸化炭素とバイオマスからの新規機能性材料の創製

研究課題名（英文）Synthesis of Functional Materials from Carbon Dioxide and Biomass

研究代表者

三原 正稔（Mihara, Masatoshi）

地方独立行政法人大阪産業技術研究所・有機材料研究部・主任研究員

研究者番号：70416296

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,800,000円

研究成果の概要（和文）：二酸化炭素とバイオマス由来の原料を利用し、自己修復が期待される原材料へ変換した。その工程の中心となる変換は、二酸化炭素とエポキシド類からの環状カーボネート類の合成であるが、常温・常圧の温和な条件下でも有効に働く触媒系を開発した。本触媒は、金属ハロゲン化物と有機強塩基を組み合わせた触媒であり、ヨウ素アニオンとルイス酸が協奏的に働くことにより、高い活性を示すと考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

常温・常圧下、入手容易な試薬を触媒として利用し、二酸化炭素を環状カーボネート類へ変換した。本反応を利用することにより、温和な条件で二酸化炭素やバイオマス構成ユニットとする有用物質への変換が行える。本変換は、加熱エネルギーの消費を抑え、しかも持続可能な原料を利用できることから、今後の合成プロセス開発へ有益な指針を与える。

研究成果の概要（英文）：The conversion of carbon dioxide and biomass derivatives into raw materials that potentially possess self-healing functionality was achieved. The key step in this process is the synthesis of cyclic carbonates from carbon dioxide and epoxides, and we developed the catalytic system that worked efficiently even under ambient conditions. The present catalyst composed of metal halides and a strong organic base is considered to show high activity because of the cooperative effect of an iodide anion and Lewis acids.

研究分野：有機合成

キーワード：二酸化炭素 バイオマス カーボネート

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

温室効果ガスである二酸化炭素の削減や有効利用は、世界が直面している急務の課題の一つである。これまでに、二酸化炭素をC₁源として活用する試みは精力的に行われてきたが、化石燃料由来の有機物へ組み込む事例が大半を占めていた。そのため、バイオマス由来の原料へ二酸化炭素を結合させることができれば、魅力的な変換プロセスを構築できる。

二酸化炭素を利用する変換法として、二酸化炭素とエポキシドから環状カーボネート類を合成する反応は、アトムエコノミーが100%であるため、特に注目されている。これまでに、多数の触媒が開発されているが、通常は、加熱・加圧下で使用される。そのため、常圧下でも高い活性を示す触媒の開発が、最近、活発に行われている。

2. 研究の目的

本研究では、二酸化炭素を炭素源として有効に利用して、エネルギーをかけない温和な条件下で、バイオマス原料から修復材料への変換を目指す。

(1) 温和な条件下で環状カーボネート類へ変換する触媒系の開発

バイオマス由来の基質を始めとする、様々な基質への適用を図るため、温和な条件下でも、従来の触媒系に比べて、より高い活性を示す触媒を開発する。

(2) 変換プロセスの構築

上記で開発した環状カーボネート類への変換をキーステップとして利用し、修復材料の合成プロセスを構築する。

3. 研究の方法

(1) 温和な条件下で環状カーボネート類へ変換する触媒系の開発

温和な条件下でも有効に働く触媒の開発に当たり、二酸化炭素とスチレンオキシドからスチレンカーボネートへの変換を、モデル反応として検討する。金属ヨウ化物 - 金属塩化物 - 塩基の3者を組み合わせて利用し、より活性の高い触媒系を見出す。

(2) 変換プロセスの構築

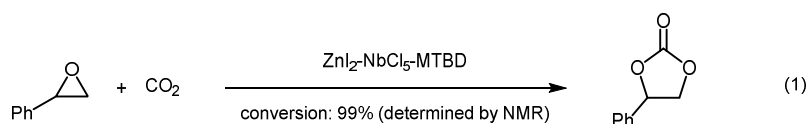
バイオマスから誘導できる、フランカルボニルクロリドとグリシドールの縮合物から修復材料の原料へ変換する。変換プロセスとして、フランユニットを含む原料合成、環状カーボネート類への変換、続く開環反応の3ステップを検討する。

4. 研究成果

(1) 温和な条件下で環状カーボネート類へ変換する触媒系の開発

二酸化炭素とスチレンオキシドからのスチレンカーボネートへの変換において、種々の金属ヨウ化物、金属塩化物、塩基を用いて検討した。その結果、ヨウ化亜鉛 - 塩化ニオブ - MTBD (7-Methyl-1,5,7-TriazaBicyclo[4.4.0]Dec-5-ene)を用いた場合に、最も高い活性を示すことが明らかになった。金属塩化物に関しては、様々な金属で促進効果が見られた。ただし、塩化ニオブに比べて塩化銅(II)では、その効果がかなり低かった。塩基としては、MTBDやDBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene)のような有機強塩基を用いた際には、高い活性を示したのに対し、1,2-ジメチルイミダゾールを用いた場合には、著しく低下した。よって、グアニジン類やアミジン類の強い塩基性が、本触媒系には必須であった。金属ヨウ化物に関しては、ヨウ化亜鉛が最も適していたが、ヨウ化スズでも比較的良い結果を与えた。

また本反応の変換率は、ヨウ化亜鉛 - 塩化ニオブ - MTBDの使用量にも依存し、1.2 - 0.3 - 3 mol%で使用した時に、目的のスチレンカーボネートが高変換率で得られた(式1)。

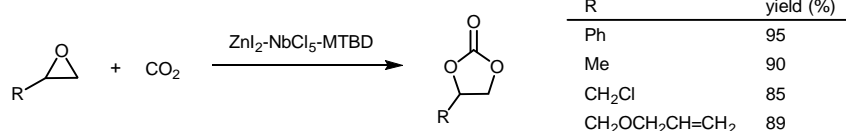


Reaction conditions:
styrene oxide (10 mmol), CO₂ (0.1 MPa), ZnI₂ (1.2 mol%), NbCl₅ (0.3 mol%), MTBD (3 mol%), 25 °C, 24 h.

本触媒は、スチレンオキシド以外の基質へも適用可能であり、アルキル基、クロロ基、不飽和結合を有するエポキシド類においても、高い収率で目的の環状カーボネート類が得られた (Scheme 1)。さらに、二官能タイプの原料として、1,7-オクタジエンジエポキシドへも適用することができ、対応するジカーボネート類が高収率で得られた。本生成物は、ポリマー原料としての利用が期待される。

以上のように、本触媒系を用いることにより、常温・常圧の温和な条件下、種々の末端エポキシド類から対応する環状カーボネート類を効率よく合成することができる。

Scheme 1



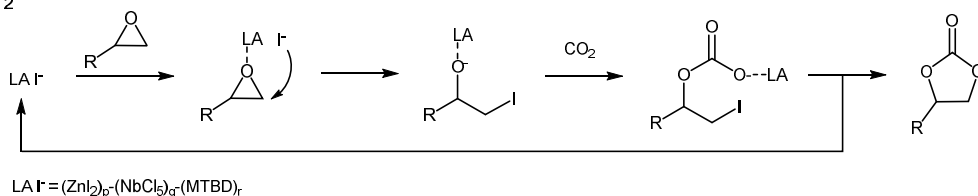
Reaction conditions:

epoxides (10 mmol), CO₂ (0.1 MPa), ZnI₂ (1.2 mol%), NbCl₅ (0.3 mol%), MTBD (3 mol%), 25 °C, 24 h.

触媒の再利用に関しては、プロピレンオキシドからプロピレンカーボネートへの変換について検討した結果、ZnI₂-NbCl₅-MTBD 触媒は、2 回目のサイクルで収率の低下が見られた。ただし、3 回目のサイクルは、2 回目と同様に進行し、収率が維持された。

触媒サイクルに関しては、ZnI₂-NbCl₅-MTBD の ¹H-NMR 測定を行った結果、Scheme 2 のようなサイクルが主経路と考えられる。¹H-NMR 結果より、ZnI₂ と NbCl₅ が MTBD へ配位していること、また、ZnI₂-NbCl₅-MTBD が、基質であるスチレンオキシドへ弱く配位していることが確認された。よって本触媒では、MTBD が ZnI₂ へ配位することにより生じるヨウ素アニオンと、Zn と Nb のルイス酸点が協奏的に作用し、温和な条件下でも反応がスムーズに進行すると考えられる。

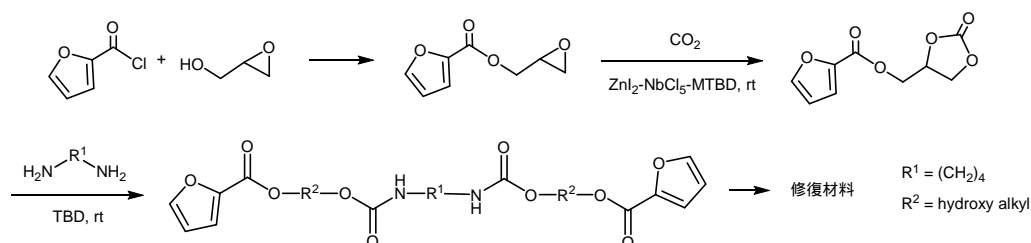
Scheme 2



(2) 変換プロセスの構築

Scheme 3 に示す 3 ステップで機能性材料へ変換した。まずフランカルボニルクロリドとグリシドールからフランユニットを有するエポキシドを合成した。これらの原料は、それぞれバイオマスであるフルフラールとグリセロールから誘導できる。次いで、開発した触媒を用いて、カーボネート体へと変換した。そして、ジアミン類との開環反応により、目的のジフラン体へと導いた。本生成物は異性体混合物であるが、ビスマレイミドとの組み合わせにより、熱で修復可能な材料になると期待される。

Scheme 3



以上のように、二酸化炭素から環状カーボネート類を、常温・常圧でスムーズに合成できる触媒を開発し、その反応を利用することで、二酸化炭素とバイオマスから機能性材料の原料へと変換するプロセスを開発した。本プロセスのように、二酸化炭素とバイオマスを主構成ユニットとする有用物質の合成が、今後活発に行われるものと期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Masatoshi Mihara, Kaname Moroga, Tetsuo Iwasawa, Takeo Nakai, Takatoshi Ito, Toshinobu Ohno, Takumi Mizuno	4. 巻 29
2. 論文標題 Selective Synthesis of Carbonates from Glycerol, CO ₂ , and Alkyl Halides Using tert-Butyltetramethylguanidine	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Synlett	6. 最初と最後の頁 1759-1764
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1055/s-0037-1610027	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 三原正稔	4. 巻 2
2. 論文標題 グリセロールと二酸化炭素の有効利用を目指した付加価値製品への変換	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 アグリバイオ	6. 最初と最後の頁 48-49
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 静岡基博、三原正稔、中井猛夫、岩井利之、松元深、佐藤博文	4. 巻 93
2. 論文標題 質量分析の基礎（第5回/全5回）	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 科学と工業	6. 最初と最後の頁 50-61
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 1件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 三原正稔
2. 発表標題 グリーンケミストリーを指向した反応開発 - 二酸化炭素の有効利用を中心に -
3. 学会等名 若手学識者との異分野交流会 大阪国際サイエンスクラブ（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 三原正稔、野崎大雅、兵藤憲吾、中井猛夫、伊藤貴敏
2. 発表標題 tert-Butyltetramethylguanidine-Promoted Synthesis of Butyl Carbamate from Ammonium Carbamate and Butyl Bromide
3. 学会等名 第101回日本化学会春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 三原正稔、中井猛夫、伊藤貴敏
2. 発表標題 ZnI2-NbCl5-MTBD-Catalyzed Synthesis of Cyclic Carbonates from Carbon Dioxide and Epoxides under Ambient Conditions
3. 学会等名 第100回日本化学会春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 三原正稔、中井猛夫、伊藤貴敏、大野敏信、水野卓巳
2. 発表標題 Metal Halide-Organic Base: Efficient Catalytic System for Coupling of Carbon Dioxide and Styrene Oxide
3. 学会等名 第99回日本化学会春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 三原正稔、中井猛夫、伊藤貴敏、大野敏信、水野卓巳
2. 発表標題 Synthesis of Cyclic Carbonates from Carbon Dioxide and Styrene Oxide under Room Temperature and Atmospheric Pressure
3. 学会等名 第98回日本化学会春季年会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	水野 卓巳 (Mizuno Takumi) (10416290)	地方独立行政法人大阪産業技術研究所・有機材料研究部・部長 (84421)	削除：2019年4月19日
研究 分担者	中井 猛夫 (Nakai Takeo) (60443545)	地方独立行政法人大阪産業技術研究所・有機材料研究部・主任研究員 (84421)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------