

東ソー・環境エネルギー賞

依馬 正氏(岡山大学大学院自然科学研究科・教授)

Tadashi Ema



(業績)「無溶媒触媒反応を基軸とする環境調和型有機合成」

Environmentally Benign Organic Synthesis Based on Solvent-free Catalysis

二酸化炭素(CO₂)は火力発電所や化学工場などで多量に発生するが、温室効果ガスであるためその抑制が喫緊の課題である。また、CO₂は再生可能な炭素資源でもあるため、排出されるCO₂を有用物質に変換すれば極めて有意義である。一方、有機合成で使われる有機溶媒の削減も重要課題である。有機溶媒の削減は、化石燃料・エネルギー・資源・コスト・安全性・環境など、いくつかの観点で大きな効果につながり得る。依馬氏は、無溶媒で進行する触媒反応を基軸とする環境調和型有機合成(CO₂固定化反応や有機触媒反応)に関して顕著な研究成果をあげた。以下に同氏の研究業績の概要を示す。

1. CO₂とエポキシドからの環状炭酸エステルおよびポリカーボネートの合成

CO₂とエポキシドから環状炭酸エステルまたはポリカーボネートを与える二官能性ポルフィリン金属錯体触媒を開発した。徹底的な構造最適化の結果、環状炭酸エステルを選択的に与えるためには中心金属イオンはMg²⁺またはZn²⁺が適しており、ポルフィリン環のメソ位のベンゼン環のメタ位にヘキサメチレン基を介して第四級アンモニウムブロミドを連結した構造が高い触媒活性(TOF = 12,000–46,000 h⁻¹, TON = 55,000–310,000)を示した。一方、中心金属イオンをAl³⁺に置き換えると共重合活性を示した。触媒量 0.0025 mol%, 反応温度 120 °C, CO₂雰囲気(2 MPa)で1時間反応させるとTOF = 10,000 h⁻¹でポリシクロヘキサエンカーボネートを与えた。ポリカーボネート選択性は極めて高く(>99%), 狭い分子量分布(PDI 1.02)で分子量 68,000 のポリマーが得られた。触媒量を 0.001 mol%に減らして24時間反応させると分子量 281,000 のポリマー(約2,000-mer)が得られた。上記の一連の二官能性ポルフィリン金属錯体の優れた触媒活性が中心金属イオンと第四級アンモニウム塩の協同作用によって生じていることを実証した。一方、エポキシドの活性化に適した種々のキラル触媒も開発し、CO₂を用いる内部エポキシドの速度論的光学分割に初めて成功した。

2. CO₂の触媒的ヒドロシリル化とそれを経由するアミンのN-官能基化ならびにワンポット・アルデヒド合成

2核金属錯体(M₂L)を与えると予想される配位子とし

て、3,3'-位にビピリジル基を有するBINOL誘導体(L)を合成した。金属イオン(M)と配位子(L)を混ぜて加熱するとM₂Lは得られず、MとLが自己組織化した大環状多核金属錯体(Zn₅L₃, Ni₄L₃)が高収率で得られた。これらの5核亜鉛錯体(Zn₅L₃)と4核ニッケル錯体(Ni₄L₃)は、大環状骨格(M₃L₃)の内部に金属錯体(2核亜鉛錯体または単核ニッケル錯体)を内包するユニークなcomplex@complex構造であった。この興味深い錯体の触媒機能を精査したところ、Zn₅L₃が2種類のCO₂固定化反応を触媒した。すなわち、(1)CO₂とエポキシドを用いる環状炭酸エステル合成反応と、(2)CO₂とヒドロシランを用いるアミンのN-ホルミル化/N-メチル化反応が無溶媒で高選択的に進行した。後者の場合、30 °CではN-ホルミル化、100 °CではN-メチル化が進行した。さらに、CO₂に対してC-H結合とC-C結合を段階的にワンポットで形成させる方法も開発した。CO₂を炭素源としてN,O-ジメチルヒドロキシルアミンをN-ホルミル化することでWeinrebホルムアミドを初めて合成し、そこへGrignard試薬を加えてワンポットでアルデヒドを合成した。

3. 含窒素複素環式カルベン有機触媒反応

含窒素複素環式カルベン(NHC)を有機触媒として用いるベンゾイン反応やStetter反応を無溶媒で実施すると、触媒量をかなり低減できることを見出した。原料と生成物がともに固体の場合は、「無溶媒半固相有機触媒反応(固体-固体変換)」が進行することを発見した。融点降下に伴う半固相状態(またはスラリー)を経由して反応が進行する。融点が高い場合には限界があるものの、最少量の有機溶媒を添加してスラリーにすることで効率良くNHC触媒分子内ベンゾイン反応を進行させ、これを鍵反応として用いることにより、天然物isodarparvinol Bを全合成した。

以上のように依馬氏は、無溶媒触媒反応の可能性と限界を精力的に探査し、興味深い知見と意義深い成果を得た。無溶媒のほうが触媒反応が速くなり、触媒量を大幅に低減できる例を多数見出した。種々の無溶媒CO₂固定化触媒反応をはじめ、環境・エネルギー分野に寄与する独創的かつ優れた研究成果は、有機合成化学協会東ソー・環境エネルギー賞に値するものと認め、ここに選定した次第である。