

CO₂の逐次的水素化法による選択的メタノール製造プロセス

研究代表者 東京工業大学物質理工学院 助教 榎木 啓人

1. 緒言

CO₂の水素化反応は、温室効果ガスの排出抑制と水素の変換貯蔵技術に関連する基盤技術であり、特にメタノールへの選択的還元は、CO₂の再資源化法として重要である。反応不活性なCO₂分子の変換は、複数の炭素-酸素結合を切断するため多くのエネルギーを消費する速度論的に不利なプロセスであり、さまざまなアプローチで高効率触媒の設計が試みられてきた。しかし、高温条件を要する不均一系触媒ではメタノールに比べ熱力学的に有利なメタンや一酸化炭素などが副生し、選択率が低下する傾向にある。

一方、CO₂の水素化能力を示す金属錯体触媒は、比較的低い温度でギ酸誘導体を選択的に与える。CO₂、水素からのギ酸生成は吸熱的であるものの、通常、塩基を添加し生成物をギ酸塩やギ酸アミドとして得ることによって、自発的な水素化還元プロセスを実現している。さらに近年、熱的耐久性の高い均一系触媒の開発や円滑な水素授受を実現する触媒設計の進歩により、エステルやアミドなどのカルボン酸誘導体に代表される難還元性官能基の加水素分解も可能になっている。CO₂由来のギ酸誘導体をそのまま還元できれば、CO₂→ギ酸誘導体→メタノールの逐次的変換が達成される[1]。

CO₂の水素化によるギ酸類への変換では、塩基として第一級あるいは第二級アミンを用いるとギ酸アミドが得られる。その触媒効率は高く、アミンを基準とした収率を100%に到達させることも可能である[2]。Sanfordらは、ジメチルアミン存在下においてギ酸アミドを経由するメタノール合成を報告している[3]。Ru-MACHOと呼ばれるPNP三座配位子をもつピンサー型Ru錯体を触媒に用い、95℃でCO₂からギ酸アミドを生成し、続く155℃でのアミドの水素化反応によりメタノールを合成している(図1式I)。二段階の昇温操作によるメタノールの触媒回転数(TON)は550回に達するものの、一段階目で生じるギ酸アンモニウムおよび*N,N*-ジメチルホルムアミド(DMF)の生成量の方が多い。

Dingらは類似のRu錯体を用い、アミンとしてモルホリンを用いたギ酸アミドを経由するメタノール合成を報告している(図1式II)[4]。メタノール生成効率はTON=3600と高いが、一段階目のギ酸アミド生成後、二段階目のアミドの水素化反応を行う前に、CO₂を反応系から除き、塩基を添加して水素を再加圧する必要がある。このようにCO₂から段階的にメタノールへの還元が可能であるものの、二段階目のギ酸アミドの還元効率が低く、生成物はメタノールとギ酸中間体の混合物になる。

その後、Olah、Prakashらはアミンオリゴマーを用いたギ酸アミドを経由するメタノール合成を報告した(図1式III)[5]。この系では、蒸留によりメタノール生成物とアミンやギ酸誘導体との分離が可能であり段階的な昇温操作を経ずにメタノールが得られている。

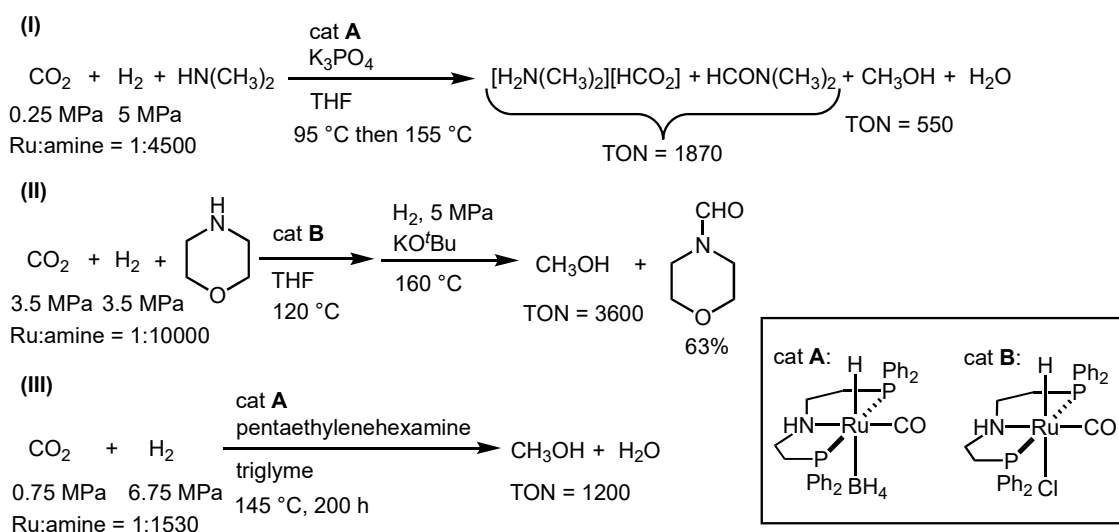


図1 ギ酸アミドを経由する CO₂からの触媒的メタノール合成の報告例

われわれは CO₂ からギ酸アミドを経てメタノールに至る逐次的水素化プロセスを検討し、金属触媒と協働する塩基としてアミン官能基を集積させた高分子に着目した。例えば、入手容易なポリアミンであるポリエチレンジアミン(PEI)を反応場として適用すると、CO₂の水素化反応に有利な塩基性環境が保たれるだけでなく、アミンが反応点となり CO₂由来のギ酸アミドの生成が促進される [6]。実際、Ru-MACHO 触媒により PEI 上でのギ酸アミド生成(Path I)と続く加水素分解によるメタノール生成反応(Path II)が可能であることが段階的に裏付けられ、ワンポットで反応を行っても高分子上のギ酸アミド中間体とメタノールの相分離により完璧な選択性を実現する (図 2)。さらにメタノール生成後の高分子上にはアミンあるいはアルコールが再生することから、化学量論量必要であったアミンのリサイクルや、触媒量に抑えることが可能である。このような金属錯体とアミン塩基によって構成される複合触媒系では、反応点近傍における強塩基性環境に起因する触媒活性向上や選択的メタノール生成を実現する優位性があり、金属錯体と協働するアミン高分子が従来の還元触媒以上の機能をもたらすことが期待される。

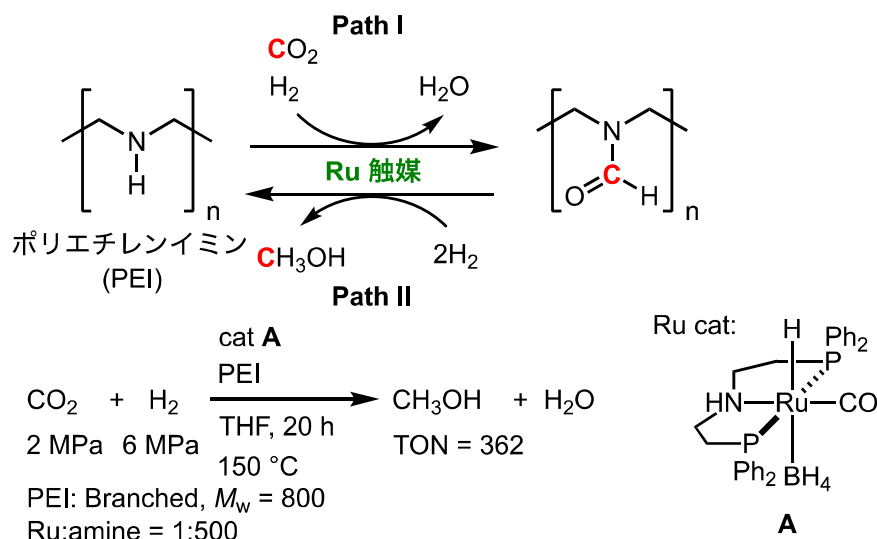


図 2 ポリエチレンイミンを反応場とする CO_2 の水素化反応によるメタノール合成

この先導研究結果を踏まえ、本研究では高分子鎖上のアミノ基を修飾し、(1) アミンの級数が逐次的水素化反応に及ぼす影響を明らかにすることによってアミン高分子反応場の構造要件についての知見を得るとともに、(2) アルコール性水酸基を導入したアミン高分子を設計し、ギ酸エステルを経由するメタノール合成の可能性を追究した。さらに(3) より強力なヒドリド還元能力を示す触媒開発を目指して新規なピンサー型イリジウム錯体の合成を試み、その還元触媒としての機能を明らかにした。

2. 研究結果

2.1. アミン高分子の構造-機能相関の解明

ポリエチレンイミンには、その主鎖構造によって第三級、第二級、第一級アミンが含まれるが、このうち第二級、第一級アミン部位が CO_2 の水素化反応の反応点となり、ギ酸アミド中間体を形成する。アミン官能基の種類はメタノール生成効率に影響を及ぼすと考えられるが、PEI の構造と触媒活性の相関は解明されていないことから、第二級アミンおよび第一級アミンが置換した高分子反応場のメタノール生成効率に関する比較データを得ることを計画した。

第一級アミノ基の修飾方法として図 3 に示す工程にしたがい、*N*-モノメチル化反応を行った。高分子上のアミノ基の級数は、アミン部位を diphenylphosphinyl chloride により変換後、 ^{31}P NMR スペクトルの化学シフトを利用すれば判別できることがわかった。

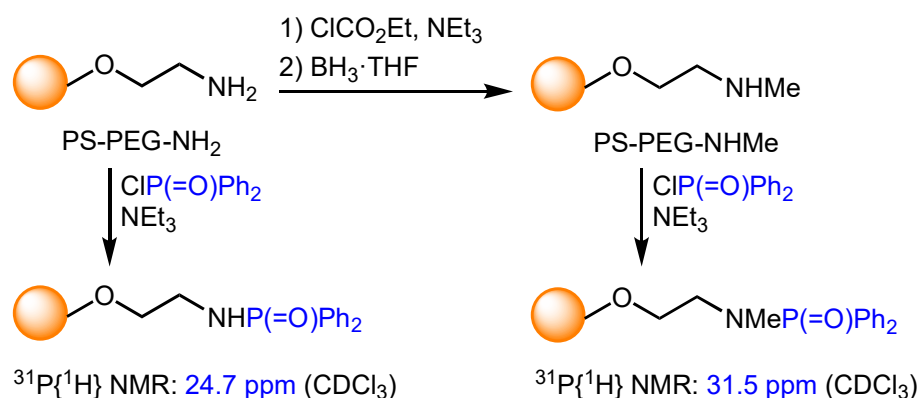


図3 アミンポリマーのモノメチル化修飾と ^{31}P NMR スペクトルによるアミン級数の決定

まず、有機溶媒中で膨潤する両親媒性高分子として、アミノ基含有ポリスチレンーポリエチレングリコールグラフト共重合体(PS-PEG-NH₂)を用い、第一級アミンと *N*-メチル化された第二級アミンの末端を対応するホスフィニルアミドに誘導した。各々の ^{31}P NMR スペクトルを測定すると、重クロロホルム中で 24.7 ppm、31.5 ppm にシグナルが観測された。これらの化学シフトは文献既知の対応する低分子化合物のデータ[7]とほぼ一致しており、モノメチル化反応において高分子上のアミノ基が定量的に変換されていることが裏付けられた。さらに、第二級アミンから構成される直鎖状 PEI やポリアリルアミン(PAA)でも同じように、第二級アミン誘導体の ^{31}P NMR シグナルが低磁場側にあらわれ、一連のアミン高分子修飾法の一般性が示された。

構造が明確に規定された PS-PEG-NH₂ とその *N*-モノメチル化体 PS-PEG-NHMe を CO₂ の水素化反応 ($P_{\text{CO}_2} = 2.0 \text{ MPa}$, $P_{\text{H}_2} = 6.0 \text{ MPa}$, 150 °C, 15 h) に適用した。同じ条件下でメタノール生成効率を比較した結果、第二級アミンの触媒活性が第一級アミンよりも3倍以上向上することがわかった。

2.2. アルコール修飾アミン高分子を用いる触媒的メタノール合成

アミンを反応点とする CO₂ の逐次的水素化反応において、二段階目のギ酸アミドの還元には 150 °C 程度の加熱条件が必要であり、反応条件の緩和が求められる。第一級あるいは第二級アミンの代わりにアルコールを反応点とすると CO₂ からギ酸エステルが生じる。ギ酸のエステル化の過程は可逆的であり、一般にギ酸アミドに比べて触媒活性は低いものの、ギ酸エステルの方がギ酸アミドよりも求電子性が高く還元を受けやすいため、メタノール生成の全工程としては効率の向上が期待できる (図 4)。

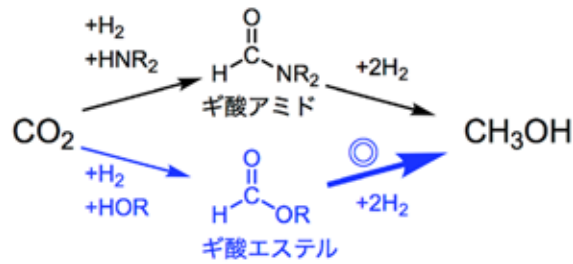


図4 CO₂からギ酸アミド/ギ酸エステル中間体を経由するメタノール合成

そこで、アミン高分子に対してアルコール性水酸基を導入し、水素化反応場としての活用を検討した。図5に示すように、PEI ($M_w = 800$)およびPAA ($M_w = 15000$)に対し、エチレンオキシドで処理することによってプロテックなアミノ基をヒドロキシエチル化し、水酸基を含む第三級アミン高分子(PEI-OH, PAA-OH)に変換した。

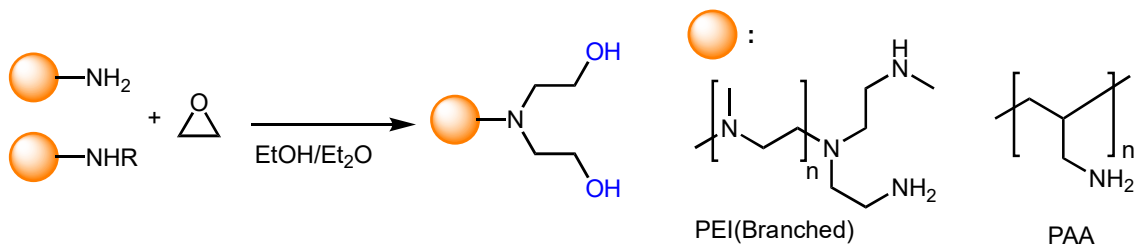


図5 アミンポリマーへのアルコール性水酸基導入

これらのアルコール修飾アミン高分子をCO₂の水素化反応の反応場として用いると、いずれもメタノールの生成がガスクロマトグラフィーにより確認された(図6)。近傍にアミンを配したアルコール上でCO₂からギ酸エステルが生じ、続く水素化還元によってメタノールを与える連続反応を達成した。

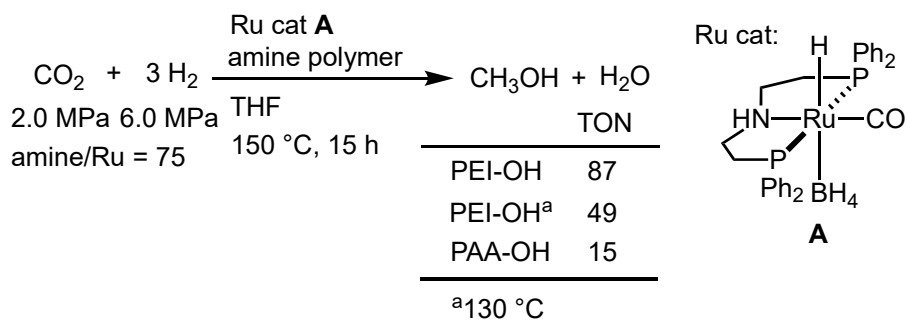


図6 アルコール修飾アミン高分子を用いるCO₂の水素化反応

PEI-OH を用いたメタノール生成の TON は 87 であり、PEI によるギ酸アミド経由の触媒活性には劣るものの、反応温度を 130 °C に下げても TON は 49 を維持していたことから、アミドの水素化より温和な条件でギ酸エステルを還元できていることがわかる。本系でもギ酸アミドを経由する逐次的水素化触媒系と同じように一酸化炭素やメタンは副生しない。さらにメタノール生成後の高分子上にはアルコールが再生することから、従来、化学量論量必要であったアミン塩基も金属錯体とともに触媒的に作用し得る。実際、PEI-OH の系では、amine/Ru 比が 75 であるのに対し、TON は 87 に達し、アミンの添加量以上にメタノールを得ることができた。

2.3. 新規な PNP ピンサー型 Ir 錯体の合成とその還元触媒機能

CO₂ やギ酸誘導体の分極した炭素-酸素二重結合に対して特異的にプロトン (H⁺) とヒドリド (H⁻) の供与が可能な錯体触媒は、高活性な水素化触媒開発における重要な設計指針である。われわれは、金属とプロテックアミン配位子の協働作用を利用した協奏機能触媒を開発してきた。一連の触媒はカルボニル化合物の水素化反応においてアミン配位子上のプロトンがブレンステッド酸点として働き、カルボニル酸素を活性化するとともに、金属上のヒドリド配位子がカルボニル炭素を求核攻撃することで、円滑な水素移動を実現する。

特に難還元性化合物の還元には、ヒドリド錯体の求核性向上をもたらす配位子の選択が重要である。例えば、図 7 に示す C-N キレート配位子は、炭素-金属結合の高いσ 供与性を反映して金属中心の電子密度を高めることができ、強力なヒドリド還元性を示す[8,9]。そこで、プロトン応答性を示す C-N キレート骨格を含む新たなピンサー型配位子を設計し、その錯体合成と触媒機能を評価した。

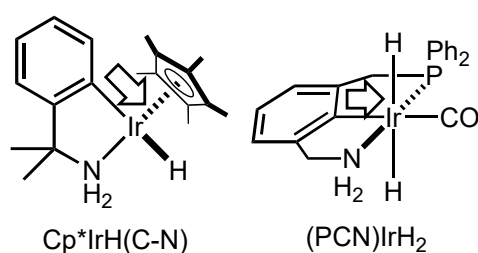


図 7 C-N キレート配位子を有する Ir 錯体 (左) と PCN ピンサー型 Ir 錯体 (右)

まず図 8 に示すように 3-ブロモメチルベンズニトリルに対するジフェニルホスフィノ基の導入とメチルセリウム種によるニトリルのジメチル化を経て、三段階で収率よくピンサー型配位子の前駆体を合成した。続いて Ir(I)錯体に対する酸化的付加により、炭素-水素結合の位置選択的切断を伴って新規な PCN ピンサー型 Ir(III)錯体、(PCN)IrHCl の合成

と単離に成功した。生成物の構造は NMR および IR スペクトル、元素分析、単結晶 X 線構造解析により決定した。

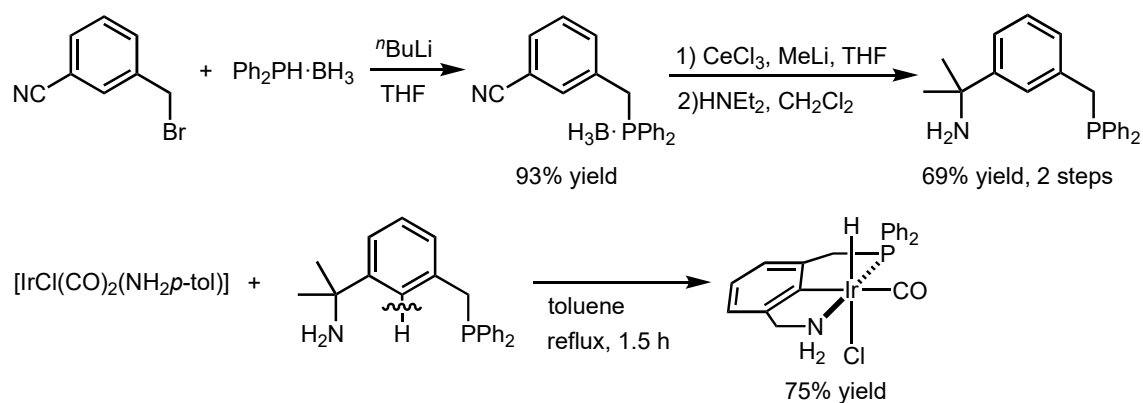


図 8 新規 PCN ピンサー配位子の合成と Ir 錯体への変換

得られたモノヒドリド錯体を用い、2-プロパノールを水素源とするアセトフェノンの水素移動還元を試みたところ、図 9 に示すように、触媒活性発現には塩基の添加が必須であり、ジヒドリド錯体(PCN)IrH₂が触媒活性種であることが示唆された。別途、ホウ素ヒドリド試薬を用いて、(PCN)IrHCl から(PCN)IrH₂への変換を行った。

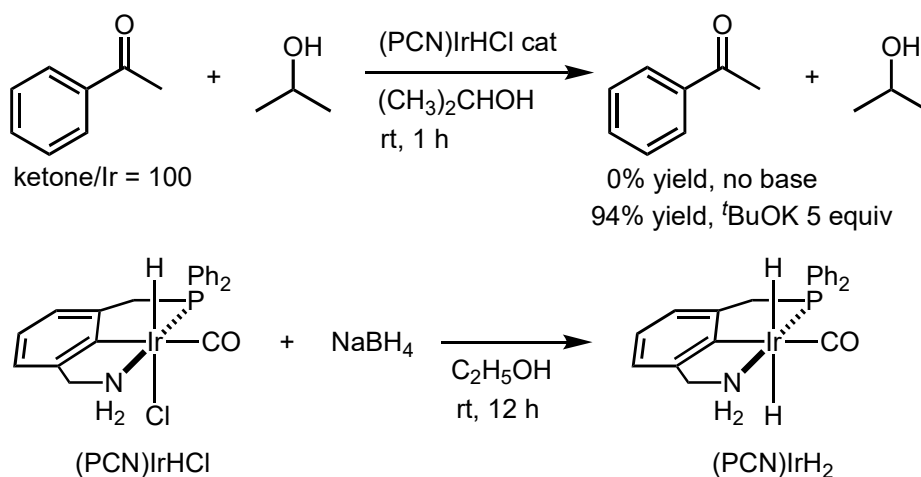


図 9 PCN ピンサー型 Ir 錯体によるケトンの水素移動型還元反応

これらの PCN ピンサー型 Ir 錯体を用い、PEI 反応場における CO₂ の水素化反応を検討したところ、より高い還元力が期待される(PCN)IrH₂の方がメタノール生成に対して高い触媒活性を示した (図 10)。TON は 140 であり、Ru-MACHO 触媒に比べわずかに及ばないものの、均一系イリジウム触媒として初めて CO₂ からメタノールへの直接的な水素化反

応を達成した。現在のところ予備的な知見に留まっているが、今後イリジウム触媒系の反応条件最適化をすすめ、触媒効率の向上を図る考えである。

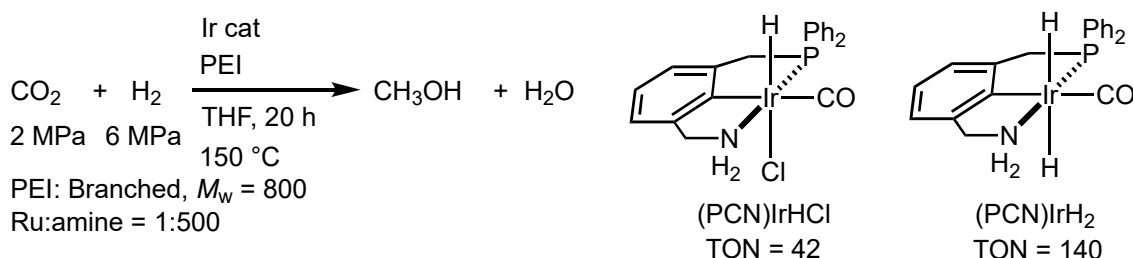


図 10 PCN ピンサー型 Ir 錯体を用いる CO₂ の水素化反応

3. まとめ

本研究では、CO₂の水素化に有効な反応場となるアミン高分子の構造がメタノール生成に及ぼす影響を調べた。その結果、CO₂→ギ酸アミド→メタノールの二段階反応系においては、アミン高分子の反応点として第二級アミンの方が第一級アミンよりも優れていることを明らかにした。また、近接した第三級アミンとアルコール部位をもつ塩基高分子反応場を調製し、CO₂→ギ酸エステル→メタノールに至る逐次的変換を達成した。

さらに既存の触媒を超えるヒドリド還元能力をもつ触媒探索の試みとして、新規なプロトン応答性ピンサー型配位子を設計し、対応するイリジウム錯体の合成に成功した。この錯体は、PEI 反応場における CO₂ からメタノールへの触媒として機能することも確認した。本研究により、CO₂の水素化反応において高分子塩基が「メタノールに至る多段階反応の中間体」として作用するだけでなく、「水素や CO₂などの小分子を活性化する塩基添加物」や「再生可能な塩基触媒」などの複数の役割を担うことが示され、金属錯体触媒と相乗効果をもたらす多機能性反応場の先駆的モデルとして重要な基礎的知見が得られた。

謝辞

本研究は、公益財団法人 JFE21 世紀財団・技術研究助成/2021 年度のもとに行われました。ここに謝意を表します。

参考文献

- [1] R. Sen, A. Goepfert, G. K. S. Prakash, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, e202207278.
- [2] Y. Kayaki, T. Suzuki, T. Ikariya, *Chem. Lett.* **2001**, *30*, 1016.
- [3] N. M. Rezayee, C. A. Huff, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1028.
- [4] L. Zhang, Z. Han, X. Zhao, Z. Wang, K. Ding, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 6186.
- [5] J. Kothandaraman, A. Goepfert, M. Czaun, G. A. Olah, G. K. S. Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 778.

- [6] A. Yoshimura, R. Watari, S. Kuwata, Y. Kayaki, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 2375.
- [7] N. A. Bondarenko, A. V. Kharlamov, A. G. Vendilo, *Russ. Chem. Bull.* **2009**, *58*, 1872.
- [8] Y. Sato, Y. Kayaki, T. Ikariya, *Organometallics* **2016**, *35*, 1257.
- [9] A. Matsunami, S. Kuwata, Y. Kayaki, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 5181.