

高効率超臨界二酸化炭素固定化

環境を配慮しながら、二酸化炭素から効率的に有用な化合物を合成することは、地球温暖化の原因物質である二酸化炭素を有効活用するための重要な課題である。二酸化炭素は、化学的に安定であるが故に反応性が乏しく、有望な二酸化炭素固定化は限られており、実用化へのハードルは高い。その中で、二酸化炭素から合成できる環状カーボネートは、ポリカーボネートの原料、リチウムイオン電池の電解液、燃料添加剤等に幅広く利用される化合物であることから、多くの注目が集まっている。その一方、この合成のために様々な触媒が開発されているが、反応は温度（100℃以上）、反応時間（～24時間）、収率（60%程度）等の問題点がある。これに対し、我々は、超臨界二酸化炭素（31℃、7.3MPa以上）を安価な原料かつ安全な反応媒体として利用する、有機溶媒を使わない環境調和型有機合成法の開発を行っている¹⁾⁴⁾。既に超臨界二酸化炭素を用いることで、固定化の反応収率、反応選択性が大きく改善されることを見出した²⁾⁴⁾。更に、カーボネート合成に関して、超臨界二酸化炭素中ではジメチルホルムアミドなどの極性物質が酸塩基触媒的な作用を示し、反応を促進

させることが分かったが、未だ活性が低く、十分な効率を稼ぐことは出来なかった。

そこで更なる効率化のため、イオン性液体の触媒能に着目し、超臨界二酸化炭素とイオン性液体を組み合わせた反応システムを検討、プロピレンカーボネート合成に適応させた¹⁾。この結果、短時間（5分）、高収率（～100%）、高選択率（～100%）での合成ができ（反応温度：100℃）、更に、より低い温度（60℃）でも高収率（～99%）で合成可能なことを見出した。これは、従来に比べ、少なくとも50倍以上速度が上がったことになる。この理由として、イオン性液体自身が酸塩基触媒として働き、しかもイオン性液体が超臨界二酸化炭素を良く溶解させるので、超臨界二酸化炭素の反応促進効果との相乗効果で、従来達成できなかった高効率化ができたと考えている。

本反応システムは、エチレンカーボネート等にも、同様に高収率な合成を可能にすることから、汎用性が高い。しかも、イオン性液体自身がリサイクル可能であることから、地球環境に対しても優しい系であり、特に二酸化炭素固定化に対して有効な方法として今後の展開が期待される。



図1 イオン性液体と生成したプロピレンカーボネート

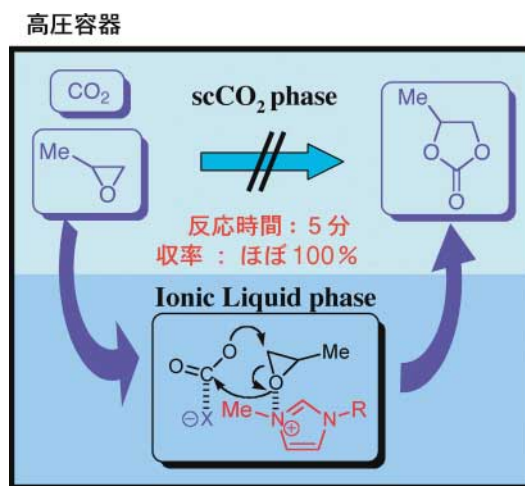


図2 超臨界二酸化炭素-イオン性液体2相反応系を用いた二酸化炭素固定化によるプロピレンカーボネートの合成



かわなみ はじめ
川波 肇
h-kawanami@aist.go.jp
超臨界流体研究センター

関連情報

- 1) H. Kawanami, A. Sasaki, K. Matsui, Y. Ikushima, Chem. Commun., 896 (2003).
- 2) H. Kawanami, Y. Ikushima, Tetrahedron Lett., 3841 (2002).
- 3) H. Kawanami, Y. Ikushima, J. Jpn. Petrol. Inst., 45, 321 (2002).
- 4) H. Kawanami, Y. Ikushima, Chem. Commun., 2089 (2000).