HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Chemical Fixation of Carbon Dioxide : Synthesis of Cyclic Carbonate, Dimethyl Carbonate, Cyclic Urea and Cyclic Urethane
Author(s)	Fujita, Shin-ichiro; Arai, Masahiko
Citation	Journal of the Japan Petroleum Institute, 48(2), 67-75 https://doi.org/10.1627/jpi.48.67
Issue Date	2005
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/70731
Type	journal article
File Information	Jpn.petrol.48(2).pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

[Review Paper]

Chemical Fixation of Carbon Dioxide: Synthesis of Cyclic Carbonate, Dimethyl Carbonate, Cyclic Urea and Cyclic Urethane

Shin-ichiro FUJITA* and Masahiko ARAI

Div. of Materials Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Sapporo 060-8628, JAPAN

(Received September 24, 2004)

Chemical fixation of carbon dioxide (CO_2) may be very important in the future as a solution for the problem of increased atmospheric CO_2 levels. Recent developments for chemical fixation of CO_2 to cyclic carbonate, dimethyl carbonate (DMC), cyclic urea and cyclic urethane are reviewed. Synthesis of cyclic carbonate *via* CO_2 addition to epoxide has been already applied on the industrial scale, but catalyst development continues. Direct oxidative carboxylation of olefin is preferable for the synthesis of cyclic carbonate, but requires the development of catalysts for the epoxidation step in the presence of CO_2. Direct synthesis of DMC is not in practical use at present because of the reaction equilibrium and chemical inertness of CO_2. The preferred alternative is transesterification of ethylene carbonate and methanol for converting CO_2 to DMC indirectly. Moreover, combination of this reaction with CO_2 addition to epoxide or reaction of ethylene glycol and urea to synthesize DMC is promising. Application of these ideas depends on the development and optimization of catalysts and reaction conditions. Synthesis of cyclic urea and urethane without catalyst should use either CO_2 or urea depending on the structures of diamine and amino alcohol.

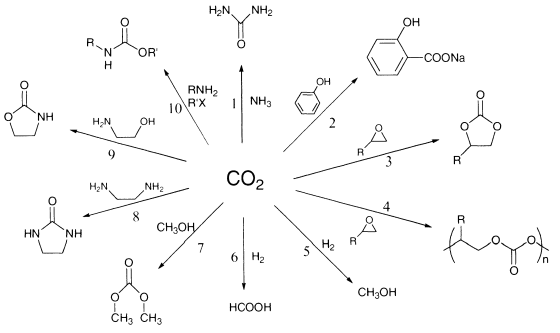
Keywords

Carbon dioxide, Chemical fixation, Heterocyclic compound, Cycloaddition, Carbonate, Transesterification

1. 緒　　言

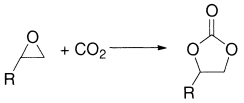
近年，二酸化炭素（CO_2）の化学的固定化，すなわちCO_2を有用な化合物に変換し，化学製品や燃料として利用することが注目されている。CO_2は工場などの排ガスなどから回収可能であるので，CO_2の利用により炭素資源の循環利用が可能になる[1)~3)]。一方，CO_2が温室効果を持つことを考慮すると，CO_2の化学的固定化を地球温暖化対策の一つの方法としてとらえることもできる。また，CO_2は低毒性・不燃性であり，後に示すようにホスゲン，イソシアネートあるいは一酸化炭素などのような毒性の強い有機試薬の代わりに用いることができる[3)~7)]。そのため高効率なCO_2固定化が可能になると，環境負荷の低い有機合成プロセスが実現する。このようにグリーンケミストリー[8)]の観点からもCO_2の化学的固定化は重要である。

CO_2を固定化する反応は多数知られている（**Scheme 1**）。CO_2から尿素（1式），サリチル酸（2式），環状カーボネート（3式）およびポリカーボネート（4式）を合成する反応は既に工業的規模で行われており，これらの中でも尿素合成に最も多くの二酸化炭素が消費されている[2)]。また，水素化によるメタノール（5式）[9)]，ギ酸（6式）[10)~12)]あるいはその誘導体の製造[13)]もよく知られており，メタノール合成ではパイロットプラントが稼動している[9)]。炭酸ジメチル（DMC）は今後ガソリン添加剤あるいは電解液の用途に需要の増加が見込まれており[14)~16)]，また従来毒性・腐食性の高い有機試薬が用いられていたメチル化剤，カルボニル化剤あるいはポリカーボネートの中間原料などの代替試薬としても有望である[16)~18)]。今のところ実用化は難しい段階であるが，DMCはCO_2とメタノールから直接合成できる（7式）。医薬・農薬などの合成中間体として重要な[19),20)]環状ウレア（8式），環状ウレタン（9式），カーバメート（10式）もCO_2と対応するアミン化合物から生成する。スキームには示していないが，これらの反応のほかにもオレフィンやアルキン化合物へのCO_2付加反応が知られている[3),5),7)]。以

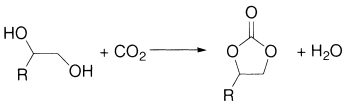


Scheme 1 Reactions for Chemical Fixation of CO_2

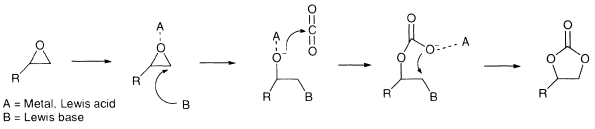
* To whom correspondence should be addressed.
* E-mail: sfuji@proc-ms.eng.hokudai.ac.jp



Scheme 2　Cycloaddition of CO_2 to Epoxide



Scheme 4　Synthesis of Cyclic Carbonate from CO_2 and Glycol



Scheme 3　Mechanism for the Cycloaddition of CO_2 to Epoxide

上述べた反応の多くについては，より高性能な触媒の開発が精力的に行われている。本稿ではCO_2から環状カーボネート，DMC，環状ウレアおよび環状ウレタンを合成する反応に関する最近の研究の動向を紹介する。また，これらのいくつかについてはエチレンカーボネートあるいは尿素を経由する合成法についても，間接的CO_2固定化として言及する。

2.　環状カーボネート合成

2. 1.　エポキシドへのCO_2付加反応

環状カーボネートは多方面に溶媒として用いられているほかに，ポリマー原料，有機合成試薬あるいはその中間体として有用な化合物である[21),22)]。これの合成法は従来グリコールとホスゲンの反応であったが，最近はエポキシド化合物へのCO_2付加反応（**Scheme 2**）に代わっている。この反応にはアルカリ金属塩や第4級アンモニウム塩のような塩基触媒が工業的に用いられている。しかし，活性やエナンチオ選択性のより高い触媒の開発が依然として活発に進められている。

最近，金属錯体と有機塩基からなる二元系触媒がエポキシドへのCO_2付加反応に高活性・高選択的である例が多数見出されている[23)~30)]。たとえば，サレン型アルミニウム錯体／ヨウ化テトラブチルアンモニウムの触媒系は高い活性・選択性を示すが，これらの化合物を単独に用いても活性は極めて低い[27)]。また，サレン型コバルト錯体と有機塩基の系では用いる塩基の強度と立体障害を考慮すべきことも示されている[30)]。これらの二元系触媒では錯体中心金属がルイス酸として働くと考えられている。また，Nguyenらは塩基と金属錯体の比が活性に顕著な影響を与え，金属錯体基準のターンオーバー頻度は比2で最も高くなることを示している[26),30)]。同様に，フェノールとアミン[31)]あるいは臭化亜鉛（ルイス酸）とイミダゾリウム塩[32)]を組み合わせることで高性能な触媒系が得られている。後者の反応系では臭化亜鉛のみでは全く触媒活性を示さない。以上のような二元系触媒の反応機構は議論されている段階であるが，**Scheme 3**に示すようにルイス酸がエポキシドの酸素原子を，塩基は置換基の少ない炭素原子を各々攻撃して開環する機構が広く受け入れられている。

無機固体触媒は熱安定性が高く，再利用も容易である。筆者らは通常の金属酸化物触媒（MgO，CaO，ZnO，Zr_2O，La_2O_3，CeO_2，Al_2O_3）を用いて，プロピレンオキシド（PO）とCO_2からのプロピレンカーボネート（PC）合成を行った[33)]。これらの触媒の中でMgOとLa_2O_3を用いると高い収率でPCを得たが，La_2O_3では原料あるいは生成物のオリゴマーが多量に生成するために選択性の点でMgOの方が優れていた。触媒の塩基性を吸着CO_2の昇温脱離法（TPD）により評価したところ，中塩基サイトと強塩基サイトの両者が活性点であること，およびMgO表面に多量の中塩基サイトが存在し，そのためにこの触媒が高い活性と選択性を持つことが示唆された。またMgOを用いて，スチレンオキシド（SO）を基質としても反応を行ったが，SOの反応性が低いため目的生成物スチレンカーボネート（SC）の収率は低い値であった。一方，YanoらはMgO存在下でジメチルホルムアミド（DMF）を溶媒として用いるとより温和な条件でもSCが高い収率で得られることを報告している[34)]。この場合には溶媒のDMFが共触媒として作用しているのかもしれない。

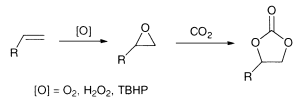
金属酸化物上での反応機構は明らかではないが，表面の酸素原子（ルイス塩基）にCO_2が吸着し，これと表面金属カチオン（ルイス酸）に活性化吸着したエポキシドと反応する機構が提案されている[34),35)]。

筆者らは，合成スメクタイトもエポキシドへのCO_2付加反応に高活性であることを見出している[36),37)]。スメクタイトは粘土鉱物の一種であり，それに含まれるカチオンの種類や量を変えることで酸・塩基特性を変化させることができる。MgあるいはNiを含むスメクタイトの水熱合成時にアルカリ金属の水酸化物を添加すると，アルカリ量に依存して触媒活性は著しく増加した。最も高い活性を示した合成スメクタイトの重量基準のターンオーバー頻度はMgOの約5倍であった。吸着CO_2のTPDからアルカリ添加により強塩基サイト量が増加し，その結果として高い活性が得られることが示唆された。また，反応に対するCO_2圧力の影響も調べたが，3～10 MPaの範囲ではCO_2圧力は反応に対する影響はわずかであり，圧力15 MPaで転化率と選択率の両者が減少することが分かった。これらの低下は，圧力の高い領域でCO_2が超臨界状態となり有機物と均一相を形成することに起因すると考えられる。

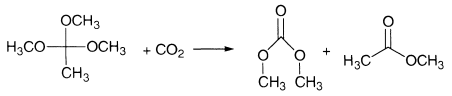
環状カーボネートはエチレングリコールとCO_2からも合成可能である（**Scheme 4**）。Tomishigeらは，数種のセリウム-ジルコニウム混合酸化物触媒をこの反応に用いている[38)]。これらの触媒はエチレングリコールの脱水縮合物を与えず，高選択的にエチレンカーボネートを生成する。しかし，反応の平衡のために報告されているカーボネート収率は極めて低く，数% の値である。高い収率を得るためには反応系内からの水の除去が必要であろう。

2. 2.　オレフィンの酸化的カルボキシル化

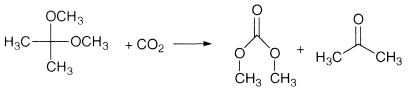
オレフィンの酸化的カルボキシル化はオレフィンのエポキシ化とエポキシドへのCO_2付加を組み合わせた反応である（**Scheme 5**）。この反応はより安価な原料であるオレフィンから直接環状カーボネートを合成できるという点で有用である



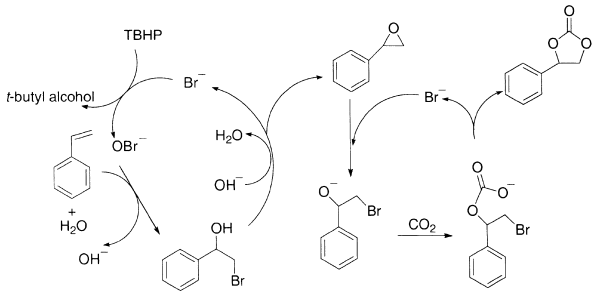
Scheme 5 Oxidative Carboxylation of Olefin



Scheme 7 DMC Synthesis from CO_2 with Trimethyl Orthoaceate



Scheme 8 DMC Synthesis from CO_2 and Dimethyl Acetal



Scheme 6 A Proposed Mechanism for the One-pot Synthesis of Styrene Carbonate from Styrene and CO_2 with TBHP in the Presence of TBAB

3. 炭酸ジメチル（DMC）合成

3. 1. CO_2とメタノールからの直接合成

現在，DMCの工業的製造はメタノールからホスゲン法（Eq.(11)），

$$2CH_3OH + COCl_2 \longrightarrow (CH_3O)_2CO + 2HCl \quad (11)$$

酸化的カルボニル化法（Eq.(12)）

$$2CH_3OH + CO + 1/2O_2 \longrightarrow (CH_3O)_2CO + H_2O \quad (12)$$

および亜硝酸メチル法（Eq.(13)）

$$2CH_3OH + 2NO + 1/2O_2 \longrightarrow 2CH_3ONO + H_2O$$
$$2CH_3ONO + CO \rightarrow (CH_3O)_2CO + 2NO \quad (13)$$

により行われている[14)~18)]。ホスゲン法では原料が有毒であり，さらに副生する塩酸の処理が必要になる。これと比較し，後二者は廃棄物処理工程が容易であるが，二酸化炭素やシュウ酸ジメチルの副生が問題となっている[14)]。また，これら二つの方法でも可燃性物質と酸素の混合物を使用するために爆発の危険性が潜在し，さらにCOやNOの毒性も低いとは言えない。したがって，CO_2とメタノールからの直接DMC合成（Eq.(14)）

$$2CH_3OH + CO_2 \longrightarrow (CH_3O)_2CO + H_2O \quad (14)$$

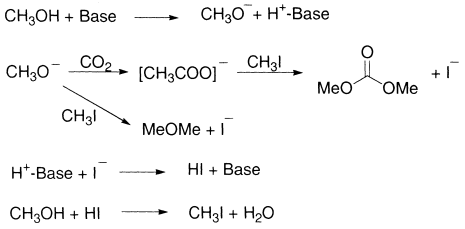
を効率よく行うことができれば，より環境負荷の低いDMC合成プロセスが実現できる。

Kizlink および Pastucha は有機金属錯体触媒をこの反応に用いた[44)~46)]。得られたDMC収率は極めて低いが，脱水剤の利用で向上した。このように直接合成ではDMC収率が低いことから，Sakakura ら[47)] および Isaacs ら[48)] はスズ錯体によるオルト酢酸メチルエステルとCO_2からのDMC（**Scheme 7**）合成を試みている。高いDMC収率が得られているが，原料が高価であり，酢酸メチルが副生するためにDMCの工業的製造には適していない。Sakakura らは同じ触媒を用いてアセタールとCO_2からのDMC合成（**Scheme 8**）をメタノール溶媒中で行っている[49)~51)]。得られたアセタール基準のDMC収率は高い値である。しかし彼らは，アセタールは反応基質ではなく，むしろ脱水剤としてCO_2と溶媒メタノールからのDMC直接合成を促進する役割を果たしていると提案している。この考えに基づき，彼らは固体脱水剤であるモレキュラーシーブ3Aを充填した脱水塔を組み込んだ高圧循環型触媒反応装置を開発し，メタノール基準で40％のDMC収率を実現している[52)]。

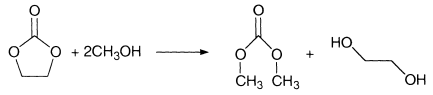
Tomishige らは，ジルコニアがDMC直接合成に選択的な触媒であることを見出している[53)]。彼らはアンモニアおよびCO_2昇

が，これまであまり検討されていない。Aresta らはロジウム錯体あるいは酸化ニオブを触媒とし，酸素を酸化剤としてスチレンからのスチレンカーボネート（SC）合成を行っている[39),40)]。ロジウム触媒では反応温度40℃で20～30％ の収率でSCが得られるが，反応温度を高くしても触媒が熱的に不安定であるために収率は低下する[39)]。一方，酸化ニオブではベンズアルデヒドや安息香酸が副生するために数％ のSC収率しか得られていない[40)]。過酸化水素あるいは*t*-ブチルヒドロペルオキシド（TBHP）を酸化剤とした結果も報告されている。Srivastava らは，これらの酸化剤を用い，エポキシ化とCO_2付加の二つの反応を逐次的に行った[41)]。触媒はチタノシリケート，反応基質は塩化アリルおよびスチレンである。彼らは最初にオレフィンのエポキシ化を行い，その反応混合物に共触媒である有機塩基を加えCO_2付加反応を行った。この場合それぞれの反応温度を60℃と120℃とすることで最適化を図ったが，対応するカーボネートの収率は33％ 以下であった。

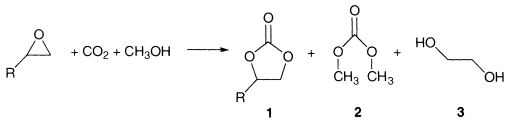
筆者らは，種々の第4級アンモニウム塩およびイミダゾリウム塩を触媒として，スチレンからワンポットでSCを合成する反応を試みた[42),43)]。反応成績は触媒の構造や塩のアニオン種の求核性により異なり，臭化テトラブチルアンモニウム（TBAB）が最も良い触媒であった。この触媒を用いて反応に対する反応条件の影響を調べた結果，CO_2圧力の影響が最も大きいことが分かった。その理由はまだ明らかではないが，SC収率はCO_2圧力1，8および15 MPaで極大を示した。反応条件の最適化を行ったが，得られたSC収率は38％ が最大値であった。これは従来報告されたカーボネート収率よりも高い値であるが，実用化という点では不十分である。**Scheme 6**に提案した反応機構を示す。エポキシ化とCO_2環化付加には各々次亜臭素酸イオン（OBr^-）と臭素イオンが関与すると考えている。以上のように，酸化的カルボキシル化の実用化はまだ困難である。しかし，前節で述べたようにCO_2付加反応に高性能な触媒は種々開発されているので，エポキシ化に有効な触媒の開発が環状カーボネートのワンポット合成が実用化される鍵になるであろう。



Scheme 9 Reaction Mechanism of DMC Synthesis in the Presence of Base and CH_3I



Scheme 10 Tarnsesterification of EC and Methanol to Produce DMC



Scheme 11 One-pot Synthesis of DMC from CO_2, Epoxide and Methanol

温脱離から酸-塩基ペアサイトが活性点であると結論した。その後，Tomishigeら[54]およびHuら[55]により酸修飾によりジルコニアの活性が向上することが示されている。メタノールの炭素-酸素結合の開裂が律速段階であり，この速度が酸強度に強く依存すると考えられている。このようにジルコニア系触媒がいくつか見出されているが，反応の平衡のためにDMC収率は低い。これらの触媒系においても，金属錯体触媒の場合と同様に，脱水剤としてアセタールを用いるとDMC収率は向上する[56]。

以上のようにCO_2とメタノールからのDMC直接合成では反応系内から効率よく水を除去することが高いDMC収率を得るために必要である。

無機塩基化合物が促進剤であるヨウ化メチル存在下でDMC合成に対する触媒能を持つことも知られている。FangおよびFujimotoは種々の無機塩基を用い，炭酸カリウムが最も良い触媒であることを示した[57]。この触媒では副生成物としてジメチルエーテル（DME）も生成するが，金属錯体触媒よりも高いDMC収率が得られている。筆者らは炭酸カリウムを用いて反応条件の影響やその機構を検討した[58]。CO_2圧力を変えると，DMC生成は4.5 MPaと8 MPaの二つの圧力で極大を示した。一方，DME生成は圧力とともに単調に減少した。また，触媒や促進剤の濃度が低い領域ではDMC生成速度はこれらの濃度に比例した。さらにエタノール，ヨウ化エチルあるいは重メタノールを用いて反応を行った結果から，DMCおよびDMEの一個のメチル基はヨウ化メチルに由来することが分かった。また，触媒は反応時間とともに失活し，ヨウ化カリウムに変化することも示された。これらの結果として，ヨウ化メチルは促進剤ではなく原料の一部となっていることが明らかになった。筆者らが提案した反応機構を**Scheme 9**に示す。筆者らが行った条件下では反応中に生成するヨウ化水素はメタノールよりも触媒と反応し，それを失活させること，およびその結果としてヨウ化メチルは再生されないために，促進剤として働かないことが理解できる。

以上述べたように，DMC直接合成にはいくつかの触媒が知られているが，実用化は困難な段階である。これを実現するためには，効率的な水の除去法だけではなくより活性の高い触媒の開発も望まれる。

3. 2. 炭酸エチレンとメタノールのエステル交換

炭酸エチレン（EC）はメタノールとのエステル交換でDMCとエチレングリコール（EG）を生成する（**Scheme 10**）。ECはエチレンオキシドとCO_2から合成されているので，スキームの反応はECを経由するCO_2からの間接的DMC合成ととらえることができる。

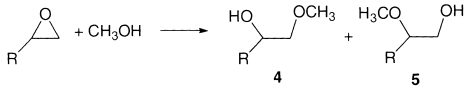
KniftonおよびDuranleauは特許に基づきイオン交換樹脂，金属錯体，ポリマー担持リン触媒および無機固体触媒を調製し，これらを反応に用いている[59]。酸触媒はエーテルが生成するため選択性が低いこと，およびハイドロキシエチル-メチルカーボネートが反応中間体であることが示されている。また，均一系触媒はその分離の点で問題があることおよびイオン交換樹脂とポリマー担持触媒は熱安定性が低いことが指摘されている。その後，アルカリ修飾チタノシリケート[60]，塩基性金属酸化物[61]およびハイドロタルサイト[63]が活性の高い固体触媒として報告されている。筆者らは種々の金属酸化物および合成スメクタイトをこの反応に用いた[33),37),63]。これらの触媒は選択性が高く，リサイクルが容易である。CO_2昇温脱離から中塩基サイトが活性点であることが示唆された。また，スメクタイト触媒の活性は触媒中のアルカリ量に依存した。金属酸化物の中ではMgOが最も優れていたが，いくつかのスメクタイト触媒の性能はMgOを上回った。反応条件や基質の種類の影響も調べられており[37]，反応が可逆反応であるために高いDMC収率を得るためにはメタノール／EC比を大きくする必要があることが示されている。また，炭酸プロピレン（PC）はECよりも低いDMC収率を与えること，アルコールの炭素鎖が長くなると対応するジアルキルカーボネートの収率は低下し，その低下はPCを用いた場合により顕著であることも明らかになっている。つい最近，Weiらは活性炭担持CaO触媒を報告している[64]。調製法はやや複雑であるが，この触媒は反応温度50°Cでも高い活性を示す。

エポキシドへのCO_2付加と環状カーボネートとメタノールのエステル交換を同時に行い，エポキシドからワンポットでDMCを合成することも可能である（**Scheme 11**）。筆者らはアルカリ含有量の異なる二種類のスメクタイト（Sm-1，Sm-2）およびMgOを用いて，プロピレンオキシド（PO）からのDMCワンポット合成を行った[33),37)]。**Table 1**が得られた反応結果である。DMC，プロピレングリコールおよびプロピレンカーボネートが1-メトキシ-2-プロパノールおよび2-メトキシ-1-プロパノールの副生成物とともに生成する。これらの副生成物はPOのメタノーリシス反応の生成物である（**Scheme 12**）。

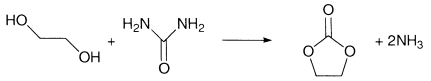
Table 1 One-pot Synthesis of DMC from CO_2, PO and Methanol

Catalyst	Yield [%]				
	1	**2**	**3**	**4**	**5**
S-Mg-1	24	34	36	15	6
S-Mg-2	20	4	5	43	28
MgO	14	14	15	22	30

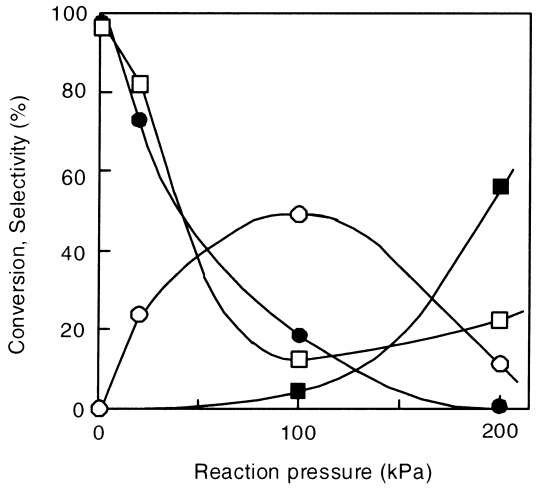
Si : Mg : Na : K = 8 : 6.4 : 2.8 : 0.1 (Sm-1), 8 : 6.2 : 0.6 : 0.02 (Sm-2); PO, 21 mmol; methanol, 200 mmol; catalyst, 0.5 g; CO_2, 8 MPa; 150°C; 15 h. See **Schemes 11** and **12** for the products **1**-**5**.



Scheme 12 Methanolysis of Epoxide

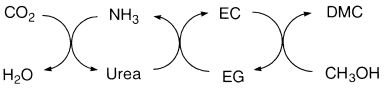


Scheme 13 Synthesis of EC from Urea and EG



Urea conversion (□) and selectivity for EC (●), oxazolidinone (○) and imidazolidinone (■). Reaction conditions: urea 200 mmol; EG, 270 mmol; ZnO, 1.2 g; temperature 150°C; time 3 h.

Fig. 1 Effect of Reaction Pressure on the Reaction of Urea and EG



Scheme 14 Urea Based DMC Synthesis from CO_2 and Methanol

生成物分布は触媒により異なっている。DMC収率の序列はSm-1＞MgO＞Sm-2であるが，メタノーリシスの生成物収率の序列はその逆になっている。一方，触媒上の中塩基と強塩基の総量はDMC収率と同じ序列であった。これらの結果から，触媒の塩基性を改良することでより高活性・高選択的な触媒を調製できると思われる。最近，カリウム塩系触媒を用いて反応を行った例が二つ報告されている[65),66)]。これらでは反応条件の影響も検討されており，最適な条件ではDMC選択率は73% と高く，一方のメタノーリシス生成物への選択率は4% 以下の低い値である。

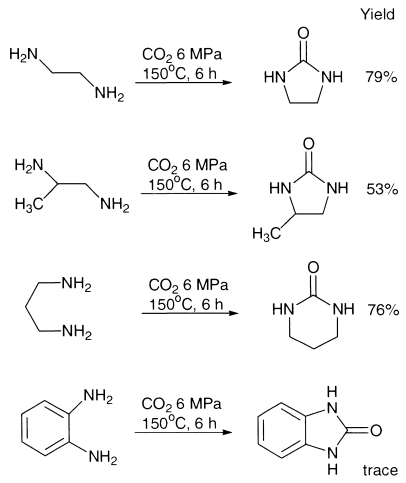
Scheme 10に示したように，ECとメタノールのエステル交換ではDMCとともにエチレングリコール（EG）が生成する。この反応では高いDMC収率が得られるが，DMCと副生するEGの両者の需要のバランスが問題となる可能性がある。この問題は尿素とEGからECとアンモニアを生成する反応（**Scheme 13**）で解決できる。筆者らは種々の塩基性金属酸化物を用いて減圧下でこの反応を行い，ZnOが最も優れた触媒であることを報告している[67)]。ZnO存在下，温度150°C，圧力3 kPaの条件で反応を行うと，EGがほぼ定量的にECに変換した。ところが圧力を高くすると，オキサゾリジノン，イミダゾリジノンおよびこれらの窒素原子にハイドロキシエチル基が付加した化合物の生成が認められた。**Fig. 1**に反応に対する圧力の影響を示す。圧力を高くするとEG転化率は急激に減少し，常圧付近で極小値を示す。EC選択率は圧力増加とともに減少し，200 kPaではECは全く生成しない。一方，オキサゾリジノン選択率は常圧付近で極大を示し，イミダゾリジノン選択率は圧力とともに増加する。図には示していないが，ハイドロキシエチル基が付加した化合物への選択率も圧力とともに増加した。このようにECを選択的に生成するためには減圧が必要である。これは減圧下では副生するアンモニアが効率よく除去されるためであろう。ZnOは安定で，活性・選択性を損なうことなく繰り返し使用できた。また，他のグリコールからも対応する環状カーボネートが高収率で生成した。上述のようにECのエステル交換により高収率でDMCとEGを合成できる。また，アンモニアとCO_2からの尿素合成は工業的に確立されたプロセスである。したがって，尿素を用いたDMC合成プロセス（**Scheme 14**）が可能である。

4. 環状ウレアおよび環状ウレタン合成

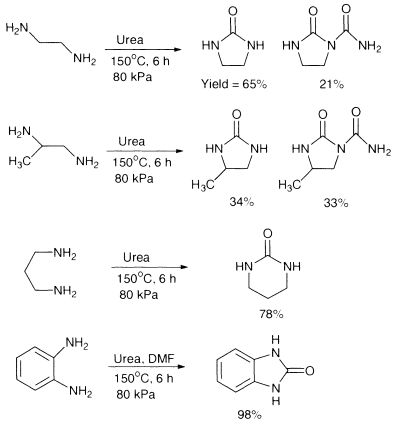
環状ウレアは顔料，樹脂および生理活性物質として広く利用されている。同様に環状ウレタンも医薬・農薬の中間体として有用な化合物である。これらはホスゲン[68)]あるいはジアルキルカーボネート[68)~71)]との反応あるいは酸化的カルボニル化[72)~76)]で，アルキレンジアミン類およびアミノアルコール類から合成されている。上述のDMC合成の場合と同様に，ホスゲン法や酸化的カルボニル化は毒性の点で好ましくない。また，これらの製造法はジアルキルカーボネート合成でも用いられている。したがって，CO_2から直接環状ウレアや環状ウレタンを合成する方法が環境低負荷の点で望ましい。

4. 1. 環状ウレア合成

1948年，MulvaneyとEvansはエチレンジアミンとCO_2からのイミダゾリジノン合成を無触媒で行った[77)]。その後，他のジア



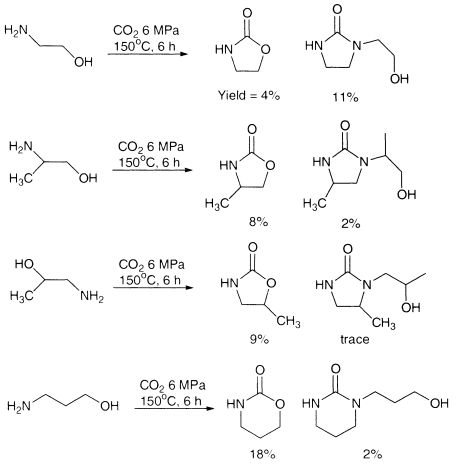
Scheme 15 Reaction of CO_2 with Diamine without Catalysts



Scheme 16 Synthesis of Cyclic Urea Using Urea

ミンを用いた反応は一例しか報告されていない[78]。無触媒での合成は反応プロセスを簡略化できるという点で望ましい。そこで，筆者らはいくつかのジアミン化合物とCO_2の反応を無触媒下で行った（**Scheme 15**）[79]。エチレンジアミンは高い収率で高選択的にイミダゾリジノンを与えた。副生成物としては微量（2%）の1-メチルイミダゾリジノンが認められた。後者は溶媒として用いたメタノールとイミダゾリジノンの反応で生成したと考えられる。反応温度を高くすると原料の転化率は増加したが，メチルイミダゾリジノンの生成も増加するためにイミダゾリジノン収率の増加はわずかであった。また，1,2-および1,3-プロピレンジアミンを基質として用いても高い収率で対応する環状ウレアが生成した。前者はやや低い収率を与えたが，これはメチル基の立体障害によると考えられる。一方，芳香族化合物である1,2-フェニレンジアミンとCO_2の反応を行っても環状ウレアは微量しか生成しなかった。以上のように，無触媒下でのジアミンとCO_2の反応は脂肪族化合物には適用可能であるが，芳香族化合物では難しい。ジアミンとCO_2からの環状ウレア合成用触媒として有機スチビン錯体が報告されている[78]。この触媒は反応性の低い*N*-置換型ジアミンにも高い活性を示す。この触媒はまだ芳香族化合物を基質とした反応には用いられていないが，これに対しても高活性であるかもしれない。

尿素はアンモニアとCO_2から製造されているので，前節で述べたECからのDMC合成と同様に，尿素をカルボニル化剤として用いる反応は間接的なCO_2固定化ととらえることができる。筆者らはCO_2の代わりに尿素を用いた環状ウレア合成を試みた（**Scheme 16**）[80]。EGと尿素からECを合成する反応では減圧にすることが有効であったので，環状ウレア合成も減圧下，無触媒で行った。エチレンジアミンおよび1,2-プロピレンジアミンの反応では対応する環状ウレアの収率は低く，カルボキシアミド化合物がかなりの選択率で生成した。一方，1,3-プロピレンジアミンでは6員環のウレアが選択的に生成した。また，CO_2からはほとんど生成しない芳香族環状ウレアも尿素を用いるとほぼ定量的に生成した。以上のように，基質を選択すると尿素は環状ウレア合成に有用な試薬となり得る。

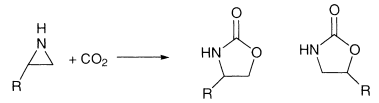


Scheme 17 Reaction of CO_2 with Amino Alcohol without Catalysts

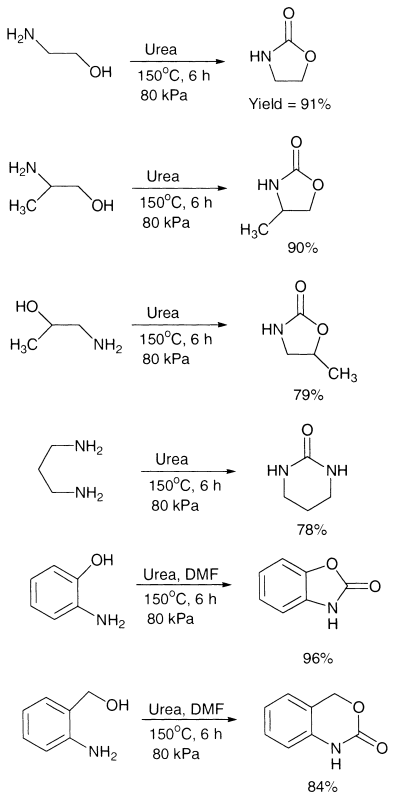
4. 2. 環状ウレタン合成

環状ウレタンはCO_2とアミノアルコール間の脱水反応で生成する。筆者らは種々のアミノアルコールを反応基質として無触媒で反応を行った（**Scheme 17**）[79]。用いたアミノアルコールの種類によらず，反応により環状ウレタンが1-ヒドロキシアルキルイミダゾリジノンとともに生成し，両者の収率は低かった。反応温度を高くすると後者の収率のみが増加し，目的生成物である環状ウレタンの収率は逆に減少した。このようにCO_2から無触媒で環状ウレタンを合成することは難しい。この反応にジシクロヘキシルカーボジイミドのような脱水剤を利用できるが[81]，この試薬が量論的に消費されることを考慮すると大量合成には適していないと思われる。CO_2からの環状ウレタン合成用触媒として有機スズ錯体および有機スチビン錯体が報告されている[82),83]。しかし，これらの触媒は高い収率を得るためにやや高い反応温度と長い反応時間を必要とする。より高性能な触媒の開発が望まれる。

原料の価格の点で工業的な製造法には適していないが，アミノアルコールの脱水物であるアジリジンとCO_2の反応でも環状



Scheme 18 Synthesis of Cyclic Urethane from CO_2 and Azilidine



Scheme 19 Synthesis of Cyclic Urethane Using Urea

ウレタンは生成する（**Scheme 18**）。この反応の報告例は少なく，ヨウ素，ヨウ化リチウム，有機アンチモン錯体および有機スズ錯体が触媒作用を示す[84)~88)]。これらを用いると低い反応温度でも高い収率で環状ウレタンが生成する。興味深いことに2-メチルアジリジンと2-フェニルアジリジンでは立体選択性が異なり，各々選択的に4-メチルオキサゾリジノンと5-フェニルオキサゾリジノンに変換することが報告されている[87)]。

筆者らは環状ウレタン合成にも尿素を用いている（**Scheme 19**）[80)]。反応は上述のジアミンとの反応と同様，減圧下・無触媒で行った。基質の種類によらず，環状ウレタンが高い収率で選択的に生成した。尿素は環状ウレタン合成に優れた試薬であることが分かる。

5. 結　　言

本稿ではCO_2から環状カーボネート，ジメチルカーボネート，環状ウレアおよび環状ウレタンを合成する反応について述べた。これらの反応を効率よく行うことで，既存のものよりも環境負荷の低い合成プロセスが構築できるであろう。

CO_2とエポキシドからの環状カーボネート合成は既に工業的に行われているが，より高性能な触媒の開発が依然として続けられており，ルイス酸-ルイス塩基二元系触媒が高い活性を示すことが明らかにされている。オレフィンからの酸化的カルボキシル化は原料が安くプロセスを簡略化できるという利点があるが，触媒の探査が必要な段階である。現状ではCO_2とメタノールからの直接DMC合成の実用化は困難である。効率よく水を反応系内から除去する手段と，より高性能な触媒の開発が望まれる。いまのところECとメタノールのエステル交換が直接DMC合成の代わりとして有望である。さらに，エポキシドからのワンポット合成（**Scheme 11**）や尿素を用いた合成法（**Scheme 14**）も代替としての候補に挙げられる。これらの反応を実用化するためには触媒の開発だけではなく，反応条件の最適化も検討されなければならない。無触媒で環状ウレアおよび環状ウレタン合成を行うには，基質によってCO_2を用いるか尿素を用いるかを選択しなければならない。ここで述べた反応に限らず，ECや尿素をカルボニル化剤として用いると，しばしばCO_2よりも高い反応成績が得られることがある。少なくともCO_2直接固定化に高性能な触媒が開発されるまでは，ECや尿素を用いた有機合成に関する研究も必要であろう。

以上のように，いくつかの反応では触媒の開発が依然として必要である。プロセス操作という観点からは，均一系触媒よりも分離，再生，再利用が容易な不均一系触媒が望ましい。固体触媒を用いたいくつかの例を示したが，今後の触媒開発ではその酸・塩基特性などの機能をより精密に調整することが求められるであろう。

References

1) Edwards, J. H., *Catal. Today*, **23**, 59 (1995).
2) Aresta, M., Tomasi, I., *Energy Convers. Mgmt. Suppl.*, **38**, S373 (1996).
3) Arakawa, H., Aresta, M., Armor, J. M., Barteau, M. A., Beckman, E. J., Bell, A. T., Bercaw, J. E., Creutz, C., Dinjus, E., Dixon, D. A., Domen, K., DuBois, D. L., Eckert, J., Fujita, E., Gibson, D. H., Goddard, W. A., Goodman, D. W., Keller, J., Kubas, J. G., Kung, H. H., Lyons, J. E., Manzer, L. E., Marks, T. J., Morokuma, K., Nicholas, K. M., Perina, R., Que, L., Rosrup-Nielson, J., Sachatler, W. M. H., Schmidt, L. D., Sen, A., Somorjai, G. A., Stair, P. C., Stults, B. R., Tumas, W., *Chem. Rev.*, **101**, 953 (2001).
4) Darensbourg, D. J., Holtcamp, M. W., *Coord. Chem. Rev.*, **153**, 155 (1996).
5) Xiaoding, X., Moulijin, J. A., *Energy & Fuels*, **10**, 305 (1996).
6) Gibson, D. H., *Coord. Chem. Rev.*, **185-186**, 335 (1999).
7) Shi, M., Shen, Y.-M., *Curr. Org. Chem.*, **7**, 737 (2003).
8) Anastas, P. T., Warner, J. C., "Green Chemistry: Theory and Practice," Oxford University Press, Oxford (1998).
9) Ushikoshi, K., Mori, K., Watanabe, T., Takeuchi, M., Saito, M., *Appl. Organometal. Chem.*, **14**, 819 (2000).
10) Inoue, Y., Izumida, H., Sasaki, Y., Hashimoto, H., *Chem. Lett.*, 863 (1976).
11) Tsai, J.-C., Nicholas, K. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 5117 (1992).
12) Gassner, F., Leitner, W., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1465 (1993).
13) Jessop, P. J., Ikariya, T., Noyori, R., *Chem. Rev.*, **95**, 259 (1995).
14) Hiwara, A., Inoki, A., Fujii, T., *Shokubai (Catalyst & Catalysis)*, **38**, 618 (1996).

15) Pacheco, M. A., Marshall, C., *Energy & Fuels*, **11**, 2 (1997).
16) Delledonne, D., Rivetti, F., Romano, U., *Appl. Catal. A: General*, **221**, 241 (2001).
17) Ono, Y., *Appl. Catal. A: General*, **155**, 133 (1997).
18) Ono, Y., *Catal. Taday*, **35**, 15 (1997).
19) Liu, P. S., Marquez, V. E., Driscoll, J. S., Fuller, R. W., *J. Med. Chem.*, **24**, 662 (1981).
20) Brickner, S. J., Hutchinson, D. K., Barbachyn, M. R., Manninen, P. R., Ulanowicz, D. A., Garmon, S. A., Grega, K. C., Hendges, S. K., Toops, D. S., Ford, C. W., Zurenko, G. E., *J. Med. Chem.*, **39**, 673 (1996).
21) Shaikh, A.-A. G., Sivaram, S., *Chem. Rev.*, **96**, 951 (1996).
22) Weissermel, K., Arpe, H.-J., "Industrial Organic Chemistry," Third Ed., VCH, Weinheim (1997), p. 162-163.
23) Baba, A., Nozaki, T., Matsuda, H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 1552 (1987).
24) Ji, D., Lu, X., He, R., *Appl. Catal. A: General*, **203**, 329 (2000).
25) Kim, H. S., Kim, J. J., Lee, B. G., Jung, O. S., Jang, H. G., Kang, S. O., *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **39**, 4096 (2000).
26) Paddock, R. L., Nguyen, S. T., *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 11498 (2001).
27) Lu, X.-B., He, R., Bai, C.-X., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **186**, 186, 1 (2002).
28) Shen, Y.-M., Duan, W.-L., Shi, M., *J. Org. Chem.*, **68**, 1559 (2003).
29) Li, F. W., Xia, C. G., Xu, L. W., Sun, W., Chen, G. X., *Chem. Commun.*, 2042 (2003).
30) Paddock, R. L., Hiyama, Y., McKay, J. M., Nguyen, S. T., *Tetrahedron Lett.*, **45**, 2023 (2004).
31) Shen, Y.-M., Duan, W.-L., Shi, M., *Adv. Synth. Catal.*, **345**, 337 (2003).
32) Kim, H. S., Kim, J. J., Kim, H., Jang, H. G., *J. Catal.*, **220**, 44 (2003).
33) Bhanage, B. M., Fujita, S., Ikushima, Y., Arai, M., *Appl. Catal. A: General*, **219**, 259 (2001).
34) Yano, T., Matsui, H., Koike, T., Ishiguro, H., Fujihara, H., Yoshihara, M., Maeshima, T., *Chem. Commun.*, 1129 (1997).
35) Yamaguchi, K., Ebitani, K., Yoshida, T., Yoshida, H., Kaneda, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 4526 (1999).
36) Bhanage, B. M., Fujita, S., Ikushima, Y., Shirai, M., Torii, K., Arai, M., *Catal. Lett.*, **79**, 95 (2002).
37) Bhanage, B. M., Fujita, S., Ikushima, Y., Torii, K., Arai, M., *Green Chem.*, **5**, 71 (2003).
38) Tomishige, T., Yasuda, H., Yoshida, Y., Nurunnabi, M., Li, B., Kunimori, K., *Green Chem.*, **6**, 206 (2004).
39) Aresta, M., Quaranta, E., *J. Mol. Catal.*, **41**, 355 (1987).
40) Aresta, M., Dibenedetto, A., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **182-183**, 399 (2002).
41) Srivastava, R., Srinivas, D., Ratnasamy, P., *Catal. Lett.*, **91**, 133 (2003).
42) Sun, J., Fujita, S., Bhanage, B. M., Arai, M., *Catal. Commun.*, **5**, 83 (2004).
43) Sun, J., Fujita, S., Bhanage, B. M., Arai, M., *Catal. Today*, **93-95**, 383 (2004).
44) Kizlink, J., Pastucha, I., *Correct. Czech. Chem. Commun.*, **58**, 1399 (1993).
45) Kizlink, J., Pastucha, I., *Correct. Czech. Chem. Commun.*, **59**, 2116 (1994).
46) Kizlink, J., Pastucha, I., *Correct. Czech. Chem. Commun.*, **60**, 687 (1995).
47) Sakakura, T., Saito, Y., Okano, M., Choi, J.-C., Sako, T., *J. Org. Chem.*, **63**, 7095 (1998).
48) Isaacs, N. S., O'Sullivan, B., Verhaelen, C., *Tetrahedron*, **55**, 11949 (1999).
49) Choi, J.-C., Sakakura, T., Sako, T., *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 3793 (1999).
50) Sakakura, T., Choi, J.-C., Saito, Y., Masuda, T., Sako, T., Oriyama, T., *J. Org. Chem.*, **64**, 4506 (1999).
51) Sakakura, T., Choi, J.-C., Saito, Y., Sako, T., *Polyhedron*, **19**, 573 (2000).
52) Choi, J.-C., He, L.-N., Yasuda, H., Sakakura, T., *Green Chem.*, **4**, 230 (2002).
53) Ikeda, Y., Sakaihori, T., Tomishige, K., Fujimoto, K., *Catal. Lett.*, **58**, 225 (1999).
54) Tomishige, K., Sakaihori, T., Ikeda, Y., Fujimoto, K., *Catal. Lett.*, **66**, 59 (2000).
55) Jiang, C., Guo, Y., Wang, C., Hu, C., Wu, Y., Wang, E., *Appl. Catal. A: General*, **256**, 203 (2003).
56) Tomishige, K., Kunimori, K., *Appl. Catal. A: General*, **237**, 103 (2002).
57) Fang, S., Fujimoto, K., *Appl. Catal. A: General*, **142**, L1 (1996).
58) Fujita, S., Bhanage, B. M., Ikushima, Y., Arai, M., *Green Chem.*, **3**, 87 (2001).
59) Knifton, J. F., Duranleau, R. G., *J. Mol. Cat.*, **67**, 389 (1991).
60) Tatsumi, T., Watanabe, Y., Koyano, K. A., *Chem. Commun.*, **1996**, 2281.
61) Kirishiki, K., Onda, Y., Tsuneki, H., *Shokubai (Catalyst & Catalysis)*, **38**, 618 (1996).
62) Watanabe, Y., Tatsumi, T., *Microporous Mesoporous Mater.*, **22**, 399 (1998).
63) Bhanage, B. M., Fujita, S., He, Y., Ikushima, Y., Shirai, M., Torii, K., Arai, M., *Catal. Lett.*, **83**, 137 (2002).
64) Wei, T., Wang, M., Wei, W., Sun, Y., Zhong, B., *Green Chem.*, **5**, 343 (2003).
65) Cui, H., Wang, T., Wang, F., Gu, C., Wang, P., Dai, Y., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 3865 (2003).
66) Chang, Y., Jiang, T., Han, B., Liu, Z., Wu, W., Gao, L., Li, J., Gao, H., Zhao, G., Huang, J., *Appl. Catal. A: General*, **263**, 179 (2004).
67) Bhanage, B. M., Fujita, S., Ikushima, Y., Arai, M., *Green Chem.*, **5**, 429 (2004).
68) Newman, M. S., Kutner, A., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 4199 (1951).
69) Parimi, V. S. N., Chida, A. S., Srinivasan, R., Chandrasekharam, M., Singh, A. K., *Synth. Commun.*, **31**, 2043 (2001).
70) Fu, Y., Baba, T., Ono, Y., *J. Catal.*, **197**, 91 (2001).
71) Baba, T., Kobayashi, A., Yamauchi, T., Tanaka, H., Aso, S., Inomata, M., Kawanami, Y., *Catal. Lett.*, **82**, 193 (2002).
72) Yoshida, T., Kambe, N., Murai, S., Sonoda, N., *Tetrahedron Lett.*, **27**, 3037 (1986).
73) Yoshida, T., Kambe, N., Murai, S., Sonoda, N., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 1793 (1987).
74) Imada, Y., Mitsue, Y., Ike, K., Washizuka, K., Murahashi, S., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 2079 (1996).
75) Gabriele, B., Salerno, G., Brindisi, D., Costa, M., Chiusoli, G. P., *Org. Lett.*, **2000**, 625 (2000).
76) Gabriele, B., Mancuso, R., Salerno, G., Costa, M., *J. Org. Chem.*, **68**, 601 (2003).
77) Mulvaney, J. F., Evans, R. L., *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 393 (1948).
78) Nomura, R., Yamamoto, M., Matsuda, H., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 1056 (1987).
79) Bhanage, B. M., Fujita, S., Ikushima, Y., Arai, M., *Green Chem.*, **5**, 340 (2003).
80) Bhanage, B. M., Fujita, S., Ikushima, Y., Arai, M., *Green Chem.*, **6**, 78 (2004).
81) Kawanami, H., Ikushima, Y., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **45**, 321 (2002).
82) Matsuda, H., Baba, A., Nomura, R., Kori, M., Ogawa, S., *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **24**, 239 (1985).
83) Tominaga, K., Sasaki, Y., *Synlett*, **307** (1987).
84) Soga, K., Hosoda, S., Nakamura, H., Ikeda, S., *J. Chem. Soc.,*

Chem. Commun., 617 (1976).
85) Matsuda, H., Ninagawa, A., Hasegawa, H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 2717 (1985).
86) Nomura, R., Nakano, T., Nishio, Y., Ogawa, N., Ninagawa, A., Matsuda, H., *Chem. Ber.*, **122**, 2407 (1989).
87) Kawanami, H., Ikushima, Y., *Tetrahedron Lett.*, **43**, 3841 (2002).
88) Hancock, M. T., Pinhas, A. R., *Tetrahedron Lett.*, **44**, 5457 (2003).

要　　旨

二酸化炭素の化学的固定化: 二酸化炭素からのカーボネート，環状ウレアおよび環状ウレタン化合物の合成

藤田 進一郎，荒井　正彦

北海道大学大学院工学研究科物質工学専攻，060-8628 札幌市北区北13条西8丁目

近年，二酸化炭素（CO_2）を有用物質に変換し炭素資源として利用することが注目されている。本稿ではCO_2から環状カーボネート，炭酸ジメチル（DMC），環状ウレアおよび環状ウレタンを合成する反応について述べている。CO_2とエポキシドからの環状カーボネート合成は既に工業的に行われているが，より高性能な触媒の開発が依然として続けられており，ルイス酸-ルイス塩基二元系触媒が高い活性を示すことが明らかにされている。オレフィンの酸化的カルボキシル化による環状カーボネート合成は原料が安くプロセスを簡略化できるという利点があるが，現時点ではまだ触媒の探査が必要な段階である。CO_2とメタノールからのDMC直接合成の実用化は現状では困難である。効率よく水を反応系内から除去する手段とより高性能な触媒の開発が望まれる。CO_2から工業的に製造されているエチレンカーボネートとメタノールのエステル交換が間接的にCO_2をDMCに変換する反応として有望である。また，これとオレフィンのエポキシ化あるいは尿素とエチレングリコールの反応を組み合わせた合成プロセスも直接DMC合成の代替としての候補に挙げられる。環状ウレアおよび環状ウレタン合成を無触媒で高収率に行うことが可能であるが，基質によってはCO_2の代わりに尿素を用いるべきである。