



研究ノート

## 高活性有機典型金属触媒による 環状カーボナート合成

野村良紀\* 松田治和\*\*

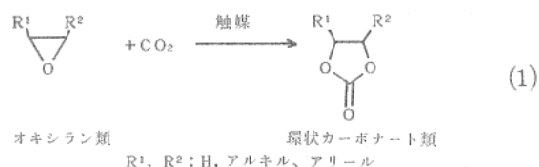
### はじめに

有機金属化学は1950年代以降急速に発展した分野であり、現在の文化生活を支えるプラスチックをはじめ、幾多の有機材料を生み出す効果的な手段を提供している。その発展の基礎となるのは、例えばポリエチレン製造に用いられるチーグラ触媒や、石油化学基幹中間体であるアセトアルデヒド合成に必要なワッカー触媒など遷移金属触媒の発見とその作用機作の解明である。これに対してもう一方の金属元素のグループである典型金属誘導体には遷移金属化合物のような華々しい触媒としての成功例はなく、むしろ地味で脇役的な存在であり、反応試薬、添加剤、あるいは特殊な医薬・農薬として利用されているにすぎない。ところが近年資源の有効利用とのシビアな考え方が浸透し元素各々の特性を生かした新しい利用法の開発が検討されている。例えば有機アルミニウム、一ケイ素あるいは一スズ化合物については反応試薬としての高度な活用が進められている<sup>1)</sup>。しかしながら、これら有機典型金属化合物を触媒として利用する試みは必ずしも成功していない。したがってⅢa～Ⅵa族有機金属化合物の金属中心を反応の場として用いた触媒を開発することは、精密資源化学の立場から有用である。有機金属化合物、特にハロゲン等の陰性元素との結合を1つ以上有する一連の化合物は、その金属-ハロゲン結合が適度な分極をもつため金属中心は親電子性を、またハロゲン側は求核性を示す双極子として作用する。このような性質を利用す

ると極性分子間の付加反応を触媒として促進できることを見出した。

### 有機典型金属触媒による二酸化炭素のシクロ付加

二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)は大気中に約300ppm含まれ全地球的には10<sup>18</sup>t以上が循環している無尽蔵な炭素資源である<sup>2)</sup>。このCO<sub>2</sub>を直接有機合成に用いることは有機化学者の大きな夢であるが、CO<sub>2</sub>分子は炭素の最高酸化状態にあり、化学的に不活性であると考えられてきた。そのために工業的規模で実際に有機合成に用いられることは比較的少ない。ところがCO<sub>2</sub>分子の電子親和力は3.8eVでありイオン化ポテンシャルの13.8eVに比べてはるかに低いことから塩基性物質との反応は可能である。



式(1)に示すオキシラン類とCO<sub>2</sub>とのシクロ付加による環状カーボナート合成は、1943年ドイツの旧IG社により開発されたものであるが<sup>3)</sup>、その後多くの研究者により種々の触媒が検討されてきた。主なものはオキシラン環を求核的に開環させることを駆動力とするアニオン系触媒であり、アミン類やオニウム塩が含まれる。しかしこれらアニオン系触媒の活性は低く、効率よく環状カーボナートを合成するためには100気圧程度の高圧と、150℃以上の高温が必要とされている。そのために触媒の寿命も短かく、生成物の着色も問題となる。これに対して有機典型金属化合物は双極子として作用することから、CO<sub>2</sub>・オキシラン双方について両性

\*野村良紀 (Ryoki NOMURA), 大阪大学, 工学部, 応用精密化学科, 助手, 有機工業化学, 工博

\*\*松田治和 (Haruo MATSUDA), 大阪大学, 工学部, 応用精密化学科, 教授, 有機工業化学, 工博

表1 Relative catalytic activities of organometallic compounds

Organometallics	relative activity
Ph <sub>3</sub> SbBr <sub>2</sub>	1.0
Me <sub>3</sub> SbBr <sub>2</sub>	1.0
Me <sub>3</sub> SbI <sub>2</sub>	4.4
Ph <sub>4</sub> SbBr	5.0
Ph <sub>3</sub> SnBr	0.012
Ph <sub>3</sub> SnI	0.022
Me <sub>2</sub> TeI <sub>2</sub>	0.64

Reaction conditions; CO<sub>2</sub> 50 kg/cm<sup>2</sup>, 100°C, oxirane; R<sup>1</sup>=Me, R<sup>2</sup>=H.

的な活性化が期待される。

広範囲の有機金属化合物について反応(1)に対する触媒活性を検討した結果、周期律表第5周期に属するスズ (Sn), アンチモン (Sb), およびテルル (Te) 誘導体の活性が非常に高いことを明らかにできた<sup>4)5)</sup>。表1には基質として

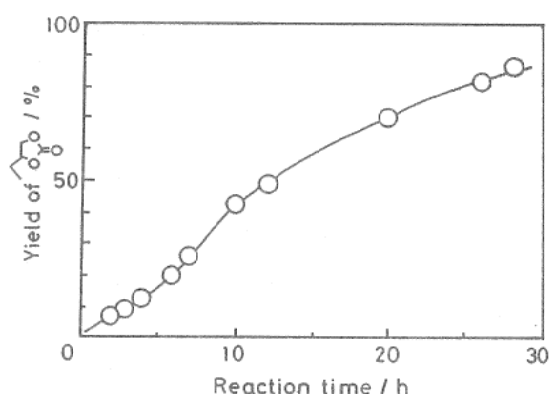


図1 Ph<sub>4</sub>SbBr を触媒とした二酸化炭素雰囲気下でのエチルオキシランのシクロ付加。  
エチルオキシラン, 50mmol, Ph<sub>4</sub>SbBr, 0.5mmol, 反応温度, 60°C.

表2 Reactivities of oxiranes

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	T/°C	k <sub>2</sub> /M <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>
H	H	120	6.1×10 <sup>-1</sup>
Me	H	100	1.7
		120	13
CH <sub>2</sub> Cl	H	120	6.9×10 <sup>-1</sup>
Et	H	100	1.2
cis	Me	120	6.0×10 <sup>-3</sup>
trans	Me	120	2.0×10 <sup>-2</sup>
Ph	H	120	1.0

Catalyst; Ph<sub>4</sub>SbBr, CO<sub>2</sub>50kg/cm<sup>2</sup>.

メチルオキシランを用いた場合の各有機金属触媒の相対的な活性を示す。また用いた有機金属化合物の金属種ごとの活性序列は次のようであった。



最も高活性であるアンチモン誘導体は、CO<sub>2</sub>加圧下室温でも、また図1に示すように常圧炭酸ガス雰囲気下でも反応(1)を定量的に進行させる。

これら有機金属触媒による反応について動力学的に取扱うことにより(2)~(4)式に示すような速度式が得られた。すなわち反応速度は各反応体および触媒に対してそれぞれ1次、全体

$$-d[\text{オキシラン}]/dt = k[\text{オキシラン}] [\text{触媒}][\text{CO}_2] \quad (2)$$

$$-d[\text{オキシラン}]/dt = k\phi[\text{オキシラン}] \quad (3)$$

$$k\phi = k[\text{触媒}][\text{CO}_2] \quad (4)$$

として3次であることが明らかとなった。このことは本反応の律速過程には上記3分子がともに関与していることを示している。なおこのような3分子付加体の構造については現在なお検討を続けている。表2に Ph<sub>4</sub>SbBr 触媒による種々の置換オキシランの反応性についてまとめた。この結果、オキシラン環の開環様式は既存の触媒について考えられているアニオン型ではなくオキシラン環が部分陽電荷を帯びるカチオン型に傾いていることがわかる。また溶媒効果の検討からもフリーのアニオンまたはカチオンの生成は認められない。

以上の結果から、有機典型金属触媒はその金属ハロゲン双極子を用いて CO<sub>2</sub> and/or オキシランを活性化し反応を促進していると思われる。しかし先にも述べた様に、CO<sub>2</sub>分子のイオン化ポテンシャルは高く、また金属への配位に用いる非共有電子対のエネルギーレベル 3σ<sub>u</sub>や 4σ<sub>g</sub>は著しく内殻構造に沈み込んでいる。さらに直線3原子分子であることから極性による寄与が少ないため、用いた触媒の金属中心への直接配位は不可能である。しかしながらσ-供与性電子対をもつオキシランの配位によって 2π<sub>u</sub>軌道へ電子を受け入れると、中心金属への配位あるいはカルボネートとしての付加が可能であると考えられる。実際メチルオキシラン中

表3 Catalytic activities of organometallic triethylamine (TEA) complexes

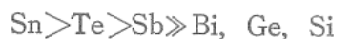
Complex	relative activity
$\text{Ph}_3\text{SbBr}_2$	1.0
$\text{Ph}_3\text{SbBr}_2\text{-TEA}$	1.1
$\text{Ph}_3\text{SnBr-TEA}$	7.2
$\text{Ph}_3\text{SnI-TEA}$	6.2
$\text{Me}_2\text{TeI}_2\text{-TEA}$	2.4

Reaction conditions ;  $\text{CO}_2$  50 kg/cm<sup>2</sup>, 100°C,  
catalyst ; 1 : 1 complex, oxirane ;  $\text{R}^1 = \text{Me}$ ,  
 $\text{R}^2 = \text{H}$ .

に  $\text{CO}_2$  を溶解すると 260nm 付近の紫外領域に吸収があらわれ、このような付加体の生成を示唆している。

#### 有機典型金属触媒の高活性化

Sb, Sn および Te 系触媒の活性は金属-ハロゲン結合の分極に由来する。そこでこの分極をコントロールすることによって活性の向上をはかった。すなわち中心金属へ塩基を配位させ分極を増大させると、特に有機スズ触媒において飛躍的に活性が向上した。塩基としてはトリエチルアミン (TEA) のような三級アミンや、 $\sigma$ -配位子であるトリフェニルホスフィンなどが有効である。TEA を配位させた場合の活性向上を表3に示す。有機金属単独で最も高活性であるアンチモン誘導体は塩基の配位による効果は小さいが、これはアンチモン原子が配位飽和になるためと思われる。一方、単独で用いた場合活性の低いスズ誘導体では、塩基の添加により100倍以上活性が向上した。この結果塩基錯体系での活性序列は次のように変化した。



このような塩基錯体化による効果は協働的であり、単なる活性点の算術和によるものではない

ことが注目される。また金属/塩基のモル比が1の場合最も高活性を示し1対1錯体が活性種であると思われる。有機スズ-塩基錯体は有機アンチモン化合物と同様に5配位で三角両錐型構造をとることが知られていることから、apical ハロゲンと金属中心間の分極が本反応に最適であると思われる。

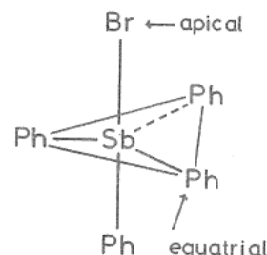


図2  $\text{Ph}_4\text{SbBr}$  の構造 (三角両錐型)。

#### おわりに

有機典型金属化合物を主体とするまったく新しい触媒系の開発について例をあげて述べた。現在これらの応用例を拡げるべく検討を続けている。なお有機典型金属触媒によって効率よく合成できる環状カーボナート類は溶媒あるいは試薬として有用であり、特に高電位を誇るリチウム電池用電解質溶媒として重要であることをつけ加えておく。

#### 参考文献

- 1) E.-I. Negishi, "Organometallics in Organic Synthesis", Wiley, 1980.
- 2) 長哲郎編「炭酸ガスの化学」, 共立出版, 1976.
- 3) I.G. Farbenindustrie, Ger. Pat, 740, 366 (1943).
- 4) R. Nomura, A. Ninagawa, H. Matsuda, J. Org. Chem., 45, 3735 (1980).
- 5) R. Nomura, M. Kimura, S. Teshima, A. Ninagawa, H. Matsuda, Bull. Chem. Soc. Jpn., 55, 3200 (1982).