

氏名	宮崎 祐樹
授与した学位	博士
専攻分野の名称	工学
学位授与番号	博甲第4773号
学位授与の日付	平成25年 3月25日
学位授与の要件	自然科学研究科 機能分子化学専攻 (学位規則第5条第1項該当)
学位論文の題目	Metalloporphyrin Catalysts for Synthesis of Cyclic Carbonate from CO <sub>2</sub> and Epoxide (CO <sub>2</sub> とエポキシドから環状炭酸エステルを合成する金属ポルフィリン触媒)
論文審査委員	教授 依馬 正 教授 高井 和彦 教授 菅 誠治

### 学位論文内容の要旨

CO<sub>2</sub>の化学的固定化技術は、環境負荷の軽減、脱石油依存を実現するために非常に重要である。しかしCO<sub>2</sub>は、化学的安定性が高いため化学的固定化が難しく、その利用の範囲は限られている。CO<sub>2</sub>の効果的な利用方法として、CO<sub>2</sub>とエポキシドの反応による環状炭酸エステルの合成が挙げられる。環状炭酸エステルは、様々な用途のある化合物である。現在、環状炭酸エステルは、1,2-ジオールとホスゲン(猛毒ガス)から合成されるが、副生成物として塩化水素(腐食性ガス)が発生する(ホスゲン法)。ホスゲン法は安価で大量に環状炭酸エステルを製造できるが、環境負荷が大きい。より環境にやさしい製造法が求められている。CO<sub>2</sub>とエポキシドを原料に用い、穏やかな条件下で効率よく環状炭酸エステルを合成できる触媒が求められている。

第一章においては、環状炭酸エステルを合成できる触媒の近年の報告例として、ポルフィリン金属錯体をはじめとする種々の金属錯体触媒と有機触媒、エポキシドとCO<sub>2</sub>からポリカーボネートを直接与える触媒、そしてCO<sub>2</sub>の環状炭酸エステル以外の化合物への変換反応を概説した。

第二章においては、Mg tetraphenylporphyrin (TPP)の錯体に、4つの四級アンモニウムブロマイドをメチレン鎖で連結した二官能性触媒を開発した。求核剤として働くBr<sup>-</sup>とLewis酸として働くMgの二種類の官能基が、エポキシドに対して協同的に作用することにより触媒活性が向上する。この触媒の利点は、スパーサー(メチレン鎖)を精密に設計しなくても、Br<sup>-</sup>がブーメランのように自由に動いて適切な角度で金属に配位したエポキシドを攻撃できる点にある。

開発した二官能性触媒を用いてエポキシドとCO<sub>2</sub>を反応させたところ、無溶媒条件下、120℃、CO<sub>2</sub>圧1.7MPaで、非常に高い触媒活性(TON: 103,000, TOF: 12,000)を示した。対照的に、Mg(TPP)とtetrabutylammonium bromideを用いた二成分触媒系は、同じ条件下でより低い触媒活性を示した(TON: 5,000)。これらの結果は、二つの官能基の協同効果が効果的に働いていることを示している。

第三章では、二官能性触媒について詳細に調査した。CO<sub>2</sub>の初期圧力1-6MPaの範囲で収率が横ばいであったことから、CO<sub>2</sub>が反応の律速段階に含まれないことが分かった。ハライドアニオンの効果を調査したところ、求核性と脱離能の両方(特に求核性)が重要であることが分かった。<sup>18</sup>Oで標識されたCO<sub>2</sub>およびDで標識されたエポキシドをもちいて反応機構を調査したところ、ブロマイドアニオンがエポキシドの嵩低い側の炭素原子を求核攻撃して開環し、発生したアルコキシドアニオンにCO<sub>2</sub>が付加し、ブロマイドアニオンの脱離を伴う閉環反応により環状炭酸エステルが生成し、触媒が再生することが分かった。反応の律速段階は、ブロマイドアニオンによるエポキシドへの求核攻撃であると考えられる。

第四章においては、Zn(TPP)を四つのアンモニウムブロマイドをもつリンカーでバイオジナス酸化鉄(BIO)に固定化した二官能性有機-無機ハイブリッド触媒を開発した。BIOは、鉄酸化細菌*Leptothrix ochracea*が水中の鉄を酸化して生産する酸化鉄であり、人工的には合成できない特異な組成と形状をもつ非常に興味深い天然材料である。この固定化触媒は、無溶媒条件下、0.1mol%、120℃、CO<sub>2</sub>圧1.7MPaの条件で、10回の再利用後も99%以上の収率で環状炭酸エステルを与えた。

## 論文審査結果の要旨

本論文には、二酸化炭素とエポキシドから環状炭酸エステルを合成する金属ポルフィリン触媒に関する研究がまとめられている。研究の成果は、以下の3項目に要約できる。

### 1. 二官能性ポルフィリン触媒の開発

ポルフィリンマグネシウム錯体に、4つの四級アンモニウムブロマイドをメチレン鎖で連結した二官能性触媒を開発した。この二官能性触媒を用いてエポキシドとCO<sub>2</sub>を反応させたところ、無溶媒条件下、120 °C、CO<sub>2</sub>圧 1.7 MPa で、非常に高い触媒活性 (TON: 103,000, TOF: 12,000) を示した。

### 2. 二酸化炭素固定化反応の詳細解析

二酸化炭素固定化反応について詳細に調査した。CO<sub>2</sub>の初期圧力 1–6 MPa の範囲で収率が横ばいであったことから、CO<sub>2</sub>が反応の律速段階に含まれないことが分かった。ハライドアニオンの効果を調査したところ、求核性と脱離能の両方が重要であることが分かった。<sup>18</sup>O で標識された CO<sub>2</sub> および D で標識されたエポキシドを用いて、反応機構を推定した。

### 3. 二官能性有機–無機ハイブリッド固定化触媒の開発

ポルフィリン亜鉛錯体を四つのアンモニウムブロマイドをもつリンカーでバイオジナス酸化鉄に固定化した二官能性有機–無機ハイブリッド触媒を開発した。この固定化触媒は、無溶媒条件下、0.1 mol%, 120 °C、CO<sub>2</sub>圧 1.7 MPa の条件で、10回の再利用後も99%以上の収率で環状炭酸エステルを与えた。

以上述べたごとく、上記の研究成果は学術的にも工学的にも優れているので、博士（工学）に値すると認める。