

特別寄稿

# 二酸化炭素固定化のための二官能性ポルフィリン金属錯体触媒の開発

岡山大学大学院自然科学研究科 教授 <sup>えま</sup> 依馬 <sup>ただし</sup> 正



## 1. 研究の背景と目的

二酸化炭素は、安全・安価で再生可能な炭素源であるため、有機合成への積極的な利用が期待されている。(1) 二酸化炭素を原料にした有用化合物の合成、(2) 二酸化炭素を用いる新反応の探索、(3) 二酸化炭素固定化触媒の開発は、いずれも重要な研究課題である。二酸化炭素とエポキシドから環状炭酸エステルを生成する反応は、原子効率の高い付加反応である。環状炭酸エステルは、リチウムイオン二次電池の電解液、ポリカーボネートの原料、非プロトン性極性溶媒としての用途がある。そのため、この反応を促進する種々の触媒が開発されてきた。我々も、メソポーラスシリカに固定化した第四級ホスホニウムブロマイドや第四級アンモニウムベタインなどの有機触媒を報告している<sup>1), 2)</sup>。ここでは、二官能性ポルフィリン金属錯体触媒について紹介する<sup>3), 4), 5)</sup>。

エポキシドを活性化するための触媒モチーフを図1に示す。触媒中のアニオン(求核剤)と金属イオン(Lewis酸)が協同的にエポキシドに作用することにより開環反応を促進し、発生した酸素アニオン種が二酸化炭素へ求核攻撃した後に閉環して生成物を与えると期待した。このコンセプトに基づいて我々は、第四級オニウム塩を有するポルフィリン金属錯体触媒1(図2)を開発した。二官能性触媒1の中でも、第四級アンモニウムブロマイドを有するMgポルフィリン1dが極めて高い触媒活性を示した。エポキシド2aに対して無溶媒条件下で0.0008 mol%の触媒1dを用いると高い収率で環状炭酸エステル3aを与えた(スキーム1)。この時の触媒回転数(TON)は100,000を超えた。また、第四級アンモニウムブロマイドをリンカーとして、ポルフィリン金属錯体を無機担体に担持することにより、再利用可能な固定化触媒を創製したので紹介する。

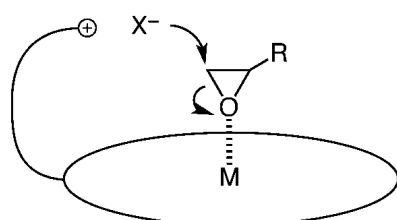
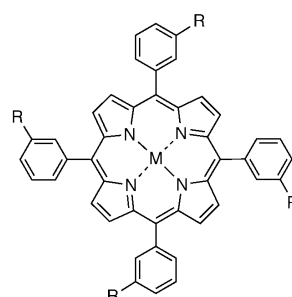


図1 二官能性触媒を用いたエポキシドの協同的活性化



- 1a: M = Zn, R = O(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>P<sup>+</sup>Ph<sub>3</sub>Br<sup>-</sup>  
 1b: M = Mg, R = O(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>P<sup>+</sup>Ph<sub>3</sub>Br<sup>-</sup>  
 1c: M = Zn, R = O(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>N<sup>+</sup>Bu<sub>3</sub>Br<sup>-</sup>  
 1d: M = Mg, R = O(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>N<sup>+</sup>Bu<sub>3</sub>Br<sup>-</sup>  
 1e: M = Mg, R = O(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>N<sup>+</sup>Bu<sub>3</sub>Br<sup>-</sup>  
 1f: M = Mg, R = O(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>Bu<sub>3</sub>Br<sup>-</sup>  
 1g: M = Mg, R = O(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-N<sup>+</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)Br<sup>-</sup>

図2 二官能性触媒 1

## 2. 二成分触媒系

当初我々は、Coポルフィリン錯体を用いてこの研究を進めていたが、二官能性のCo錯体をきれいに合成・精製できずに頭を抱えていた。Coポルフィリンにカチオン性の置換基(第四級ホスホニウムブロマイド)を4つも付けていたために取り扱いにくくなっていた。そこで、一般に調製容易なZn錯体をまず合成し、テトラカチオンの取り扱いの技術を磨いてからCo錯体に再チャレンジすることにした。Zn錯体は、予想どおりきれいに合成できた。参考程度に、このZn錯体を用いて触媒活性を評価してみることにした。一般に、ポルフィリンのZn錯体は何らかの触媒活性を示すという話は聞いたことがなかったので、ここで合成したZn錯体はあくまでもネガティブコントロールとして考えていた。ところが、そのZn錯体に触媒活性があることが判明した。Co錯体(完全に純粋ではない)と比べても差は歴然としていた。

この意外な発見を再調査しさらに発展させるために、より単純なポルフィリン金属錯体を用いることにした。すなわち、二官能性触媒1から一旦離れて、市販のポルフィリン金属錯体と求核剤を組み合わせた二成分触媒系を用いて、適した組み合わせを素早く探索した(図3)。触媒としては、以前に報告されていたCoとCuに加えて、Mg、Ni、Znの2価金属のポルフィリン錯体(M(TPP: tetraphenylporphyrin))を選んだ。精力的に研究されていた3価金属はあえて除外した。求核剤(共触媒)としては、TPPB(tetraphenylphosphonium bromide)、TBAB(tetrabutylammonium bromide)、PTAT

(phenyltrimethylammonium tribromide)、DMAP (4-dimethylaminopyridine) を選んだ。DMAP は中性の求核剤であるが、よい共触媒であることが報告されていたため採用した。2a と触媒と共触媒をオートクレーブに入れて二酸化炭素 (1.0 MPa) を充填し、無溶媒条件下 120°C で 3 時間攪拌した (スキーム 1)。0.1 mol% の触媒充填量を用いた時の二成分触媒反応の結果を図 3 に示す。触媒と共触媒の全ての組み合わせの中で、Zn (TPP) もしくは Mg (TPP) と TPPB もしくは TBAB の組み合わせが高い触媒性能を示した。この実験結果が得られた時点では、Zn ポルフィリンや Mg ポルフィリンがこの反応の触媒になるという報告例は皆無であった。なぜ Zn 錯体や Mg 錯体が良いのかははっきり分からなかったが、とにかくこの結果を二官能性触媒に反映させることにした。

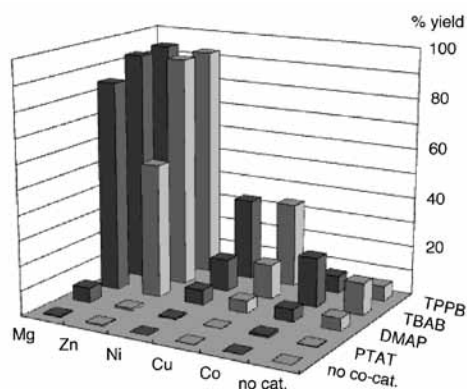
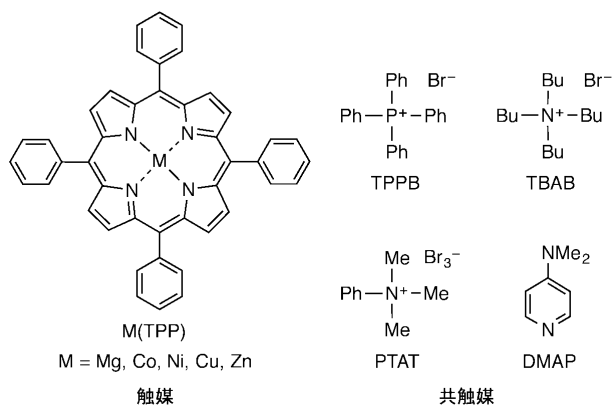


図 3 二酸化炭素とエポキシド 2a から環状炭酸エステル 3a を合成するための二成分触媒系のスクリーニング。2a (1.00 g, 10.0 mmol), M (TPP) (0.010 mmol, 0.1 mol%), 共触媒 (0.010 mmol, 0.1 mol%), CO<sub>2</sub> (1.0 MPa), 120°C, 3 h.

### 3. 二官能性触媒

金属イオンとして Zn<sup>2+</sup> もしくは Mg<sup>2+</sup> をもち、求核基として第四級ホスホニウムブロマイドもしくは第四級アンモニウムブロマイドをもつ二官能性触媒 1 を改めて合成することになった。合成方法に多少の改良を加えながら、市販の原料から全 4 段階で収率良くきれいに 1 を合成できた。触

媒反応の結果を表 1 に示す。0.005 mol% の 1a - d を用いたところ、触媒活性の序列は以下のとおりであった: 1d > 1c > 1a > 1b (エントリー 1 ~ 4)。この序列は、第四級アンモニウムブロマイドを使うときは Mg 錯体の方がよく、第四級ホスホニウムブロマイドを使うときは Zn 錯体の方がよいということを示す。なぜこのような相性が生じるのか不明である。最も触媒活性の高い 1d を用いて反応条件の最適化を行った。二酸化炭素圧を 1.7 MPa まで上げると、3a の収率は 99% まで向上した (エントリー 4 ~ 6)。反応温度は 120°C が最適であり、圧力は 1.7 MPa が最適であった。単位時間あたりの触媒回転数 (TOF) は、12,000 h<sup>-1</sup> であった (エントリー 7)。1d の充填量をさらに下げると反応時間はかかるものの 3a が収率良く得られ (エントリー 8, 12, 13)、触媒量を 0.0008 mol% まで下げた時の触媒回転数 (TON) は 103,000 であった (エントリー 13)。比較として、Mg (TPP) (0.0008 mol%) と TBAB (0.0032 mol%) から成る二成分触媒系を用いて同条件で反応させたところ、3a の収率は僅か 4% であった (Mg (TPP) の TON は 5,000)。この結果は、1d における 2 つの官能基 (Mg と Br イオン) による協同効果の重要性を示している。

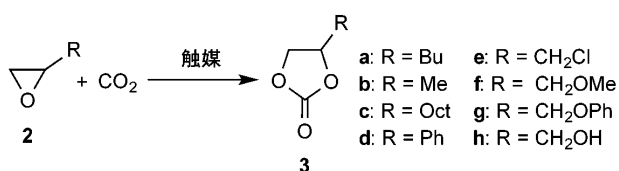
その後、メチレン鎖長やオニウム基の異なる触媒 1e - g を用いて調査を続けた。メチレン鎖長は C<sub>6</sub> が最適であり、それより長くても短くても触媒活性が落ちた (表 1、エントリー 8 ~ 10)。臭素アニオンとアンモニウムカチオンの間の距離は可変である上にメチレン鎖の柔軟性も考えると、鎖長依存性が見られたことは意外であった。アンモニウムカチオンの周りを旋回している臭素アニオンは、中心金属に配位したエポキシドに求核攻撃した後、その役目を終えると (ブーメランのように) 元の位置に戻ってくるというイメージを持っていたが、実際には、臭素アニオンは全く自由に振る舞えるわけではなく作動範囲が限られているようである。興味深いことに、ピリジニウムブロマイドをもつ 1g は、とても低い触媒活性しか示さなかった (エントリー 11)。これは、アンモニウムカチオンの構造が対アニオンの求核性を決定付けていることを示唆している。つまり、より高いテトラアルキルアンモニウムカチオンに比べると、アルキルピリジニウムカチオンの方が臭素アニオンと強くイオン対形成しているためと考えられる。あるいは、無溶媒では触媒の基質への溶解性が鍵を握っており、1g のエポキシドへの溶解性が低いことも一因かもしれない。

1d (0.005 mol%) を用いると種々の環状炭酸エステル 3b - h (スキーム 1) を高い収率で得ることができた。反応機構は、以下のように推定している (スキーム 2)。エポキシドが中心金属に配位して活性化され、立体障害の小さい方の炭素原子に Br<sup>-</sup> が求核攻撃し、エポキシドが開環する。発生した酸素アニオンは、二酸化炭素に攻撃して二酸化炭素付加体を与える。続いて、Br<sup>-</sup> の脱離を伴いながら閉環することで環状炭酸エステルが生成し、触媒が再生する。DFT 計算からも、この触媒機構を支持する結果が得られている。

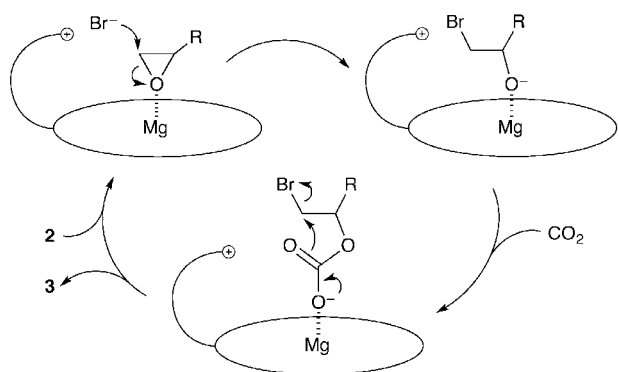
表 1 二官能性触媒 1 を用いた二酸化炭素とエポキシド 2a からの環状炭酸エステル 3a の合成<sup>注1</sup>

エントリー	触媒	充填量 (mol %)	CO <sub>2</sub> (MPa)	反応時間 (h)	収率 (%) <sup>注2</sup>	TON	TOF (h <sup>-1</sup> )
1	1a	0.005	1.0	3	24		
2	1b	0.005	1.0	3	16		
3	1c	0.005	1.0	3	80		
4	1d	0.005	1.0	3	88		
5	1d	0.005	1.3	3	94		
6	1d	0.005	1.7	3	99		
7	1d	0.003	1.7	1	36		12,000
8	1d	0.002	1.7	12	94		
9	1e	0.002	1.7	12	80		
10	1f	0.002	1.7	12	77		
11	1g	0.002	1.7	12	3		
12	1d	0.001	1.7	24	91		
13	1d	0.0008	1.7	24	83	103,000	

注1: 反応条件: 2a (1.00 g, 10.0 mmol), 触媒 1 (上記), CO<sub>2</sub> (上記), 120°C. 注2: NMR 収率.



スキーム 1 二酸化炭素とエポキシド 2 から環状炭酸エステル 3 の合成



スキーム 2 推定触媒サイクル

#### 4. 固定化触媒

二官能性触媒を無機担体に担持させた固定化触媒の開発も試みた。固定化することにより、反応混合物から触媒を容易に分離・回収して再利用できる。求核触媒部位(第四級アンモニウムプロマイド)を有する金属ポルフィリン全体をうまく固定化できれば、再利用するたびに共触媒を添加する必要もない。カラム型反応槽に使うなど、製造プロセスに幅をもたせることもできる。無機担体としては、以前に固定化酵素や固定化パラジウムに対して優れた性能

を示したバイオジナス酸化鉄 (BIO) を採用した<sup>6,7,8</sup>。BIO は鉄酸化細菌 *Leptothrix ochracea* が水中の鉄を酸化して菌体外に生産する物質であり、内径約 1 μm、長さ約 200 μm 以下の鞘状構造をしており、酸素を除いた組成は Fe:Si:P = 80:15:5 である。SEM 像を図 4 に示す。BIO は約 30 nm サイズの非晶質ナノ粒子から構成されており、大きな比表面積をもつ (280 m<sup>2</sup>/g)<sup>7</sup>。このように人工的に合成できない特異な組成・形状・ナノ構造が固定化担体としての優れた性能を生み出している。最近の精密構造解析と生合成機構に関する研究によって、BIO の形成が多糖などの生体高分子によってアシストされており、BIO は有機・無機複合材料であることが明らかにされつつある。有機溶媒や水に対する BIO の耐性は、このような構造因子から生じているかもしれない。その上 BIO は、微生物が地下水と空気からつくり出すため、製造コストが極端に安価である点も注目に値する。このようにユニークな材料 BIO にポルフィリン金属錯体を担持することによって、再利用可能な環境調和型固定化触媒を創製できると期待した<sup>4</sup>。

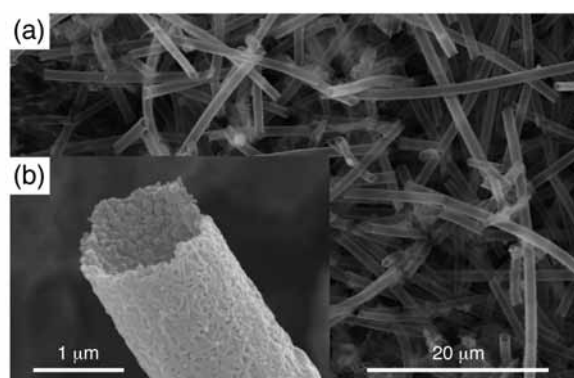


図 4 バイオジナス酸化鉄 (BIO) の SEM 写真

固定化触媒 BIO-1 の合成スキームは割愛するが、比較的簡単に調製できる (図 5)。まず始めに、1つだけアルキルプロマイドを有するテトラフェニルポルフィリン金属錯体を合成し、それを BIO に担持した。中心金属として Mg または Zn を採用し、オニウム塩として第四級アンモニウムプロマイドを採用した。元素分析の結果、BIO-1a と BIO-1b の固定化率は、それぞれ 0.11 mmol/g と 0.12 mmol/g であった。BIO-1a と BIO-1b を用いて、エポキシドと CO<sub>2</sub> のカップリング反応を繰り返し行うことにより、触媒の再利用性を評価した。オートクレーブに 2a と固定化触媒 (0.1 mol%) を入れて CO<sub>2</sub> を充填した。120℃ で 8 時間攪拌した後、30 分間水冷し、遠心分離によって反応溶液と触媒を分離した。分離した触媒を真空乾燥した。これを繰り返し使用した。結果を図 6 に示す。Mg ポルフィリンを持つ BIO-1a は 4 回利用した段階で触媒活性が完全に消失した。一方、Zn ポルフィリンを持つ BIO-1b も触媒活性は低下したが、BIO-1a ほど急激ではなかった。これは Mg の方が Zn よりもポルフィリンから抜け落ちやすいためと考えられる。また、遠心分離した後の反応溶液が紫味を帯びていた。これはポルフィリンの色であり、触媒が担体から遊離していると考えられる。

この結果に基づいて、再利用性を向上させるために BIO-1c を調製した。中心金属には再利用性の高い Zn を採用し、4つの第四級アンモニウムプロマイドを経由して固定化した (図 5)。固定化率は 0.087 mmol/g であった。固定化率が BIO-1b よりも低下したのは、一分子あたりの専有面積が増えたためと考えられる。4箇所での固定化することで BIO-1b と比べて柔軟さは無くなるものの、より強固に固定化されて再利用性が向上すると期待される。BIO-1c の再利用性を調査したところ、10 回使用しても触媒活性はほとんど低下しなかった (図 6)。この結果は、触媒がしっかり固定化されており再利用性が向上したことを示している。

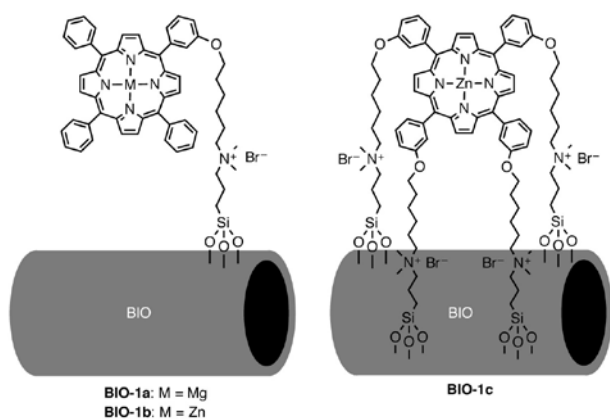


図 5 固定化触媒 BIO-1

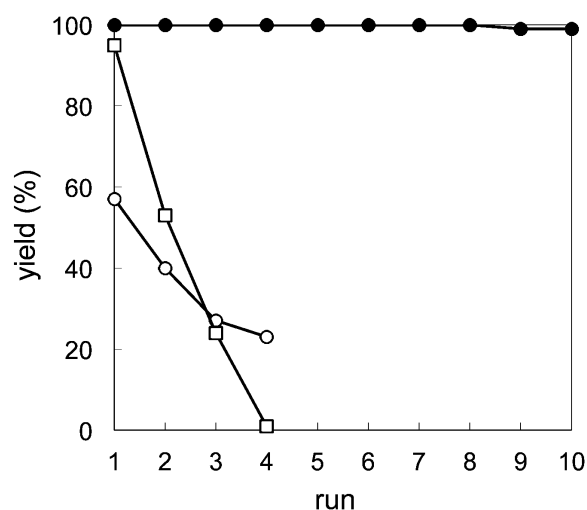


図 6 BIO-1a (□)、BIO-1b (○)、BIO-1c (●) の再利用性。反応条件: 2a (10.0 mmol), BIO-1 (0.1 mol%), CO<sub>2</sub> (1.7 MPa), 120℃, 8 h.

#### 謝辞

本研究を行うにあたり、公益信託 ENEOS 水素基金、JST・A-STEP (探索タイプ)、岡山工学振興会、文部科学省による助成を受けた。この場をお借りして感謝申し上げます。

#### — 引用文献 —

- (1) Sakai, T.; Tsutsumi, Y.; Ema, T. Highly Active and Robust Organic-Inorganic Hybrid Catalyst for the Synthesis of Cyclic Carbonates from Carbon Dioxide and Epoxides. *Green Chem.* 2008, 10, 337.
- (2) Tsutsumi, Y.; Yamakawa, K.; Yoshida, M.; Ema, T.; Sakai, T. Bifunctional Organocatalyst for Activation of Carbon Dioxide and Epoxide to Produce Cyclic Carbonate: Betaine as a New Catalytic Motif. *Org. Lett.* 2010, 12, 5728.
- (3) Ema, T.; Miyazaki, Y.; Koyama, S.; Yano, Y.; Sakai, T. A Bifunctional Catalyst for Carbon Dioxide Fixation: Cooperative Double Activation of Epoxides for the Synthesis of Cyclic Carbonates. *Chem. Commun.* 2012, 48, 4489.
- (4) Ema, T.; Miyazaki, Y.; Taniguchi, T.; Takada, J. Robust Porphyrin Catalysts Immobilized on Biogenous Iron Oxide for the Repetitive Conversions of Epoxides and CO<sub>2</sub> into Cyclic Carbonates. *Green Chem.* 2013, 15, 2485.
- (5) Ema, T.; Miyazaki, Y.; Shimonishi, J.; Hasegawa, J. Bifunctional Porphyrin Catalysts for the Synthesis of Cyclic Carbonates from Epoxides and CO<sub>2</sub>: Structural Optimization and Mechanistic Study.

Manuscript in preparation.

- (6) Sakai, T.; Miyazaki, Y.; Murakami, A.; Sakamoto, N.; Ema, T.; Hashimoto, H.; Furutani, M.; Nakanishi, M.; Fujii, T.; Takada, J. Chemical Modification of Biogenous Iron Oxide to Create an Excellent Enzyme Scaffold. *Org. Biomol. Chem.* 2010, 8, 336.
- (7) Ema, T.; Miyazaki, Y.; Kozuki, I.; Sakai, T.; Hashimoto, H.; Takada, J. Highly Active Lipase Immobilized on Biogenous Iron Oxide via an Organic Bridging Group: the Dramatic Effect of the Immobilization Support on Enzymatic Function. *Green Chem.* 2011, 13, 3187.
- (8) Mandai, K.; Korenaga, T.; Ema, T.; Sakai, T.; Furutani, M.; Hashimoto, H.; Takada, J. Biogenous Iron Oxide-Immobilized Palladium Catalyst for the Solvent-free Suzuki-Miyaura Coupling Reaction. *Tetrahedron Lett.* 2012, 53, 329.