



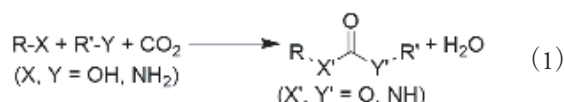
酸・塩基両機能性触媒による非還元的な CO₂ の変換反応 触媒と脱水剤による速度論的および熱力学的な課題の解決

藪下瑞帆 Mizuho YABUSHITA 富重圭一 Keiichi TOMISHIGE

CO₂をアルコールやアミンと非還元的に反応させると、有機カーボネート、有機カーバメート、尿素誘導体といった化学産業上重要な化合物を直接合成することができる。これらの反応では、各基質を活性化して反応速度を向上させる役割を持つ触媒に加え、平衡制約を打破して目的物を高収率で得るための仕掛けが必要である。本稿では、筆者らが見いだしてきた酸・塩基両機能性触媒と脱水剤を併用した非還元的 CO₂ 変換反応について解説する。

非還元的な CO₂ 変換反応とは ～触媒と脱水剤の必要性～

CO₂を化学原料として利用するための化学技術は炭素循環社会を実現する上で必要不可欠であり、世界的に熾烈な研究・開発競争が繰り広げられている。CO₂は還元的・非還元的に有用化合物へと変換できる(図1)。前者では、水素等の還元剤を作用させてCO₂分子中のC原子の酸化数(+4)を下げ、メタノール等を得る。後者では、C原子が酸化数+4を保ったままアルコールやアミンと反応し、有機カーボネートや有機カーバメート、尿素誘導体を生成する(式1)。ジアルキルカーボネートや環状カーボネートは、アルキル化剤やエステル化剤、塗料、接着剤等として利用される他、リチウムイオン二次電池の電解液として利用されるなど、幅広い用途があり、化学産業上重要な化合物群である。



C原子が最大酸化数+4を取るCO₂は安定であり、酸化数を変化させるためには大きなエネルギーの投入(高反応性の還元剤を用いる場合を含む)が要求されるが、非還元的変換は温和な条件でも進行することが多い。なお、CO₂をエポキシドに付加して環状カーボネートを合成する反応も非還元的変換の1つであるが、本反応は大きな発熱を伴う反応であり、CO₂とアルコールから有機カーボネートを合成する反応とは本質的に異なるため、本稿では取り扱わない。

非還元的CO₂変換反応を反応速度と収率の両観点から満足に進行させるためには、触媒反応系として次の2点を満たす必要がある。

①速度論的要請：CO₂とほかの基質(アルコールや

やぶした・みずほ

東北大学大学院工学研究科 助教

〔経歴〕2015年北海道大学大学院総合化学院博士後期課程修了、博士(理学)。同年日本学術振興会特別研究員PD、カリフォルニア大学バークレー校客員研究員、18年東北大学多元物質科学研究所助教等を経て、20年より現職。2025年石油学会奨励賞、2026年触媒学会奨励賞受賞。〔専門〕触媒化学。

E-mail: m.yabushita@tohoku.ac.jp



とみしげ・けいいち

東北大学大学院工学研究科 教授

〔経歴〕1992年東京大学大学院理学系研究科化学専攻修士課程修了、博士(理学)。94年同大学院工学系研究科助手、99年同講師、2001年筑波大学物質工学系講師、04年同大学数理物質科学研究科助教授、10年より現職。2019年GSC賞奨励賞、2022年触媒学会学会賞(学術部門)受賞。〔専門〕触媒化学。

E-mail: tomishige@tohoku.ac.jp

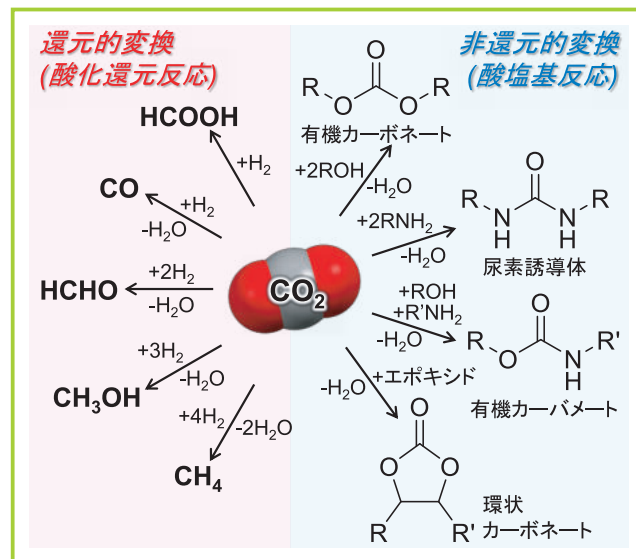


図1 CO₂の還元的・非還元的変換反応

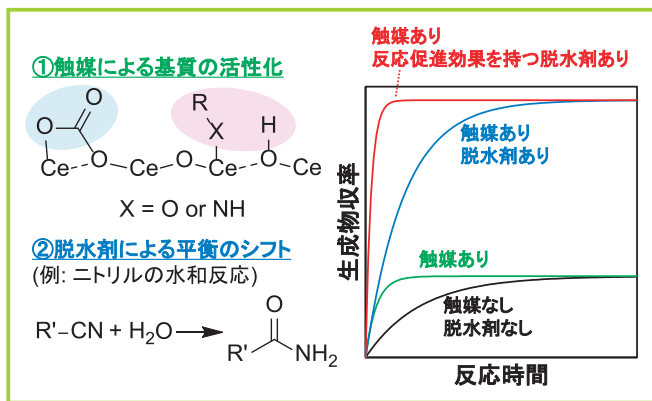


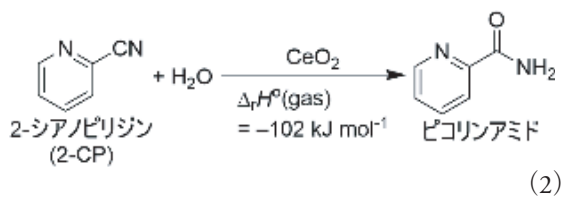
図2 非還元的なCO₂変換反応のポイント

アミン)を触媒によって同時に活性化させること。

②熱力学的要請：化学平衡が原系側に大きく偏っているため、平衡を生成系へとシフトさせること。

①では、Lewis酸性のCO₂を塩基で、Lewis塩基性のアルコールやアミンを酸で、同時に活性化する戦略が有効である(図2左)。ただし、一般的な均一系酸・塩基を組み合わせても、互いを中和するため触媒として機能しない。固体表面に酸点と塩基点を同時に発現させると、両者が固定されているため中和することなく機能できる。そのため、酸・塩基両機能性金属酸化物であるCeO₂やZrO₂が触媒として優れている¹⁻³⁾。

②に関しては、反応系中のCO₂分圧を増大させることに加え、反応に際して副生するH₂Oを、添加剤との水和反応により化学的に除去する方法が効果的である(図2左)。脱水剤にはニトリルやアセタール等が用いられる。特に2-シアノピリジン(2-CP；式2)は、CeO₂触媒と併用することで優れた脱水性能を示す^{2,4)}。



2-CPの水和反応は発熱反応($\Delta_r H^\circ(\text{gas}) = -102 \text{ kJ mol}^{-1}$)である。目的反応にもよるが、非還元的なCO₂変換反応と2-CP水和反応を組み合わせれば、反応系全体を発熱的にして、低温条件が反応の進行上有利になるようにすることができる。加えて、2-CPがCeO₂に化学吸着して形成される強塩基性サイト⁵⁾により、非還元的なCO₂変換反応はCeO₂触媒のみを用いた場合よりもさらに加速される(図2右)。すなわち、2-CPは単純な脱水剤以上の役割を持つ。CeO₂と2-CPを併用する反応系についての技術経済性分析を含めた多角的な検討が行われているだけでなく⁶⁾、三菱ガス化学はCO₂とアルコールからのジアルキルカーボネート合成に関するスケールアップ検証をグリーンイノベーション(GI)基金事業の枠組みにて行っている⁷⁾。なお、基

質が脂肪族アミンの場合には平衡収率が十分に高いため、脱水剤を用いる必要はない(後述)。

高圧CO₂とアルコールからの有機カーボネート合成

高圧CO₂とアルコールから有機カーボネートを合成する反応(式1のX=Y=OH, X'=Y'=Oの場合)は、例外なく化学平衡による制約が厳しい。目的物を高収率で合成するためには、脱水剤による生成系への平衡シフトが必須となる。例えば、393 KにおけるCO₂(5 MPa)とメタノールからのジメチルカーボネート合成では、平衡収率は1%に満たないが、CeO₂触媒と2-CPを併用することで収率94%を達成できる⁴⁾。ただし、2-CPやその水和物であるピコリンアミドはCeO₂と強く相互作用するため、CeO₂表面の反応場を立体的に狭くしてしまう⁸⁾。そのため、基質としてアルキル鎖がC3以上、あるいは嵩高いアルコールの反応に対しては、CeO₂との相互作用が弱い2-フロニトリルが適する⁸⁾。なお、CO₂とフェノールからのジフェニルカーボネート(DPC)合成は平衡制約がとりわけ厳しく、脱水剤を用いても反応はほとんど進行しない。DPCを合成するためには、一度ジアルキルカーボネートを得、フェノールとのトランスエステル化を行うのがよい。

ここで考慮しなければならないのは、脱水剤の使用量と脱水剤由来の副反応である。目的物との分離や脱水剤再生の工程、副反応の可能性等を鑑みると、脱水剤は化学量論量を用いることが望ましい。すなわち、目的物の高収率合成を、化学量論量あるいはそれに近い量で実現できる脱水剤ほど優れている。副反応の併発が避けられない脱水剤、特に基質のアルコールと反応してしまう脱水剤の場合、過剰量の脱水剤を用いる必要があるだけでなく、目的物選択率の低下や脱水剤の再生が困難になるといった弊害が生じる。

高圧CO₂とアミンからの尿素誘導体合成

高圧CO₂と脂肪族アミンからの尿素誘導体の合成(式1のX=Y=NH₂, X'=Y'=NHの場合)では平衡制約は厳しくなく、脱水剤を用いずとも十分に高い収率で目的物を合成できる³⁾。例えば、CO₂(10 MPa)と*n*-ブチルアミンからの1,3-ジブチルウレアの合成では、453 K、触媒・脱水剤無添加の条件で、目的物収率73%に達する⁹⁾。2-CPを脱水剤として用いると、脂肪族アミンと2-CPとが反応してアミジンが生成してしまうため、むしろデメリットが大きい³⁾。また、特筆すべきは、脂肪族アミンは強塩基性のため、反応温度を高くすれば自己触媒的に反応が進行することである。尿素誘導体合成反応に対する触媒材料の活性を評価する際

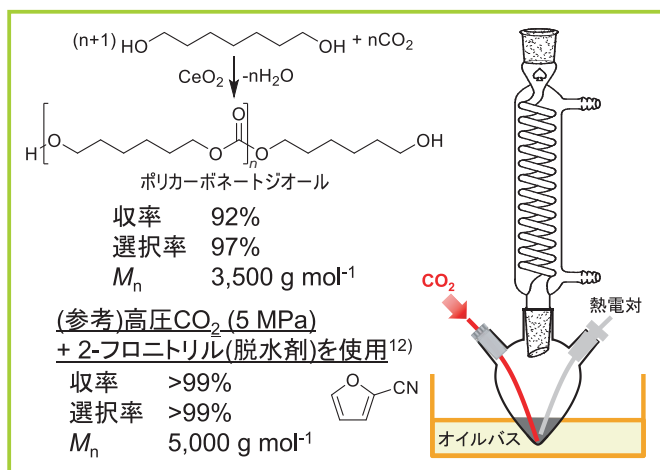


図3 常圧CO₂とジオールからのポリカーボネートジオールの合成

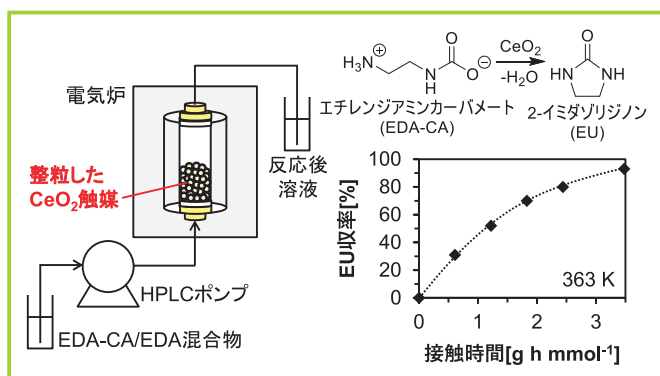


図4 固定床流通式反応装置によるEDA-CAからのEU合成

には、自己触媒反応の寄与を明確に切り分ける必要があることに注意されたい。一方、高圧CO₂とアニリンからの1,3-ジフェニルウレアの合成では、アニリンが弱塩基性であること、平衡制約が脂肪族アミンの場合と比較して厳しいことから、CeO₂触媒による基質の活性化と、2-CPによる平衡シフトが必須となる¹⁰⁾。

非還元的なCO₂変換反応の新展開 ～高圧CO₂の利用から常圧CO₂の利用へ～

前述の反応例は、いずれも高圧CO₂を利用している。高圧CO₂の製造にはエネルギー投入が必要であり、それに伴うCO₂排出を招く。そのため、真の炭素循環技術たり得るためには、常圧CO₂や空気の利用へとシフトしていくことが望ましい。本章では、筆者らが最近開発した常圧CO₂を利用する反応系について紹介する。

1例目は、ジオールとCO₂からのポリカーボネートジオールの合成である(図3)¹¹⁾。本反応系では、CeO₂触媒存在下、加熱したジオールに対して常圧CO₂をバブリングさせて共重合を起こす。流通させるCO₂によってH₂Oを蒸気として一緒に系外に追い出すことにより、脱水剤を用いずとも反応を十分に進行させることができる。実際、このガストリッピング法におけるポリカーボネートジオール合成の収率や選択率

は、高圧CO₂下で2-フロニトリル(脱水剤)を用いる反応系¹²⁾と遜色ない(図3)。ただし、ガストリッピング法を適用するためには、反応温度における基質や生成物の蒸気圧が十分に低いことが求められる。

2例目は、脂肪族アミンにCO₂を化学的に吸収させてアルキルカルバミン酸塩を得、これを基質に用いる反応系である。脂肪族アミンへのCO₂の吸収は常圧で容易に進行すること、CO₂を捕捉した化合物を基質に用いることから、本反応系ではすべての工程において高圧CO₂が不要となる。ただし、捕捉したCO₂が反応系中で脱離してしまうと目的物収率の低下を招く。これを抑制するための鍵は反応溶媒にある。例えば、CO₂吸収エチレンジアミン(EDA-CA)から2-イミダゾリジノン(EU)を合成する反応では、2-プロパノール中では基質の約10%がCO₂を放出してしまうのに対し¹³⁾、エチレンジアミン(EDA)中ではCO₂が見かけ上放出されずに速やかに反応が進行する¹⁴⁾。EDA溶媒中でのEDA-CA変換反応は固定床流通式反応への展開も可能であり、EUを収率94%で合成できる(図4)¹⁵⁾。

常圧CO₂を用いた非還元的変換反応は、化学反応そのものは高圧CO₂下での場合と似ていても、反応系として俯瞰すると、高圧系にはない特徴や課題があることが明らかになってきている。例えば、カルバミン酸塩の変換反応では、捕捉したCO₂を放出させないための新たな工夫(上述)が要求される。これらを見極めて解決策を講じるとともに、技術経済性分析等による評価を並行して検討していくことが今後必要である。

- 1) K. Tomishige, M. Yabushita, Y. Nakagawa, in *Catalysis*, Royal Society of Chemistry, Cambridge **2025**, 36, 45.
- 2) K. Tomishige, M. Tamura, Y. Nakagawa, *Chem. Rec.* **2019**, 19, 1354.
- 3) M. Yabushita, R. Fujii, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *ChemCatChem* **2024**, 16, e202301342.
- 4) M. Honda, M. Tamura, Y. Nakagawa, S. Sonehara, K. Suzuki, K. Fujimoto, K. Tomishige, *ChemSusChem* **2013**, 6, 1341.
- 5) M. Tamura, R. Kishi, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *Nat. Commun.* **2015**, 6, 8580.
- 6) H. Ohno, M. Ikhlayel, M. Tamura, K. Nakao, K. Suzuki, K. Morita, Y. Kato, K. Tomishige, Y. Fukushima, *Green Chem.* **2021**, 23, 457.
- 7) 三菱ガス化学株式会社, MGC Report 2025 統合報告書. https://www.mgc.co.jp/ir/files/MGC_Report-2025J-A4.pdf (2026年1月現在)
- 8) W. Sun, P. Li, M. Yabushita, Y. Nakagawa, Y. Wang, A. Nakayama, K. Tomishige, *ChemSusChem* **2023**, 16, e202300768.
- 9) C. Wu, H. Cheng, R. Liu, Q. Wang, Y. Hao, Y. Yu, F. Zhao, *Green Chem.* **2010**, 12, 1811.
- 10) M. Yabushita, C. Li, H. Ohno, Y. Nakagawa, Y. Fukushima, K. Tomishige, *Catal. Today* **2026**, 461, 115498.
- 11) Y. Gu, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Nakao, K. Suzuki, K. Tomishige, *Green Chem.* **2021**, 23, 5786.
- 12) Y. Gu, K. Matsuda, A. Nakayama, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, 7, 6304.
- 13) J. Peng, M. Tamura, M. Yabushita, R. Fujii, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *ACS Omega* **2021**, 6, 27527.
- 14) J. Peng, M. Yabushita, Y. Li, R. Fujii, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *Appl. Catal. A: Gen.* **2022**, 643, 118747.
- 15) R. Fujii, M. Yabushita, D. Asada, M. Tamura, Y. Nakagawa, A. Takahashi, A. Nakayama, K. Tomishige, *ACS Catal.* **2023**, 13, 1562.