

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2020-189794

(P2020-189794A)

(43) 公開日 令和2年11月26日(2020.11.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07F 9/54 (2006.01)	C07F 9/54	4G169
B01J 31/24 (2006.01)	B01J 31/24	Z 4H050

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2019-94967 (P2019-94967)
 (22) 出願日 令和1年5月21日 (2019.5.21)

(71) 出願人 504180239
 国立大学法人信州大学
 長野県松本市旭三丁目1番1号
 (72) 発明者 戸田 泰徳
 長野県長野市若里四丁目17番1号 国立
 大学法人信州大学工学部内
 (72) 発明者 菅 博幸
 長野県長野市若里四丁目17番1号 国立
 大学法人信州大学工学部内
 (72) 発明者 橋本 耕佑
 長野県長野市若里四丁目17番1号 国立
 大学法人信州大学工学部内

最終頁に続く

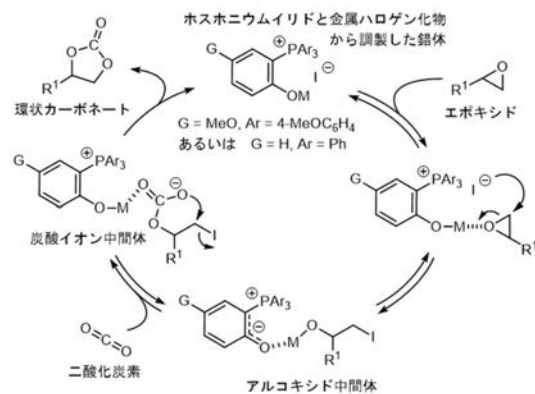
(54) 【発明の名称】 ルイス酸・ハロゲン化物イオン複合型触媒およびルイス酸・ハロゲン化物イオン複合型触媒による二酸化炭素固定化方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 温和な条件下での、エポキシドと二酸化炭素の反応による二酸化炭素固定化反応の提供。

【解決手段】 ホスホニウムイリドをイオン性配位子として用いる。エポキシドと二酸化炭素の反応において、ホスホニウムイリドと金属ヨウ化物から調製した錯体を触媒として用いる二酸化炭素固定化方法であって、1) ヨウ化物イオンがエポキシドを求核攻撃し、2) 中間体としてアルコキシドを生成し、3) 前記アルコキシドが二酸化炭素と反応し、4) 環状カーボネートを生成するとともに触媒を再生する、工程を含む。

【選択図】 図1

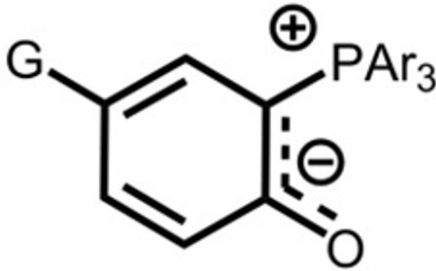


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式で表される（ここで、Ar はアリール基、G は水素原子またはメトキシ基）イオン性配位子。

【化 1】



10

【請求項 2】

テトラアリールホスホニウム塩から調製されたことを特徴とする請求項 1 に記載のイオン性配位子。

【請求項 3】

前記アリール基は 4 - メトキシフェニル基（4 - MeOC₆H₄）であり、前記 G はメトキシ基（MeO）であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載のイオン性配位子。

20

【請求項 4】

前記アリール基はフェニル基（Ph）であり、前記 G は水素原子（H）であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載のイオン性配位子。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のイオン性配位子が金属ハロゲン化物に配位してなるルイス酸・ハロゲン化物イオン複合型触媒。

【請求項 6】

前記金属ハロゲン化物における金属イオンはリチウム、マグネシウム、またはカルシウムイオンであることを特徴とする請求項 5 に記載のルイス酸・ハロゲン化物イオン複合型触媒。

30

【請求項 7】

前記金属ハロゲン化物は、ヨウ化リチウム n 水和物、ヨウ化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化マグネシウム、臭化マグネシウム、塩化マグネシウム、またはヨウ化カルシウム n 水和物であることを特徴とする、請求項 6 に記載のルイス酸・ハロゲン化物イオン複合型触媒。

【請求項 8】

請求項 5 から 7 のいずれかに記載のルイス酸・ハロゲン化物イオン複合型触媒を用いた二酸化炭素固定化方法。

【請求項 9】

前記金属ハロゲン化物は、金属ヨウ化物であることを特徴とする請求項 8 に記載の二酸化炭素固定化方法。

40

【請求項 10】

前記金属ハロゲン化物は、ヨウ化リチウムであることを特徴とする請求項 9 に記載の二酸化炭素固定化方法。

【請求項 11】

エポキシドと二酸化炭素の反応による請求項 8 から 10 に記載の二酸化炭素固定化反応。

【請求項 12】

1) 前記金属ハロゲン化物のハロゲン化物イオンが前記エポキシドを求核攻撃し、

50

- 2) 中間体としてアルコキシドを生成し、
 3) 前記アルコキシドが前記二酸化炭素と反応し、
 4) 環状カーボネートを生成するとともに前記ルイス酸・ハロゲン化物イオン複合型触媒を再生する工程を含む請求項11のいずれかに記載の二酸化炭素固定化方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、金属ハロゲン化物とホスホニウムイリドよりなるルイス酸・ハロゲン化物イオン複合型触媒および前記ルイス酸・ハロゲン化物イオン複合型触媒を用いた二酸化炭素固定化方法に関する。

【背景技術】

【0002】

グリーンケミストリーの観点から、有機合成化学の分野においては、環境低負荷な分子変換技術の開発が強く求められている。有機反応の多くは酸により促進されるため、新規酸触媒の開発は高効率・高選択的な物質合成を実現する上で特に重要である。このような背景の下、様々な分子性酸触媒が開発され、従来困難であった反応を可能にしてきた。

【0003】

近年、二酸化炭素の回収および貯蔵技術が注目されており、二酸化炭素を利用する有機反応が活発に研究されている。二酸化炭素は安価、低毒性、不燃性、再利用可能であるため、二酸化炭素を有機化合物中のC1炭素源として用いる二酸化炭素固定化反応が活発に研究されている（非特許文献1）。

【0004】

エポキシドと二酸化炭素の反応による環状カーボネート合成は最もよく研究されている二酸化炭素固定化反応の一つである。環状カーボネートはポリカーボネートの原料や非プロトン性極性溶媒、リチウムイオン電池の電解液などに利用される有用物質である（非特許文献2）。また、二酸化炭素は一酸化炭素やホスゲン等の炭素源と比較して一般に反応性が低く、不活性分子の化学変換という観点からも興味深い研究対象とされている。

【0005】

第四級アンモニウム塩やホスホニウム塩、アルカリ金属などのハライド塩は、エポキシドと二酸化炭素からの環状カーボネート合成にしばしば用いられる。また、ルイス酸性金属錯体とアンモニウム塩を組み合わせた触媒系も報告されている（非特許文献3）。

【0006】

また、ホスホニウムイリドよりなるイオン性求核触媒と、これを用いたアルコールのアシル化方法が既に提案されている（特許文献1）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2019-037937号公報

【非特許文献】

【0008】

【非特許文献1】Sakakura, T.; Choi, J.-C.; Yasuda, H. Chem. Rev. 2007, 107, 2365-2387.

【非特許文献2】Aresta, M.; Dibenedetto, A.; Angelini, A. Chem. Rev. 2014, 114, 1709-1742.

【非特許文献3】Ema, T.; Miyazaki, Y.; Shimonishi, J.; Maeda, C.; Hasegawa, J. J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 15270-15279.

10

20

30

40

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかし、二酸化炭素固定化反応の多くは高圧の二酸化炭素条件あるいは高温条件で実施されており、常圧および常温に近い条件での反応が望まれる。また、ホスホニウムイリドをイオン性配位子として用いた例はあまりなく、これと金属ハロゲン化物から調製した錯体による二酸化炭素固定化の報告例はない。

【0010】

そこで発明者らは上記課題を解決するため鋭意検討を重ね、金属ハロゲン化物に配位して二酸化炭素固定化に対する高い触媒能を示すホスホニウムイリドを見出した。本発明は、このホスホニウムイリドを含むルイス酸・ハロゲン化物イオン複合型触媒による温和な条件下での二酸化炭素固定化方法を提供することにある。

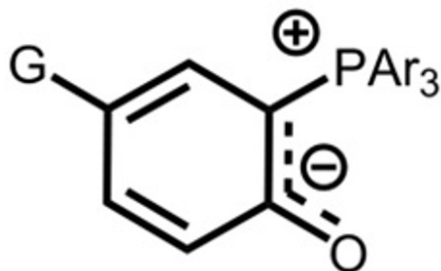
10

【課題を解決するための手段】

【0011】

本開示の一態様に係るイオン性配位子は、下記式で表される（ここで、Arはアリール基、Gは水素原子またはメトキシ基）。

【化1】



20

【0012】

前記イオン性配位子はテトラアリールホスホニウム塩から調製されてもよい。

【0013】

前記アリール基は4-メトキシフェニル基(4-MeOC₆H₄)であり、前記Gはメトキシ基(MeO)であってもよい。

30

【0014】

前記アリール基はフェニル基(Ph)であり、前記Gは水素原子(H)であってもよい。

【0015】

本開示の一態様に係るルイス酸・ハロゲン化物イオン複合型触媒は前記イオン性配位子が金属ハロゲン化物に配位したものである。

【0016】

前記金属ハロゲン化物における金属イオンはリチウム、マグネシウム、またはカルシウムイオンであってもよい。

40

【0017】

前記金属ハロゲン化物は、ヨウ化リチウムn水和物、ヨウ化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化マグネシウム、臭化マグネシウム、塩化マグネシウム、またはヨウ化カルシウムn水和物であってもよい。

【0018】

本開示の一態様に係る二酸化炭素固定化方法は、前記ルイス酸・ハロゲン化物イオン複合型触媒を用いる。

【0019】

前記金属ハロゲン化物は、金属ヨウ化物であってもよい。

【0020】

50

前記金属ハロゲン化物は、ヨウ化リチウムであってもよい。

【0021】

前記二酸化炭素固定化方法はエポキシドと二酸化炭素の反応によるものでもよい。

【0022】

前記二酸化炭素固定化方法は、

- 1) 前記金属ハロゲン化物のハロゲン化物イオンが前記エポキシドを求核攻撃し、
- 2) 中間体としてアルコキシドを生成し、
- 3) 前記アルコキシドが前記二酸化炭素と反応し、
- 4) 環状カーボネートを生成するとともに前記ルイス酸・ハロゲン化物イオン複合型触媒を再生する工程を含んでもよい。

10

【発明の効果】

【0023】

本開示の一態様によれば、アルコキシドが二酸化炭素と反応して生成する炭酸イオン中間体を金属イオンへの配位を利用し安定化することにより、二酸化炭素が取り込まれることによるエントロピー的に不利な工程を容易にし、その結果、効率的な触媒サイクルを構築できる。例えば、エポキシドと二酸化炭素の反応において、穏やかな条件で所望の環状カーボネートを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図1】図1は本実施の形態におけるルイス酸・ハロゲン化物イオン複合型触媒による二酸化炭素固定化反応の触媒サイクルを示す。

20

【図2】図2は実施例1におけるホスホニウムイリドの合成過程を示す。

【図3】図3は実施例2における二酸化炭素固定化反応の検討結果を示す。

【図4】図4は実施例3における基質一般性の検討結果を示す。

【図5】図5は実施例3におけるイソシアネートとの反応の結果を示す。

【発明を実施するための形態】

【0025】

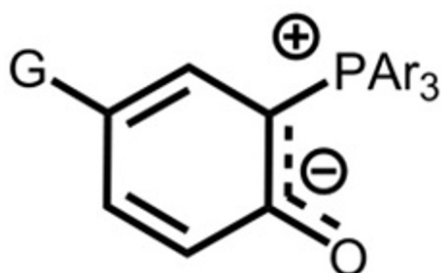
以下、本開示の一態様に係る実施の形態（以下、本実施の形態）について図面を参照して詳細に説明する。

【0026】

30

図1は本実施の形態におけるルイス酸・ハロゲン化物イオン複合型触媒を用いた、エポキシドと二酸化炭素の反応による二酸化炭素固定化反応の触媒サイクルを図式化したものである。本実施の形態においては、下記の基本式で示されるホスホニウムイリドが金属錯体におけるイオン性配位子として用いられる。

【化2】



40

ここで、ここで、Arはアリール基、Gは水素原子またはメトキシ基を表す。

【0027】

従来、ホスホニウムイリドは、アニオン性炭素原子の求核性を利用して、Wittig反応などに用いられてきた。また、特許文献1では、特殊な構造を有するホスホニウムイリドを、イオン性求核触媒として用いることにより、選択的アシル化触媒として機能させる技術が示されている。しかし、一般に、イオン性の配位子は稀であり、さらに本実施の

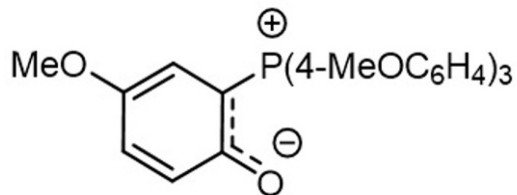
50

形態のホスホニウムイリドを用いてイオン性の配位子を実現することは全く新規な試みとなる。

【0028】

本実施の形態では、以下、式1または式2で示されるホスホニウムイリドを金属錯体におけるイオン性配位子として用いる。

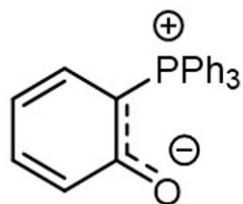
【化3】



(式1)

10

【化4】



(式2)

20

【0029】

これらのホスホニウムイリドは後述のようにテトラアリールホスホニウム塩を前駆体として化学合成されたものである。式1では前記基本式のアリール基を4-メトキシフェニル基(4-MeOC₆H₄)とし、Gをメトキシ基(MeO)としている。式2ではアリール基をフェニル基(Ph)とし、Gを水素原子(H)としている。

【0030】

前記ホスホニウムイリドは図1の二酸化炭素固定化反応においてそれぞれ金属ハロゲン化物のイオン性配位子として作用すると考えられる。図1において、まず、1)ヨウ化物イオンがエポキシドを求核攻撃し、2)中間体としてアルコキシドを生成し、3)前記アルコキシドが二酸化炭素と反応し、4)環状カーボネートを生成するとともに触媒を再生する。以上のように触媒サイクルが成立する。

30

【0031】

なお、前記金属錯体はリチウム、マグネシウム、またはカルシウムイオンに式1または式2のホスホニウムイリドが配位したものであってもよい。また、前記金属ハロゲン化物は、ヨウ化リチウムn水和物、ヨウ化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化マグネシウム、臭化マグネシウム、塩化マグネシウム、またはヨウ化カルシウムn水和物であってもよい。

【0032】

以下、実施例について説明する。

40

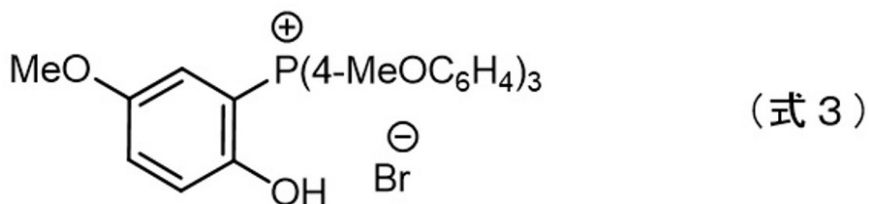
【実施例】

【0033】

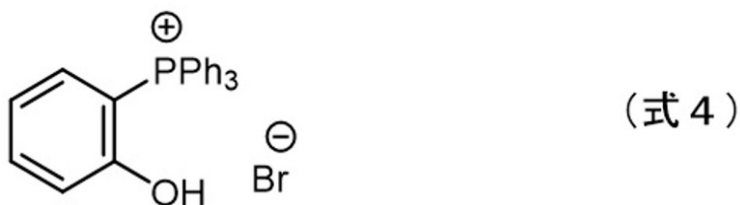
(実施例1)ホスホニウムイリドの合成

まず、式3あるいは式4で示されるテトラアリールホスホニウム塩を前駆体として前記式1あるいは式2で示されたホスホニウムイリドの合成を行った(図2)。

【化5】



【化6】



10

【0034】

テトラアールホスホニウム塩（式3あるいは式4）をメタノール中、室温で水酸化ナトリウムと反応させると脱HBr反応が進行し、高収率でホスホニウムイリド（式1あるいは式2）を単離できる。

20

【0035】

（実施例2）反応条件の最適化

エポキシド二酸化炭素の反応において、ホスホニウムイリドと金属ヨウ化物の検討を行った結果を図3に示す。反応は1,2-エポキシヘキサン（式5）に対し、5mol%のホスホニウムイリド（式1あるいは式2）および10mol%のヨウ化リチウムn水和物存在下、1気圧の二酸化炭素雰囲気下、モレキュラーシーブを添加し、0.3Mのクロロベンゼン中、35℃で24時間攪拌する条件で行った。

【化7】

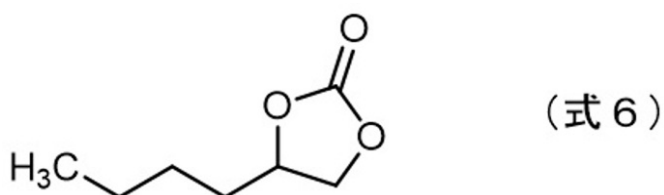


30

【0036】

結果を同図下表のentry1とentry2の行に示す。反応は円滑に進行し、それぞれNMR収率94%、66%で環状カーボネート（式6）を得た。なお、図3下表において、ligandの列にある「L1」はホスホニウムイリド（式1）を、「L2」はホスホニウムイリド（式2）を意味する。

【化8】



40

【0037】

次に対照実験として、ホスホニウムイリド非存在下における反応を行ったところ、反応はほとんど進行しなかった（entry3）。また、前記ホスホニウムイリドのかわりにトリフェニルホスフィン（Ph₃P）やトリエチルアミン（Et₃N）、ジメチルアミノピリジン（DMAPI）を用いた場合には、大幅な収率の低下が認められた（entry4）

50

- 6)。このことは、前記ホスホニウムイリドとヨウ化リチウム n 水和物がルイス酸・ハロゲン化物イオン複合型触媒として作用し、反応を促進していることを明示している。

【0038】

ヨウ化マグネシウムを用いた場合には、ホスホニウムイリド(式1)とホスホニウムイリド(式2)の何れの場合も高収率で環状カーボネート(式6)が得られ、ホスホニウムイリド非存在下でも中程度の収率で環状カーボネート(式6)が得られた(entry 7-9)。ヨウ化カルシウム n 水和物を用いた場合にも、ホスホニウムイリド(式1)とホスホニウムイリド(式2)の何れの場合も高収率で環状カーボネート(式6)が得られた(entry 10, 11)。また、ヨウ化リチウム n 水和物の場合と同様にホスホニウムイリドの添加効果が大きいことを明らかにした(entry 12)。

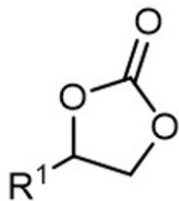
10

【0039】

(実施例3) 基質一般性

ヨウ化リチウム n 水和物、ヨウ化マグネシウム、ヨウ化カルシウム n 水和物を用いる反応についてエポキシド1の一般性を検討した(図4)。その結果、ホスホニウムイリド(式1)あるいはホスホニウムイリド(式2)を用いることにより、良好な単離収率で目的の環状カーボネート2(式7)を得ることに成功した。

【化9】



(式7)

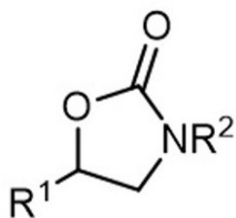
20

【0040】

さらに、エポキシドとイソシアネート(R^2NCO)の反応を行った(図5)。その結果、ホスホニウムイリド(式2)とヨウ化マグネシウムから調製した錯体を触媒として用いることにより、良好な単離収率で目的のオキサゾリジノン3(式8)が得られることを明らかにした。

30

【化10】



(式8)

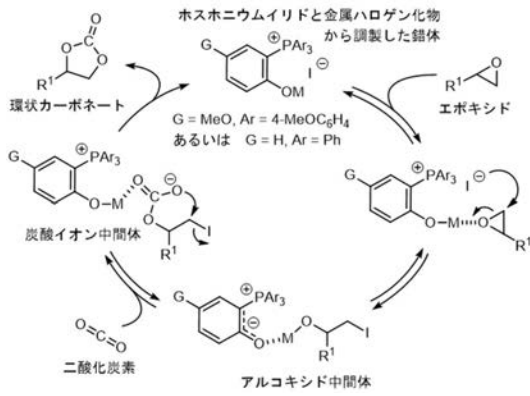
40

【産業上の利用可能性】

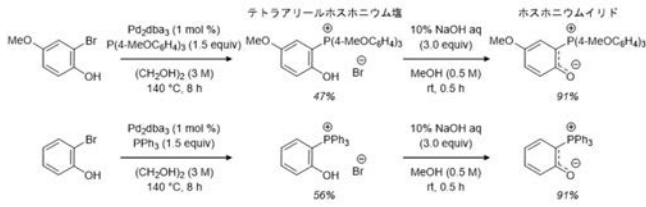
【0041】

本発明は、高圧あるいは高温を要する従来法の代替として、二酸化炭素固定化反応を促進する触媒として用いることができる。

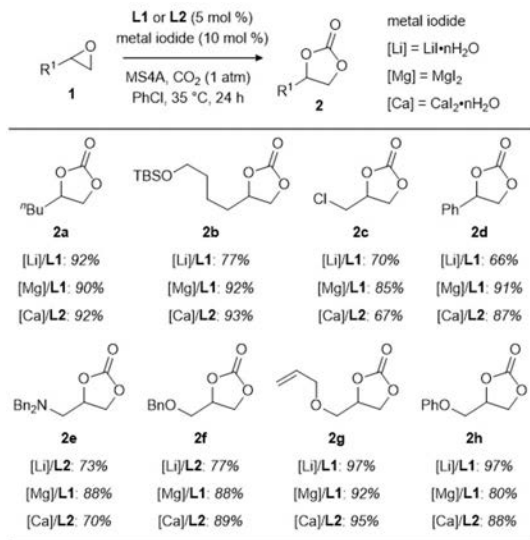
【 図 1 】



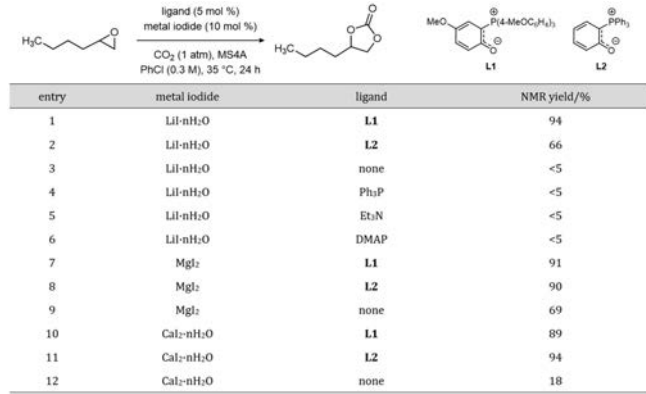
【 図 2 】



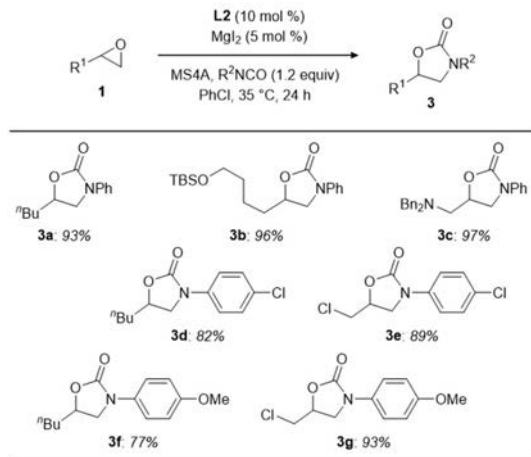
【 図 4 】



【 図 3 】



【 図 5 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G169 AA06 BA21A BA21B BA27A BA27B BA44A BB08A BB08B BC04A BC04B
BC09A BC09B BC10A BC10B BD14A BD14B BE28A BE28B BE37A BE37B
CB25 CB65 CB74 DA02 FA01 FB77
4H050 AA01 AB82