

炭酸ガスを原料とするC₁化学C₁-Chemistry of Carbon Dioxide井上 祥平*・村山 英樹**
Shohei Inoue Hideki Murayama

1. はじめに

炭酸ガスの歴史は古く、CO₂を含む天然の鉱泉水は神秘的な水として古代より知られていた。CO₂の存在は1600年にベルギーの化学者ヘルモントによりつきとめられ、1773年にはフランスの化学者ラボアジエにより初めてその物性が明らかにされている。

CO₂は大気中ではもとより水中、鉱物中などいろいろの形態で極めて広く多量に分布しており、その量は無尽蔵と言ってもよい。大気中のCO₂濃度は現在約330 ppmであるが、継続的観測が開始されて以来年々増加し続けており、「温室効果」など気候や生物圏に及ぼす影響が懸念されている。CO₂の大気中の濃度増加の主な原因に、化石資源の消費により生成したCO₂の処理方法として大気中に放出していることが挙げられる。CO₂は炭素化合物の最終酸化物であり、従来極めて安定な化合物として考えられてきた。従ってCO₂を化学的に利用するにあたっては、高温・高圧、あるいは反応物の還元性を強くするなど過激な条件の使用が多かった。現在CO₂を合成化学原料とした工業化の例は、アンモニアからの尿素の合成、コルベージュミット法の石炭酸アルカリ塩との反応によるオキシ安息香酸の合成など少数に限られている。しかし、自然界においてはCO₂は最も基本的な炭素資源であり、植物は光合成反応によって巧みに固定化し有機化合物を生み出している。近年C₁化合物の中で量的に最も多いCO₂を有機資源として利用することを目的とした、CO₂固定化の研究に対する関心が急速に高まっている。まだ実用的な新しい合成化学のプロセスは確立されていないが、CO₂を有機化合物に再生したり、高分子材料に導入する反応などこの十数年間に多くの興味深い新反応が見出されている¹⁾⁻⁴⁾。

化合物としてみたCO₂分子は直線構造で、その炭素-酸素結合距離は1.16 Å、結合解離エネルギーは127 kcal·mol⁻¹である。また高いイオン化ポテンシャル(13.79eV)と電子親和力(3.6~3.8eV)を有することから、CO₂は基本的に酸化されにくく電子供与剤としての作用は期待できないが、電子受容剤としての作用が示唆される。

資源の利用の可能性は、もとよりそのエネルギー的観点からのみ論じることではできない。その構造の特徴を生かした利用法こそ最適のものである。CO₂はCOとしばしば対比されるが、これらの反応性は互に異なっている。このことは十分に活用しなければならない。合成ガス(CO + H₂)についても含酸素化合物への誘導こそ第一の目標とすべきであるとの考えがあるが、酸素含量のさらに多いCO₂の利用についてはなおさらこのことがいえるだろう。還元的な利用のみが重要なのではないことを銘記すべきである。

本稿ではCO₂を原料とした有機化合物の合成という立場から、CO₂の化学反応性についてまず量論的なものからはじめて、応用的な接触の固定反応の例について述べることにする。

2. 金属化合物との反応

2.1 典型金属化合物

CO₂はアルカリ金属やアルカリ土類金属のような電気陰性度の小さい金属とは直接反応し、炭素または一酸化炭素に還元される。



強い還元剤であるLiAlH₄、NaBH₄など金属水素化合物とも容易に反応し、イオン性結合の金属-水素結合間にCO₂が挿入して辛酸塩を生成する。条件によってはホルムアルデヒドやメタノールにまで還元される。

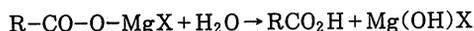
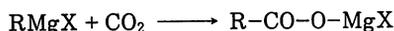
有機金属化合物とCO₂の反応では、強い求核反応性を示す有機アルカリ金属化合物や有機アルカリ土類金

* 東京大学工学部合成化学科教授

〒113 東京都文京区本郷7-3-1

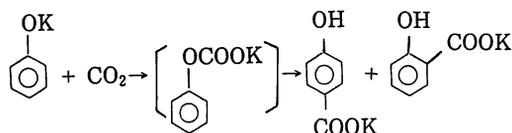
** 東京大学工学部合成化学科井上研究室博士課程

属化合物の金属-炭素間へ容易にCO₂が挿入して新しいC-C結合を生成しカルボン酸となる。アルキルリチウムやグリニャール試薬とCO₂の反応は最もよく知られており、実験室的なカルボン酸の合成法として広く利用されている。

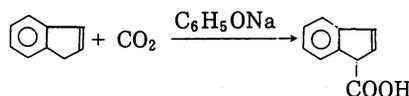


同様な挿入反応をする他の有機金属化合物としてはR₃Al, R₃Ga, R₃In, R₃Tlなどが知られている。これらの反応はカルバニオンの求核反応であるため、金属-炭素結合の分極の強さ、すなわち金属の電気陰性度と深く関係しており、ポーリングの電気陰性度で1.5より低いことが反応性の一応の目安となっている。亜鉛の電気陰性度は1.6であるので亜鉛アルキルは通常の条件下ではCO₂と反応しない。しかしN-メチルイミダゾールなどの第三アミンの存在下ではCO₂の挿入反応が起こることが見い出されている。⁵⁾

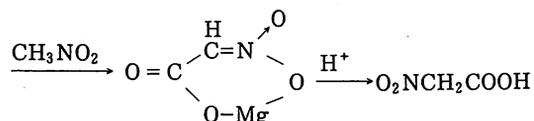
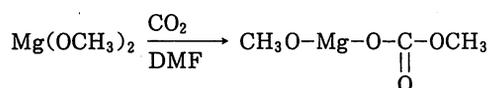
金属-酸素結合あるいは金属-窒素結合などイオン結合性の強い結合間へのCO₂の挿入反応もよく研究されている。この代表的な例はコルベ-シュミット反応である。この反応ではCO₂の挿入後さらに転移を起こすことにより芳香族オキシカルボン酸が生成する。



この中間体のCO₂単位は活性化されており、系中にシクロヘキサノン、インデン、シクロペンタジエンなどの活性水素化合物が存在すると分子間カルボキシル化が起こる。¹⁾例えばインデンの場合は

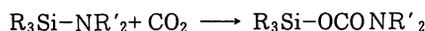


またマグネシウムメトキシドとCO₂から得られるマグネシウムメチルカルボナート (Stiles' reagent) もニトロメタンなどの活性水素化合物をカルボキシル化する⁶⁾。



これはピオチン補酵素によるCO₂の固定化反応との関連で興味深い。

金属-窒素結合へのCO₂の挿入によりカルバメートが生成する反応はB-, Si-, Ge-, Sn-N結合を有する化合物について知られている。

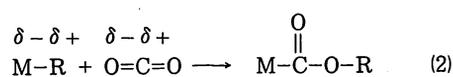
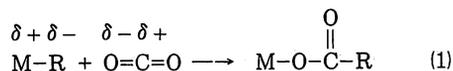


この反応ではごく微量存在する遊離のアミンが必要だと考えられている⁷⁾。

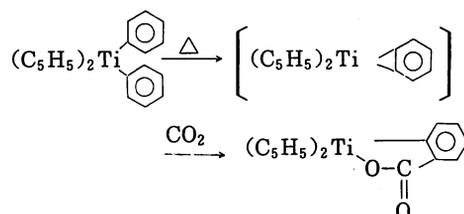


2.2 遷移金属化合物

遷移金属化合物とCO₂との反応はようやく15年ほど前から研究が開始されたにすぎないが、遷移金属の特異な触媒作用によるCO₂の接触的固定化反応によって、CO₂の炭素と他の分子との間に触媒的にC-H, C-C, C-O, C-N結合を生成する例もいくつか見い出されている。これらの遷移金属化合物は主にトリフェニルホスフィンのような配位子を含む化合物である。有機遷移金属化合物とCO₂との反応はM-R結合へのCO₂の挿入反応として式(1)のような正常付加と式(2)のような逆付加の反応があり、他に式(3)のようにCO₂が配位子として取り込まれて炭酸ガス錯体を形成する反応がある。

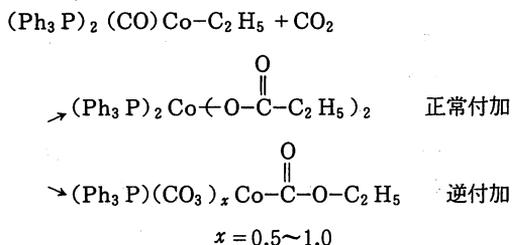


CO₂が逆付加しメタルカルボン酸エステルを生成する反応は、特に遷移金属の特徴が現われた反応であり興味深い。(1)の正常付加反応はVol'pinらがジフェニルチタノセンとCO₂との反応で最初の例を見出した。⁸⁾ジフェニルチタノセンの一方のフェニル基が熱分解してフェニレンチタン錯体が中間体として生成し、このTi-C結合へCO₂が挿入する機構が考えられている。

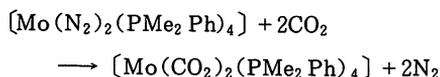
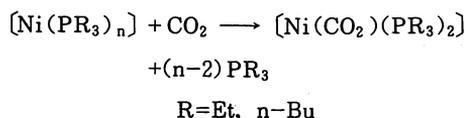


Ti以外にFe, Co, Ni, Rh, Ir, Zr, Mn, Cuなどについて正常付加反応の例が知られている。

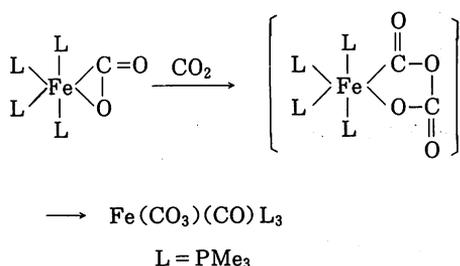
金属-炭素結合へのCO₂の逆付加はコバルト錯体でその例が見い出されている。⁹⁾



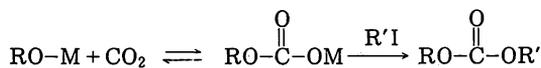
CO₂が配位した遷移金属錯体もRhにはじまりFe, Co, Ni, Ru, Rh, Cu, Agなどについて合成されている。これらのCO₂錯体は通常活性なリガンド(N₂, PR₃)を常圧のCO₂でおき替えることによって作られる。



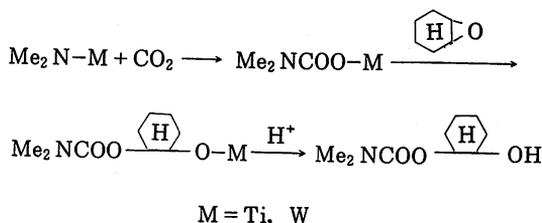
またある種の遷移金属錯体はCO₂との反応において、CO₂錯体でなくカルボニル錯体を形成することが知られている。



遷移金属化合物の金属-酸素結合へのCO₂の挿入反応をみてみると、Cu, Ti, Zr, Fe, NbなどのアルコキシドのM-O結合にCO₂が可逆的に挿入し、生成物のアルキル炭酸錯体はヨウ化アルキルと反応することによりジアルキルカルボナートを生成することが知られている。

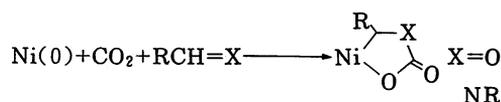


金属-酸素結合へのCO₂挿入の例ではTi(NMe₂)₄, CO₂とシクロヘキセンオキシドの反応により、1,2-ジオールのモノカルバミン酸エステルが定量的に得られている¹⁰⁾。



いずれの反応においても化学量論的ではあるがCO₂が有機化合物として固定されている。

その他のCO₂の遷移金属化合物による量論的な反応では最近ニッケル(0)錯体の存在下、C=O¹¹⁾, C=N¹²⁾二重結合を有する化合物と反応して5員環メタラサイクルを形成する反応が報告されている。

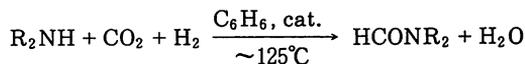


2.3 遷移金属錯体触媒反応

合成化学的にみてCO₂の接触的固定反応は特に重要であるが、遷移金属錯体はこの分野での大きな寄与が期待される。CO₂配位錯体では配位CO₂分子が折れ曲った(bent)構造になり活性化されて、この活性化CO₂が配位圏にある他の有機化合物と反応する。CO₂と反応した有機化合物が触媒的に生成するためには、CO₂が配位、あるいは挿入した中間金属錯体からこの生成物が(還元的に)脱離して圏外に移動するプロセスが必要である。そして空位になった配位座へ新しいCO₂分子が配位すれば接触的なCO₂固定反応が進行する。遷移金属は原子価を変化させることによってこの脱離のステップを可能にすると考えられる。

2.3.1 ギ酸とその誘導体の合成

遷移金属錯体によるCO₂の接触的固定反応の最初の例がKohnleらにより1970年に報告された¹³⁾2級アミンとH₂とCO₂とから均一系触媒によりホルムアミド類が接触的に得られた。



触媒としてはCu, Co, Ru, Rh, Pd, Ir, Ptの

ホスフィン錯体が有効で、例えば $\text{CuCl}(\text{PPh}_3)_3$ など
は錯体 1 mol 当り 1000 mol 以上のジメチルホルムアミ
ド (DMF) を生成する。生成機構は図-1 の反応スキ
ームで示される。

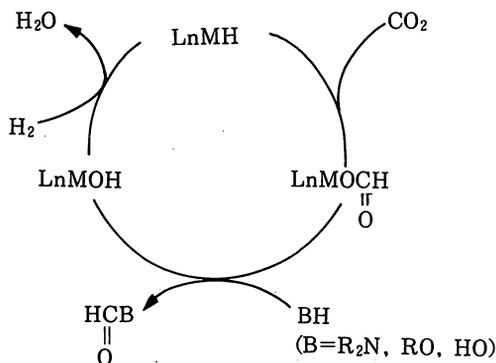
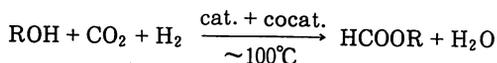
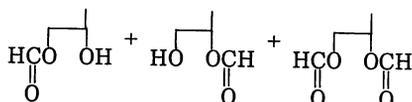
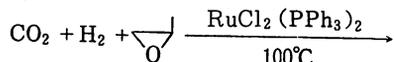


図-1 辛酸およびその誘導体の
接触的合成スキーム

2 級アミン以外の活性水素化合物も同様の反応を起
こす。アルコールを用いると辛酸エステルが生成する。

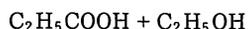
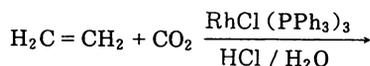


Ru, Rh, Ir のホスフィン錯体が触媒として有効で
あるが、触媒の活性中心の電子密度を高めて CO_2 との
反応性を増すために 3 級アミンなどの存在が必要であ
る。活性水素化合物が水の場合は辛酸が生成する。ま
た活性水素を持たない化合物を第 3 成分に用いた CO_2
の還元固定反応も報告されている¹⁴⁾。

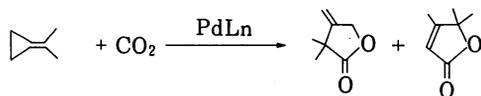


2.3.2 オレフィンと CO_2 の反応

エチレンと CO_2 は Rh 錯体を触媒としてプロピオン
酸を生成する¹⁵⁾。



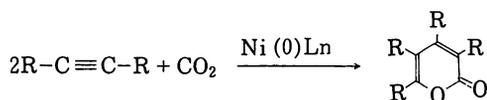
メチレンシクロプロパンと CO_2 との反応は Pd 錯体
の存在下、収率よく 5 員環ラクトンを与える¹⁶⁾。



CO_2 との反応で形成される結合が辛酸誘導体の合成
では C-H であったのに対し、これらの反応では接触的
に C-C 結合が生成している。

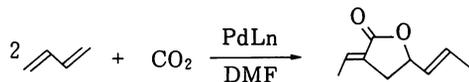
2.3.3 アセチレンと CO_2 の反応

3-ヘキシンなどのアルキルアセチレン類と CO_2 の
反応は Ni(0) 錯体が触媒となり、配位子 L を選ぶこと
により 6 員環ラクトンを生好収率で生成する¹⁷⁾。電子吸
引性の置換基を持つアセチレンは反応しない。



2.3.4 ジェンと CO_2 の反応

ブタジェンやイソブレンが Pd 錯体存在下で CO_2 と
反応し、ラクトンを生成することが報告されている¹⁸⁾¹⁹⁾。



この反応の主生成物はブタジェンの二量体であり、
ラクトンの生成収率はあまりよくない。

2.3.5 CO_2 の接触水素化反応

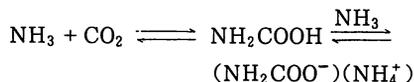
CO_2 の水素によるメタン化反応に関しては、シリカ
に担持した Ni/La₂O₃/Ru 触媒や担持ニッケル触媒など
が高選択的に CH_4 を生成し、特に前者は 100% に近
い選択性を示すと報告されている²⁰⁾。

3. 遷移金属錯体触媒を用いない

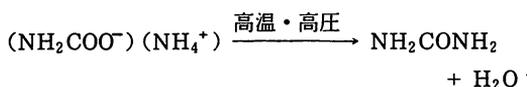
CO_2 からの有機合成

3.1 尿素およびカルバミン酸エステル合成

CO_2 とアンモニア (金属アミド) が反応してカルバ
ミン酸アンモニウム塩 (金属カルバミン酸塩) が生成
することはよく知られているが、これらの化合物は容
易に加水分解を受けるため、これらの反応だけでは、
 CO_2 を安定な有機化合物として固定することはできな
い。

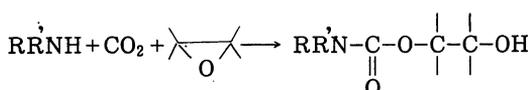


工業的な尿素合成は高温・高圧の厳しい反応条件下でカルバミン酸塩の脱水によるアミドの生成を起こさせることにより行っている。

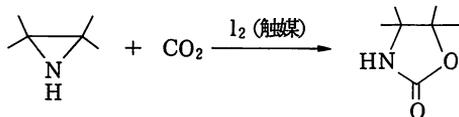
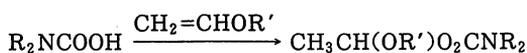


亜リン酸エステルと3級アミンを用いると、アミンとCO₂から温和な条件下で反応が進行することが見い出されている²¹⁾。

アミンとCO₂とエポキシドから容易にカルバミン酸エステルが生成する²²⁾。

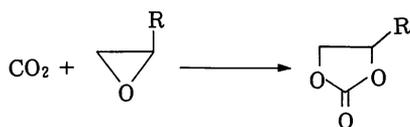


他にビニルエーテルへのカルバミン酸付加反応や²³⁾、アジリジンとCO₂の反応によるオキサゾリドンの生成²⁴⁾などによるCO₂の固定反応が報告されている。



3.2 炭酸エステル(カルボナート)の合成

環状カルボナートはポリマーの溶解性にすぐれた非プロトン性溶媒として工業的にはエポキシドとCO₂を高温・高圧で反応させて得ている。



種々の触媒も検討されており、Ni錯体や変わったところではテトラフェニルポルフィナトアルミニウムメトキシド-アミン系²⁵⁾などが活性である。

3.3 有機化合物のカルボキシル化

活性メチレン化合物のカルボキシル化は前述のPhO⁻-CO₂錯体やマグネシウムメチルカルボナートによるもの他に、有機強塩基であるDBU(1,5-ジアザビシクロ[5.4.0]-5-ウンデセン)やジシクロヘキシルカルボジイミド/Triton B, K₂CO₃/尿素化合物, アミン/MgCl₂, Fe(OEt)₃などが有効な触媒として作用する。また活性化されたオレフィンのシアノカルボ

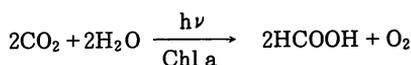
キシル化²⁶⁾、P-イリド(アルキリデンホスホラン)とCO₂との反応²⁷⁾によってもカルボン酸が生成する。一方、芳香族化合物²⁸⁾、フェロセン²⁹⁾のCO₂を用いたFriedel-Crafts反応によるカルボキシル化もある。

4. CO₂の直接活性化法

電気化学的方法によるCO₂の還元反応では、ギ酸、シュウ酸、グリコール酸、リンゴ酸などの生成が報告されている。電極材料により、また支持塩によっても還元生成物の選択性を制御することができる。電解液中にCo, Niなどの金属フタロシアニンやポルフィリン錯体を添加すると触媒的に作用し、低い印加電圧で速やかに還元が進行することも見い出されている。

また容易にアニオンラジカルやカルバニオンを生成するような有機化合物の存在下では、電極還元によりこれらの反応種はCO₂と付加反応して相当するカルボン酸やジカルボン酸を与える。

光合成の直接的シミュレーションともいふべきCO₂の光電極還元も興味深い反応であるが、還元生成物のメタノールやホルムアルデヒドの収率がまだかなり低く、今後の研究の進展に期待したい。最近、クロロフィルa(Chl a)を電着した白金黒電極を用いた反応で、30分の照射によりChl aの10³倍モルのCO₂が還元されたという報告がある³⁰⁾。



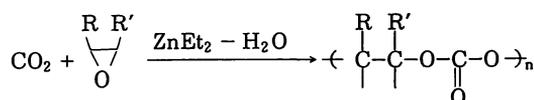
γ線によるCO₂の直接活性化によって効率よくCOの生成することが知られている。原子炉の放射線を利用してCO₂から大量にCOが得られれば、水性ガス反応への応用も期待される²⁾。

5. 炭酸ガスからの高分子生成反応

CO₂の接触的固定反応として実用化に最も近いのがこのCO₂を共重合反応の「モノマー」として用いる高分子生成反応である。

5.1 ポリカルボナートの合成

CO₂の直接原料(モノマー)とする高重合体合成の最初の例は、エポキシドとの共重合によるポリカルボナートの生成反応である³¹⁾。



この重合反応は常温という温和な条件下でも進行し、

期待したい。

参 考 文 献

- 1) Inoue, S., Yamazaki, N.; *Organic and Bio-organic Chemistry of Carbon Dioxide* (1981), Kodansha
- 2) 北野 康, 市川 勝, 長 哲郎, 井上祥平, 浅田浩二; *炭酸ガスの化学* (1976), 共立出版
- 3) 吉田泰彦, 井上祥平; *有機資源の化学* (化学増刊90), 85 (1981), 化学同人
- 4) 井上祥平, 鯉沼秀臣; *C₁ 化学技術集成*, 557 (1981), サイエンスフォーラム社
- 5) Inoue, S., Yokoo, Y.; *J. Organomet. Chem.*, **39**, 11 (1972)
- 6) Stiles, M. et al.; *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 505 (1959)
- 7) Breederveld, H.; *Rec. Trav. Chim.*, **81**, 276 (1962)
- 8) Vol'pin, M. E. et al.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 972 (1971)
- 9) Vol'pin, M. E. et al.; *Zh. Obshch. Khim.*, **42**, 1652 (1972)
- 10) Yoshida, Y., Inoue, S., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 559 (1978)
- 11) Walther, D. et al.; *Z. anorg. allg. Chem.*, **483**, 63 (1981)
- 12) Walther, D. et al.; *Z. Chem.*, **21**, 415 (1981); **22**, 303 (1982)
- 13) Kohnle, J. F. et al.; *Tetrahedron Lett.*, 365 (1970)
- 14) Koinuma, H., Kato, H., Hirai, H.; *Chem. Lett.*, 517 (1977)
- 15) Lapidus, A. L. et al.; *Izv. Akad. Nayk. SSSR, Ser. Khim.*, 2814 (1978)
- 16) Inoue, Y. et al.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 982 (1979)
- 17) Inoue, Y. et al.; *Chem. Lett.*, 855 (1977)
- 18) Musco, A. et al.; *Inorg. Chim. Acta.*, **28** L147 (1978)
- 19) Inoue, Y. et al.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 2375 (1978)
- 20) Inui, T., Funabiki, M.; *Chem. Lett.*, 251 (1978) *Chem. & Eng. News*, 21 (1980) 10. 13.
- 21) Yamazaki, N. et al.; *Tetrahedron*, **31**, 3031 (1975)
- 22) Yoshida, Y., Inoue, S.; *Chem. Lett.*, 139 (1978)
- 23) Yoshida, Y., Inoue, S.; *ibid.*, 1375 (1977)
- 24) Ikeda, S. et al.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 617 (1976)
- 25) Takeda, N., Inoue, S.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 3564 (1978)
- 26) White, D. A.; *J. Chem. Soc., Perkin I*, 1266 (1976)
- 27) Bestmann, H. J., *Tetrahed. Lett.*, 1275 (1974)
- 28) Olah, G. A.; *Friedel-Crafts and Related Reactions*, Vol. 3, 1269 (1963), John Wiley and Sons, Inc.
- 29) 伊藤建彦, 菅原 登, 金田一喜昭, 高味康雄; *日化*, 353 (1976)
- 30) Fong, F.K. et al.; *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 3694 (1979)
- 31) Inoue, S., Koinuma, H., Tsuruta, T.; *Polym. Lett.*, **7**, 287 (1969)
- 32) 相田卓三, 井上祥平; *日本化学会第46秋季年会予稿集* p804 (1982)
- 33) Koinuma, H., Hirai, H.; *Makromol. Chem.*, **178**, 241 (1977)
- 34) Chiang, W. -Y.; *Ta Tung Hsueh Pao*, **8**, 255 (1978) *Chem. Abstr.*, 90; 187402f
- 35) Inoue, S.; *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A13**, 651 (1979)
- 36) Ikeda, S. et al.; *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **15**, 611 (1977)
- 37) Ikeda, S. et al.; *Makromol. Chem.*, **178**, 2747 (1977)
- 38) Ikeda, S. et al.; *ibid.*, **175**, 3309 (1974)
- 39) Chiang, W. -Y.; *Proc. Natl. Sci. Council, Repub. China*, **2**, 170 (1978)
- 40) 山崎 升, 東 福次; *化学*, **31**, 321 (1976)
- 41) Ikeda, S. et al.; *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **13**, 265 (1975)
- 42) Ikeda, S. et al.; *Makromol. Chem.*, **176**, 1907 (1975)
- 43) Saegusa, T. et al.; *Macromolecules*, **10**, 68 (1977)

