

平成 30 年 5 月 4 日現在

機関番号：32660

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14050

研究課題名(和文) 二酸化炭素クロスカップリング

研究課題名(英文) CO2 cross coupling

研究代表者

杉本 裕 (Sugimoto, Hiroshi)

東京理科大学・工学部工業化学科・教授

研究者番号：20271330

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：合成化学的に有用な炭酸エステルの新規合成法として、二酸化炭素を直接原料の一つとするクロスカップリング反応を提案し、その実現をめざして種々の検討を行った。本助成期間では、気相の二酸化炭素を効率よく固定化できる遷移金属錯体の選定に注力し、 salen型配位子やポルフィリン型配位子を有する1価コバルト錯体のナトリウム塩の反応効率と生成錯体の寿命を比較した。その結果、本課題のキーとなる二酸化炭素の取り込みにおいて、嵩高い周辺置換基を有するテトラフェニルポルフィリンのコバルト・ナトリウム錯体を用いると、高効率で二酸化炭素と反応すること、さらに得られたカルボナート錯体が長寿命であるという重要な知見を得た。

研究成果の概要(英文)：In order to develop a new method for synthesis of organic carbonates, various metal complexes were investigated in the cross-coupling type carbon-dioxide transformation. In the present study has been focused the selection of transition metal complex which enables fixation of carbon dioxide in gas phase. As the results of investigations by using sodium salts of cobalt(I) ate complex having salen-type or porphyrin-type ligand as a key nucleophilic reagent, sodium cobalt(I) porphyrin complex bearing bulky peripheral groups, such as 2,4,6-trimethylphenyl group, was found to the best complex to catch carbon dioxide in high efficiency to give a long-lived sodium carbonate species.

研究分野：有機化学

キーワード：二酸化炭素 炭酸エステル クロスカップリング

ウムコバルト(Ⅰ)アート錯体に変更し、サリチル酸塩やビフェニルの生成を回避することを試みた。

前年度と同様に、ナトリウムコバルトサレンアート錯体と二酸化炭素の反応系を、反応解析 IR で直接的かつ経時的に観察した。すると、時間の経過とともに、ナトリウムカルボナート種に由来する吸収が観測された。しかし、その生成は定量的ではなく、また、ひとたび生成しても、カルボナート種の寿命は短かった。

より安定で、長寿命のカルボナート種の生成をめざし、ナトリウムコバルト(Ⅰ)アート錯体の配位子をサレン型からポルフィリン型に変更して、同様の検討を行った。無置換のテトラフェニルポルフィリン配位子を用いた場合は、サレン型配位子を用いた場合とほぼ同様の結果であった。そこで、周辺にトリメチルフェニル基を有するテトラフェニルポルフィリン配位子を用いて検討したところ、これまでにない高い効率でカルボナート種を得ることに成功し、また、生成したカルボナート種が安定・長寿命であることがわかった。

この結果は、カップリング反応の一翼を担う二酸化炭素担体には、嵩高い置換基 (=トリメチルフェニル基) を有するポルフィリンを配位子とするナトリウムコバルト(Ⅰ)アート錯体が適しているという、極めて重要な知見を示している。すなわち、最終的な炭酸ジフェニル合成の達成には未だ至っていないものの、反応の成否を左右することが予想される中間体 (=カルボナート錯体) の効率的な生成条件と生成後の安定性 (寿命) に関して、重要な知見が得られたことは、本研究課題を終える時点における、最も特筆すべき成果である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 8 件)

R. Arai, K. Seto, A. Bell, and H. Sugimoto, Synthesis of CO₂-Derived Polycarbonate with High Glass Transition Temperature, *Polym. J.*, Vol. 50, No. 4, 2018, 301–307, 査読有
DOI: 10.1038/s41428-017-0020-8

早野 重孝, 新井 理恵, 杉本 裕, 二酸化炭素とエピクロロヒドリンとの交互共重合と得られた脂肪族ポリカーボネートの 4 級アンモニウム塩化, 高分子論文集, 74 巻, 6 号, 2017, 534–541, 査読有
DOI: 10.1295/koron.2017-0041

田村 正純, 中川 善直, 杉本 裕, 富重 圭一, CO₂ とジオールからの触媒的プラスチック合成, プラスチックスエージ, 63 巻, 1 号, 2017, 76–81, 査読無
<http://www.plasticsage.co.jp/monthly/2017ba>

ck.html

S. Honda and H. Sugimoto, Carbon Dioxide - Derived *Immortal* Brush Macromolecules with Poly(propylene carbonate) Side Chains, *Macromolecules*, Vol. 49, No. 18, 2016, 6810–6816, 査読有
DOI: 10.1021/acs.macromol.6b01505

S. Honda and H. Sugimoto, Polymer cyclization inhibits thermal decomposition of carbon-dioxide-derived poly(propylene carbonate)s, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, Vol. 54, No. 20, 2016, 3336–3342, 査読有
DOI: 10.1002/pola.28222

H. Sugimoto, H. Goto, S. Honda, R. Yamada, Y. Manabe, and S. Handa, Synthesis of four- and six-armed star-shaped polycarbonates by immortal alternating copolymerization of CO₂ and propylene oxide, *Polym. Chem.*, Vol. 7, No. 23, 2016, 3906–3912, 査読有
DOI: 10.1039/C6PY00558F

田村 正純, 中川 善直, 杉本 裕, 富重 圭一, CO₂ とジオールからポリカーボネートを直接合成! 安全かつ環境にやさしい夢の合成法, 化学, 71 巻, 9 号, 2016, 19–24, 査読無
<https://www.kagakudojin.co.jp/book/b243657.html>

M. Tamura, K. Ito, M. Honda, Y. Nakagawa, H. Sugimoto, and K. Tomishige, Direct Copolymerization of CO₂ and Diols, *Sci. Rep.*, Vol. 6, 2016, 24038, 査読有
DOI: 10.1038/srep24038

〔学会発表〕(計 11 件)

中村 亮, 杉本 裕, 金属塩触媒による二酸化炭素とオキセタンからの六員環カルボナート合成, 日本化学会第 98 春季年会, 2018

中村 亮, 江刺家 勇, 杉本 裕, 金属錯体による共重合反応の制御 [80] アルミニウムポルフィリン錯体-第四級アンモニウム塩系触媒による二酸化炭素とオキセタンの共重合, 第 66 回高分子討論会, 2017

中村 亮, 江刺家 勇, 杉本 裕, 二酸化炭素を直接原料とする高分子合成 [21] アルミニウムポルフィリン錯体による二酸化炭素とオキセタンの共重合, 第 6 回 JACI/GSC シンポジウム, 2017

中村 亮, 江刺家 勇, 杉本 裕, 金属錯体による共重合反応の制御 [79] 金属ポルフィリン錯体による二酸化炭素とオキセ

タンの共重合, 第 66 回高分子学会年次大会, 2017

東京理科大学・工学部 工業化学科・教授
研究者番号：20271330

齊藤 遼, 有留 瑛美, 杉本 裕, 金属錯体による共重合反応の制御 [78] 側鎖に複数のヒドロキシ基を有する新規二酸化炭素由来ポリカルボナートの合成と物性, 第 66 回高分子学会年次大会, 2017

川路 穰照, 杉本 裕, 金属錯体による共重合反応の制御 [77] 金属ポルフィリン錯体による二酸化炭素とエポキシドの交互共重合における可視光効果, 第 66 回高分子学会年次大会, 2017

助川 友一, 伊藤 和貴, 田村 正純, 中川 善直, 冨重 圭一, 杉本 裕, 酸化セリウム触媒と 2-シアノピリジンをを用いたジオールと二酸化炭素の直接共重合, 日本化学会第 97 春季年会, 2017

R. Arai, H. Sugimoto, and K. Seto, Synthesis of Polycarbonates by Alternating Copolymerization of Carbon Dioxide and Epoxides with High Glass Transition Temperature, The 11th SPSJ International Polymer Conference (IPC2016), 2016

新井 理恵, 杉本 裕, 金属錯体による共重合反応の制御 [76] 高いガラス転移温度を示す二酸化炭素由来ポリカルボナートの合成, 第 65 回高分子討論会, 2016

川路 穰照, 杉本 裕, 二酸化炭素を直接原料とする高分子合成 [20] コバルトポルフィリン錯体-N-ヘテロ環状カルベン触媒系によるポリカルボナートの合成, 第 5 回 JACI/GSC シンポジウム, 2016

川路 穰照, 杉本 裕, 金属錯体による共重合反応の制御 [75] コバルトポルフィリン-N-ヘテロ環状カルベン触媒系による二酸化炭素とエポキシドの交互共重合, 第 65 回高分子学会年次大会, 2016

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称：脂肪族ポリカルボナートの製造方法

発明者：杉本 裕

権利者：東京理科大学

種類：特許

番号：特願 2017-087695 号

出願年月日：平成 29 年 4 月 25 日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

杉本 裕 (SUGIMOTO, Hiroshi)