

「超臨界流体中での分子触媒反応」

(東工大院理工) 碓屋 隆雄

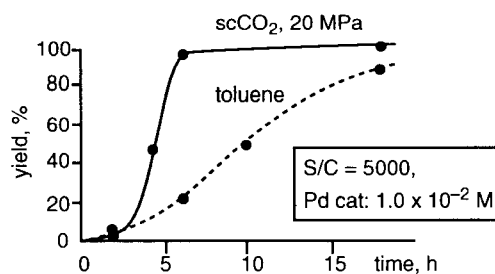
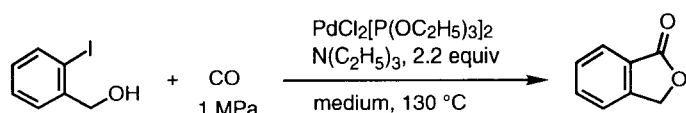
超臨界流体は気相、液相さらに固相に次ぐ第4の汎用的反応場として有望である。特に、毒性の低い二酸化炭素は安全性に優れたグリーン媒体として利用できる。超臨界流体を反応場とすることで様々な均一系触媒反応の高速化が可能となってきた。加えて超臨界流体相を含む多相系ハイブリッド媒体を活用すれば、反応の効率化と共に触媒分離が容易になる。本講演では、われわれが最近見いだした超臨界二酸化炭素中における均一系触媒反応と多相系触媒反応を中心に超臨界流体の有用性について述べる。

1. 高効率カルボニル化反応

超臨界流体が気体成分を良く溶して均一系触媒反応相を形成する。その効果はハロゲン化物のカルボニル化反応においても顕著に観察される。超臨界二酸化炭素(scCO₂)中においてパラジウム触媒によるヨウ化ベンジルアルコールの環化カルボニル化は図1に示すように、高速で進行してフタリドを定量的に与える。scCO₂に可溶性ホスファイト-パラジウム錯体が触媒として有効である。同条件下でのトルエン中の反応と比べると約一桁活性が向上する。

一方、超臨界二酸化炭素はラジカル反応の媒体としても有望である。有機ハロゲン化物のラジカルカルボニル化(柳-園田反応)によりケトンやアルデヒドが収率良く合成できる。例えば、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)(AIBN)をラジカル開始剤として用いると、1-ヨウ化-4-ヘキセンは環化カルボニル化により対応する環状ケトン(5員環および6員環)を定量的に与える。二酸化炭素の圧力を調整することで5員環および6員環ケトンの収率と選択性が制御できる。また、この反応では、安全性に問題のあるベンゼンの代替溶媒としてscCO₂が利用できる(図1)。

a) Pd(II)-catalyzed carbonylation of aromatic halides



b) Radical carbonylation of alkyl halides

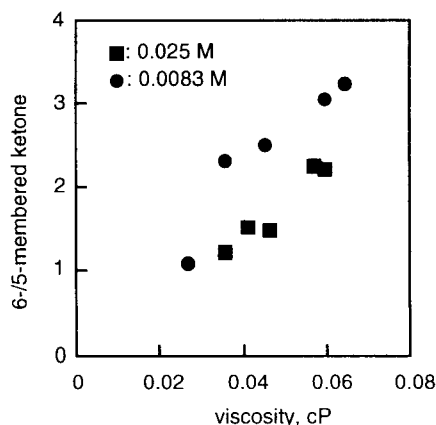
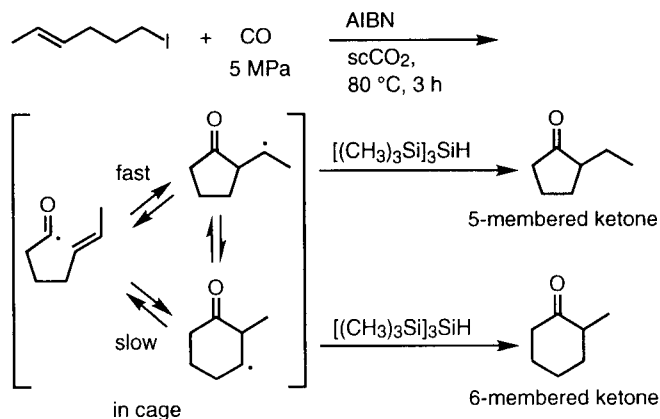


図1 scCO₂中における高効率カルボニル化反応

2. 超臨界流体 NMR 法による触媒反応の分光化学的研究

高温高压条件下で測定可能な超臨界流体 NMR 装置を用いて、CO₂ とアミンとの反応によるカルバミン酸の生成を詳細に解析した結果、超臨界条件下においてカルバミン酸が安定に存在し、反応が圧力や温度に大きく依存する平衡反応であることが分かった。超臨界 NMR で得られた結果をもとに scCO₂ 中でルテニウム錯体触媒の存在下にアルキン類とアミンとの反応を行うと、カルバミン酸生成を経由してカルバミン酸エステルが選択的に生成する。さらに、分子内にアセチレン基とアミノ基を有するプロパルギルアミンを基質に用いた場合、カルバミン酸が分子内で付加環化して環状ビニルカーバメートを生じる。この場合、scCO₂ を用いると触媒を必要としない。

アミンと二酸化炭素とからカルバミン酸を与える反応を活用すれば、ウレタンやウレア類が合成できる。実際、図 2 に示すように、scCO₂ が種々のアミノアルコール類やジアミン類と反応して環状ウレタンやウレア類を収率良く与えることを見いだした。これらの反応において副生する水をいかに除去するかが鍵となる。超臨界状態にすることで、脱水が容易になったものと考えられる。二酸化炭素の簡便な固定化法の一つとして使える可能性がある。

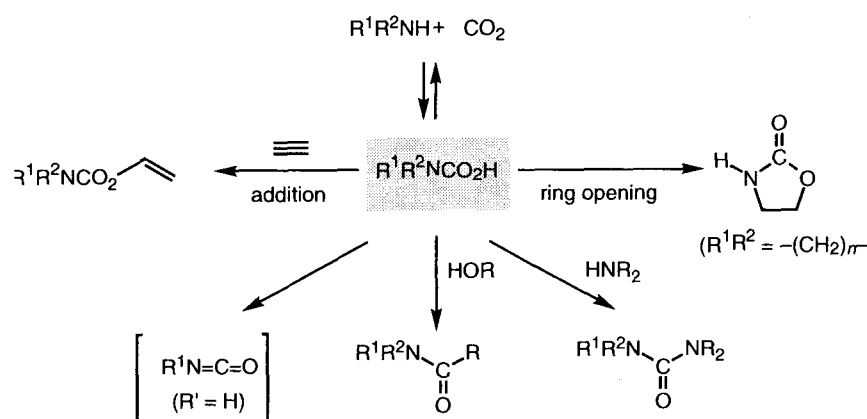


図 2 二酸化炭素とアミンとから生成するカルバミン酸を経由する合成反応

3. scCO₂—液状基質二相系反応：選択性制御と触媒分離

パラジウム触媒によるハロゲン化アリールとエチレンの溝呂木—Heck 反応は、無溶媒条件下で高速に進行する。しかし、スチレン誘導体の選択性は併発する過剰反応のため 60–70%と中程度にとどまる。この反応を二酸化炭素圧 10 MPa の scCO₂—液状基質の二相系媒体中で行うと、反応はほぼ完結し、スチレン誘導体の選択性は 88%へと改善される。スチレン誘導体が scCO₂ に良く溶解するため、モノアリール化生成物のスチレンが反応相から抽出・分離され、結果として選択性が向上したものと考えられる。本反応系は無溶媒条件下の高速反応と scCO₂ の高い抽出能力を活かした反応—分離プロセスの好例といえる (図 3)。

scCO₂—水の二相系反応場も有望な媒体である。ルテニウム触媒、RuCl₂[P(CH₃)₃]₁ を用いた二酸化炭素の水素化を経由する DMF 合成の初期生成速度は 10,000 mol/h をはるかに越える速度で進行する。しかし、反応後期では DMF とともに副生する水により著しく反応は阻害される。この減速の理由として反応相が均一相から多相系へ相変化が起きたものと考えた。

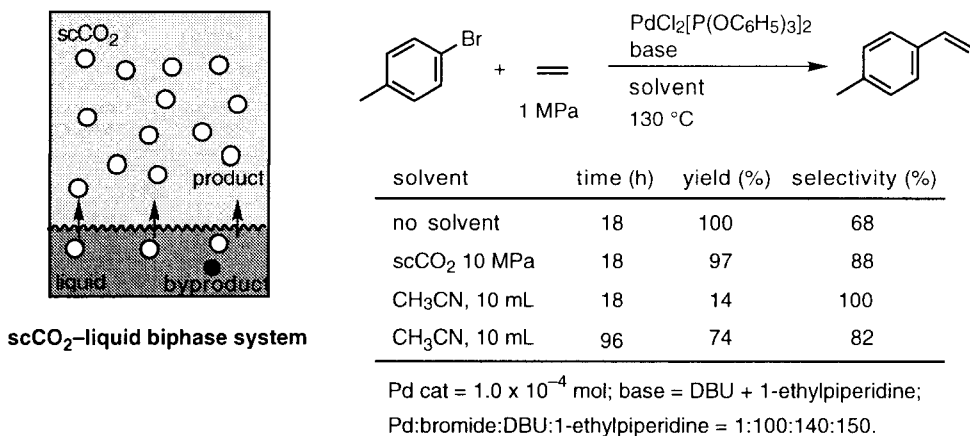


図3 超臨界二酸化炭素中における溝呂木—Heck 反応

すなわち生成する水に反応基質のジメチルアミンや二酸化炭素が溶解込む一方、ルテニウム触媒が水に不溶となり、基質と触媒の分離が起きる。そこで、水溶性アルキルホスフィン配位子を有する触媒の存在下に水—scCO₂系中における水素化を検討した結果、水溶性触媒である Ru-P(CH₂OH)₃ 錯体が Ru-P(CH₃)₃ 触媒に比べて同等もしくは高い二酸化炭素の水素化活性を有すること、さらに反応は減速することなく進行してジメチルアミンを基質とする転化率は100%に達することなどがわかった (図4)。少量に添加する水は二酸化炭素の水素化の促進剤として働くが、相分離によって反応阻害剤にもなる。触媒を適切に選択して相変化を巧みに活かした結果である。

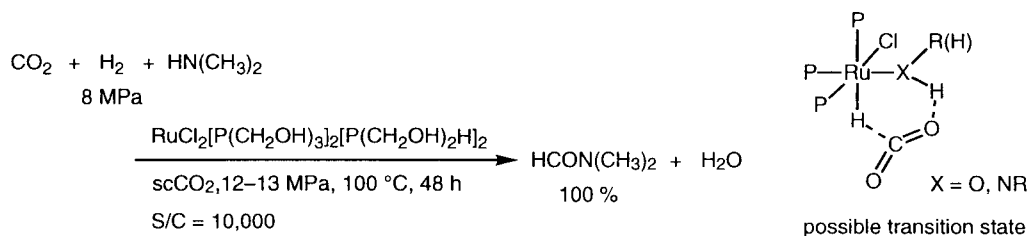


図4 scCO₂-水 二相系中における二酸化炭素の水素化反応

必要なものだけを環境負荷を極力抑制しかつ省資源、省エネルギーでのグリーンケミストリーに立脚した合理的なものづくりが求められる今日、超臨界流体触媒反応法がこの理想的なものづくり技術への具体的戦略の一つとなるものと期待している。

参考文献

- 1) *Supercritical Fluids for Organic Synthesis*, R. Noyori, T. Ikariya, *Stimulating Concepts in Chemistry*, Wiley-VCH (2000), pp13-24.
- 2) グリーン反応媒体—超臨界流体—、碓屋隆雄、グリーンケミストリー、御園生誠・村橋俊一編、講談社サイエンティフィック(2001).