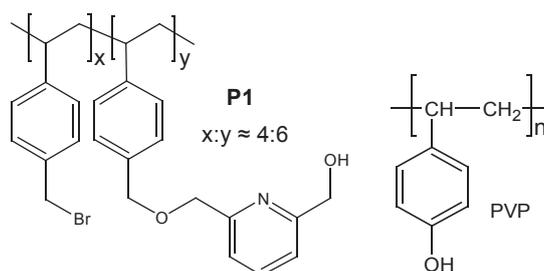


氏 名	王 相勇
博士の専攻分野の名称	博士 (学術)
学位記号番号	博理工甲第 1086 号
学位授与年月日	平成 30 年 3 月 23 日
学位授与の条件	学位規則第 4 条第 1 項該当
学位論文題目	Development of efficient polymer-supported catalytic systems for the synthesis of cyclic carbonates (環状カーボネート合成のための効率的なポリマー担持触媒系の開発)
論文審査委員	委員長 教 授 廣瀬 卓司 委 員 教 授 三浦 勝清 委 員 准教授 小玉 康一 委 員 教 授 黒川 秀樹

論文の内容の要旨

Carbon dioxide (CO₂), as an abundant and typical renewable C1 source as well as the most significant greenhouse gas, has been drawing more and more attention. As a renewable feedstock, the transformation of CO₂ into useful chemicals would be particularly important and deserves worldwide attention. The reaction of CO₂ with epoxides to produce cyclic carbonates has gained considerable attention over the past years. The 100% atom-economical reaction between epoxides and CO₂ to produce cyclic carbonates has great potential to be a key reaction in the future green chemical industry. The cyclic carbonate products already have numerous applications, and these will surely expand further as the importance of green and sustainable chemistry increases in coming decades. Notably, the synthesis of ethylene and propylene carbonates has already been industrialized.



Scheme 1. The structures of P1 and PVP.

In this paper we have developed three polymers and hydroxypyridines as catalyst in cyclic carbonate synthesis starting from CO₂ and epoxides. Especially it can be emphasized that they are organocatalytic systems which allow this transformation under mild conditions. With respect to the employed catalyst types it can be shown that organocatalysts in contrast to metal complex catalysts are often commercially available and/or easily accessible, e.g. poly(4-vinylphenol) (PVP) (Scheme 6-1) and hydroxypyridines. The reaction of terminal epoxides with CO₂ is well established and can be

performed at lower temperature and under atmosphere pressure of CO₂. In contrast, the conversion of internal epoxide (for example, cyclohexene oxide) under mild conditions remains challenging. Moreover, the 3-hydroxypyridine/tetra-*n*-butylammonium iodide (TBAI) organocatalytic system exhibited excellent stability in the cycloaddition reaction of CO₂ with epoxides, even in the presence of minor non-toxic components such as water, air, and O₂.

Poly(4-vinylbenzylbromide) (PVBB) showed bad recyclability tests might be due to the leaching of bromine from supported material in PVBB/DMF system. Poly(4-vinylbenzylchloride) (PVBC) or PVBB in combination with DBU is a heterogeneous catalytic system and might reduce the catalytic activity. The polymer-supported catalyst **PI** (Scheme 6-1) with 2-pyridinemethanol moiety with TBAI was a heterogeneous system and showed moderate activity for most of epoxides because **PI** has higher molecular weight or stronger polarity. And the PVP/TBAI system could be easily separated and recycled more than six times and give yields higher than 90% for 1,2-epoxyhexane and styrene oxide, while it was deactivated sooner for epichlorohydrin (three-time recycles) owing to more frequent and complex reactions with PVP, which was suggested by ¹H NMR analysis. These discoveries of strengths and weaknesses will be applied and improved in our future works.

The quest for even more active and selective organocatalysts at low temperature, CO₂ concentrations and pressure (preferably at atmosphere pressure) still remains challenging and is a hot research topic in academic laboratories and industries. It is now recognized that the most effective catalysts need suitable combination of a Lewis acid to activate the epoxide with a nucleophile to open the epoxide ring and subsequently act as a leaving group and a Lewis or Brønsted base to activate CO₂. The halide ions (I⁻, Br⁻, and Cl⁻) usually acted as good nucleophiles but they often contaminate the products and damage equipments. Therefore, developing halide ion free catalytic systems are attracting important interest from the scientific community.

論文の審査結果の要旨

本学位論文の審査委員会は、2017年12月20日に論文発表会を開催した。その発表に対する質疑応答と学位論文の審査をおこなった。以下に、質疑。研究の概要ならびに審査結果は以下のとおりである。

二酸化炭素 (CO₂) は、その大気中濃度が上昇し地球温暖化の主たる要因として大きな関心を集め、その減少が強く求められている。一方、二酸化炭素 (CO₂) は、その大気中濃度が上昇し地球温暖化の主たる要因として大きな関心を集め、その減少が強く求められている。一方、従来から CO₂ はメタノールやギ酸、サリチル酸等様々な有機化合物の原料として工業的に利用されてきた。化石資源の枯渇が懸念されるなか、最近 CO₂ は新たな炭素資源 (C1 原料) として改めて注目を集めている。CO₂ を工業原料として利用する方法に環状炭酸エステルの合成が挙げられる。CO₂ とエポキシドから炭酸エステルを合成する反応は、エネルギー的にも有利な反応であり、また全ての原子を利用できる原子効率の高い反応である。本論文は、本反応を効率よく進めることができ、リサイクルが容易な高分子触媒を開発することが目的である。本研究が開発を目指す触媒研究は、有機工業的にもまた環境化学的にも有意義な示唆を与えるものと考えられる。

第1章では、CO₂ の化学的な性質を合成化学的な観点から記述し、再生可能な炭素資源としての有用性、環境化学的観点からの意義について整理している。その上で、CO₂ のさまざまな工業的用途を概観した後、環状炭酸エステル合成の有用性をその用途と共に述べている。最近注目されているのは、リチウムイオン電池の電解質液としての用途である。次いで、本研究の対象とするエポキシドと CO₂ の反応から環状炭酸エステルを触媒的に合成する意義についてまとめている。この反応はエネルギー的にも有利であるだけでなく、二つの原料に含まれる原子が100% 利用できる原子効率の高い反応であることから、世界的に活発に進められている研究課題である。これまでに開発された種々の触媒系について要約した後、金属触媒系並びに有機触媒系の長所と短所を整理した後、本研究で目指す高分子系有機触媒について記述している。

第2章では、従来の研究を基にして2種類の高分子触媒の開発に取り組んでいる。これまで発表者が所属する研究室ではベンジルクロリド (BnCl) およびベンジルブロミド (BnBr) とジメチルホルムアミド (DMF) あるいはジアザビシクロウンデセン (DBU) の組み合わせで、1気圧の CO₂ を用いることで環状炭酸エステルの合成に成功している。そこで、BnCl および BnBr 構造を有する高分子、ポリビニルベンジルクロリド (PVBC)、ポリビニルベンジルブロミド (PVBB) を合成し、DMF および DBU と組み合わせで環状炭酸エステルの合成を検討した。その結果、DMF との組み合わせでは 120 °C の反応温度で中程度 (60 ~ 70%) の収率が得られた。しかし、リサイクル利用を検討した結果、比較的大きな性能の低下が確認された。一方、DBU との組み合わせでは 70 °C で 10% 程度の低い収率となり、温度条件、触媒量、エポキシドの種類を変更しても 60% 程度の収率に留まった。

第3章では、第2章の原因の考察に基づいて、更に別の触媒反応系を高分子触媒系に展開することとした。これまでに、エポキシドと水素結合形成することができる水酸基と、CO₂ を活性化あるいはエポキシドと接近させることができる塩基性部位を併せ持つピリジンメタノールおよびピリジンジメタノールとヨウ化テトラブチルアンモニウム (TBAI) の組み合わせを用いて、反応溶媒を用いない室温程度の温度条件下、1気圧の CO₂ を用いる穏やかな反応条件の反応系を開発している。そこで、ピリジンメタノール構造を有する高分子を PVBB から合成した。開発された新たな高分子を触媒として種々のエポキシドと CO₂ の反応を行った結果、一部の反応性の高いエポキシド、エピクロロヒドリンとの反応は効率よく進んだが、他のエポキシドとの反応は 60 °C までの反応温度では高い収率が得られなかった。それは、極性の高い新たな官能基の導入により高分子が反応系に溶解せず、不均一触媒となったため反応の効率が低下したと考察した。

第4章では、新たな低分子触媒系の開発を目指した。その設計指針は、第3章で挙げた水酸基とピリジン構造を有する構造とし、ヒドロキシピリジンを検討することにした。3種類のヒドロキシピリジンとTBAIの反応を検討した結果、3-ヒドロキシピリジン-TBAI系が最も効率良く反応を進められることが分かった。更に、反応条件を詳しく検討し、最適反応条件（無溶媒、触媒量5%、25～40℃）を見出し、様々なエポキシドに対して効率良く進むことを見出した。また、反応は基質のエポキシドの濃度、CO₂濃度、更に触媒量に比例して進行することを明らかにするとともに、少量の水、空気、更には酸素によってもほとんど阻害されないことを示し、予想される反応機構を提示している。

第5章では、これまでの結果を基に改めて新たな高分子触媒系の開発を進めた。第4章の結果から3-ヒドロキシピリジン構造を活かした高分子が期待されるが、既知のモノマー（重合性分子）の合成経路の収率が低いことから、より合成が容易な高分子の検討を目指すこととした。そして、ポリビニルフェノール（PVP）の合成を行い、TBAIの組み合わせを触媒として利用した。その結果、触媒量5%、反応温度40℃で環状炭酸エステルを合成することに成功した。市販のPVPを用いて検討したところ、同様の結果が得られた。そこで、入手が容易な市販のPVPを用いて種々のエポキシドから効率良く環状炭酸エステルが合成できることを示した。また、反応解析の結果から、3-ヒドロキシピリジン-TBAI系と同様、反応は基質、CO₂、および触媒量に比例して進行することを明らかにした。更に、リサイクル実験の結果、基質のエポキシドによるものの数回の再利用が可能なこと、性能の劣化が主に高分子触媒と基質との反応に起因することも解明した。

最後に、本研究を要約し、今後の研究を展望と新たな高分子触媒の構造を提示している。

これらは、2編の論文として査読付き学術雑誌に掲載され、関連する論文1篇を投稿し審査中である。以上のように、本研究は無溶媒かつ穏やか温度並びに圧力条件下、効率的かつ効果的にCO₂を環状炭酸エステルに変換できる実用的な触媒、高分子触媒系の開発に成功し、今後の学術的及び技術的展開をも示していることから、当審査委員会は本論文が博士(学術)の学位授与に十分値する内容を有するものであると判断した。