



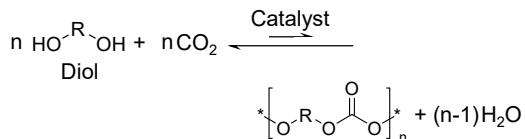
二酸化炭素からのポリマー合成

大阪市立大学 田村 正純

二酸化炭素の化学的固定化に有効な固体触媒の開発に関する研究を、東北大に着任以来かれこれ10年くらい行ってきた。一方、植物は二酸化炭素と水から光エネルギーを使って糖類を合成する光合成を行っている。二酸化炭素の固定化という観点では同じだが、光合成は二酸化炭素の還元を伴う反応であるのに対し、私の研究は二酸化炭素の還元を伴わず非還元的に変換するものであり、二酸化炭素から有機カーボネット、カルバミン酸、ウレア及びそれらのポリマー化合物に変換される。今回、我々が最近行っている研究の中から、二酸化炭素とジオールからのポリカーボネット合成用固体触媒系の開発^{1,2}について紹介したい。

我々が研究してきた非還元的変換では、二酸化炭素の炭素の酸化数の変化がないため、比較的低いエネルギー投入で変換できるといったメリットがある。しかしながら、二酸化炭素の活性化、平衡制約といった乗り越えるべき壁は大きい。二酸化炭素の活性化には、金属酸化物の中で、酸・塩基両機能性を有する酸化セリウム(CeO_2)が有効であることが見出されている³。今回紹介する反応である二酸化炭素とジオールからのポリカーボネット合成(式1)では、高圧二酸化炭素条件($\sim 8 \text{ MPa}$)においても平衡収率が1%以下と平衡が左に大きく偏っており、副生水の除去は必要不可欠である。

CeO_2 がニトリル水和、特に2-シアノピリジンの水和反応に有効⁴であることに着目し、 CeO_2 触媒と脱水剤としての2-シアノピリジ



式1 二酸化炭素とジオールからのポリカーボネット直接合成

ンを組み合わせることで、高効率で目的のポリカーボネットが得られることを見出した(図1)¹。さらに、2-シアノピリジンを2-フロニトリルに変えることで、より高分子量のポリカーボネットを得ることができた²。また、本触媒系は、様々な有機カーボネット、カーバメート、ウレア合成にも有効であることを明らかにした⁵。

二酸化炭素の活性化、ジオールの水酸基の活性化には CeO_2 の酸・塩基両機能が有効であり、また、副生水が CeO_2 触媒による2-シアノピリジンや2-フロニトリルの水和により反応系から除去されることで、平衡制約が克服され、高収率でポリカーボネットが得られる。しかし、本触媒系は脱水剤の再利用や副反応の問題もあり、現在、脱水剤を用いない触媒系の開発を行っており、次の機会で紹介できれば幸いです。



図1 酸化セリウム+ニトリルから成る触媒系を用いたポリカーボネット合成

本研究は、東北大の富重研究室に在籍中に行ったものであり、多くの御助言をいただいた富重教授、中川准教授には、この場を借りて厚く御礼申し上げます。

1. M. Tamura, K. Ito, M. Honda, Y. Nakagawa, H. Sugimoto, K. Tomishige, *Sci. Rep.* 6 (2016) 24038.
2. Y. Gu, K. Matsuda, A. Nakayama, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 7 (2019) 6304.
3. Y. Yoshida, Y. Arai, S. Kado, K. Kunimori, K. Tomishige, *Catal. Today* 115 (2006) 95.
4. M. Tamura, H. Wakasugi, K.-i. Shimizu, A. Satsuma, *Chem. Eur. J.* 17 (2011) 11428.
5. K. Tomishige, M. Tamura, Y. Nakagawa, *Chem. Rec.* 19 (2019) 1354.