



報道機関各位

東京工業大学広報・社会連携本部長

佐藤 勲

## 二酸化炭素を資源に変える有機分子触媒を発見

—環境にやさしい手法で容易に転換を実現—

### 【要点】

- ギ酸有機アンモニウムを触媒に二酸化炭素からのギ酸シリルの合成に成功
- 有機化合物のみから構成される触媒として初めて高活性・高選択性を両立
- 溶解度の温度変化を利用して反応後の触媒を回収・再利用が可能

### 【概要】

東京工業大学 物質理工学院 応用化学系の本倉健准教授と眞中雄一准教授（国立研究開発法人 産業技術総合研究所とのクロス・アポイントメント制度適用）らは、二酸化炭素（CO<sub>2</sub>）の資源化反応に**ギ酸有機アンモニウム**（用語 1）が高活性を示す触媒となることを見出した。この反応で CO<sub>2</sub> から得られる**ギ酸シリル**（用語 2）は水素キャリアとなるギ酸や合成化学的に有用な**有機カルボニル化合物誘導体**（用語 3）へと容易に変換することができる。

この触媒系の特長は高価な遷移金属を用いない有機化合物のみから構成される触媒により、高い触媒活性と選択性を達成した点である。使用した触媒は、反応中は溶媒に溶けているが、反応終了後、室温付近まで冷却することで析出するため、容易に回収し再利用できる。

研究成果は米国科学誌「*ACS Sustainable Chemistry & Engineering*（エーシーエス・サステナブル・ケミストリー・アンド・エンジニアリング）」オンライン速報版に 2019 年 5 月 30 日に公開された。

## ●研究成果

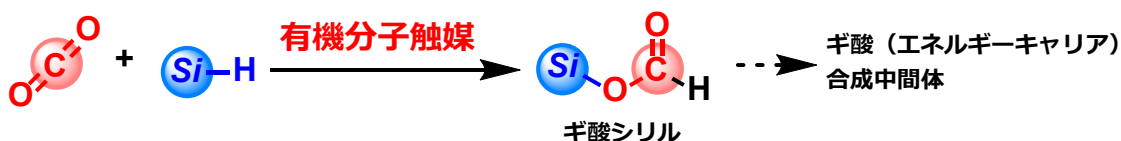


図 1. 有機分子触媒による二酸化炭素とヒドロシランからのギ酸シリル合成

本倉准教授らはギ酸有機アンモニウム塩の一種であるギ酸テトラブチルアンモニウム (用語 4) が、CO<sub>2</sub>とヒドロシラン (用語 5) からギ酸シリルを合成する反応に高活性を示すことを見出した。この触媒を用いると、目的生成物の選択率を 99%に維持しつつ、収率 92%・触媒回転数 (TON、用語 6) =1,800 で反応が進行する。触媒回転数とは、触媒 1 分子が何回目的の反応を進行させたかを示し、触媒活性の指標となる値である。

CO<sub>2</sub> は安定で反応性の低い分子であるため、従来の手法では遷移金属錯体触媒が必要であり、安定・安価に供給可能な有機分子触媒による報告は少数だった。特に、目的生成物であるギ酸シリルの高い選択率を維持しつつ、高い触媒回転数を実現した有機分子触媒はこれまでに無く、TON=760 程度であるが選択率が低い、あるいは、選択率は高いが TON=40 程度に留まっていた (表 1)。すなわち、ギ酸テトラブチルアンモニウムを用いることで初めて、高い選択率と高い TON を同時に実現することができた。

表 1. 本研究で開発した触媒と既報との活性比較

触媒	転化率	選択率	触媒回転数(TON)
(本研究)	92	>99	1,800
報告例[1]	72	62	760
報告例[2]	95	95	40

この触媒系では、1 気圧の CO<sub>2</sub>を用いて、60 °C で反応が進行する。貴重な金属や高価な配位子を使用する必要もない。反応は溶液中で進行するが、反応終了後に室温まで冷却することで触媒であるギ酸テトラブチルアンモニウムが析出するため、濾過によって触媒を分離し、再び使用することが可能である (図 2)。以上により、極めて環境にやさしい温和な条件で CO<sub>2</sub>を継続的に変換できる。

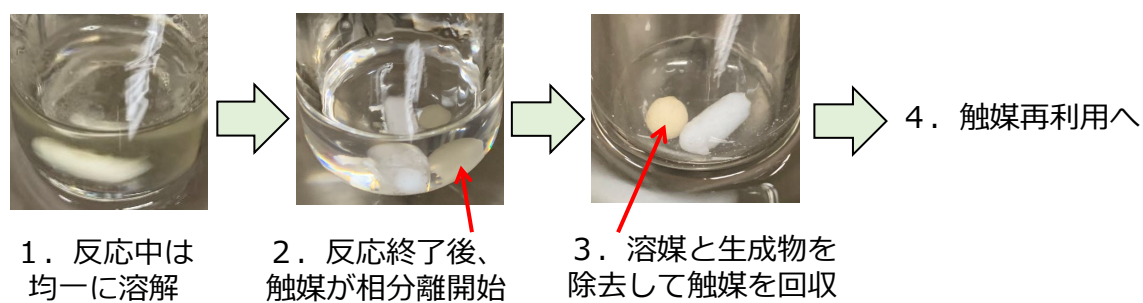


図2. 触媒の分離と再利用のイメージ

ギ酸テトラブチルアンモニウムが高活性を示した要因の一つとして、ギ酸イオンからヒドロシランへの強力な電子供与が示唆される。電子供与によって活性化されたヒドロシランは  $\text{CO}_2$  と反応することが可能となる。さらに、生成したギ酸シリルと触媒であるギ酸テトラブチルアンモニウムは平衡関係に存在していることが明らかになっており、これが触媒の安定性向上に関与しているのではないかと考えられる。

### ●研究の背景

有機分子触媒は特殊な金属や希少な元素を必要としないため、環境にやさしい触媒になると考えられている。一方で、金属触媒と比較して一般的に触媒活性が低いことが多く、安定な  $\text{CO}_2$  の変換反応を進行させる有機分子触媒において、選択性と活性を両立し、耐久性も高い触媒の開発が望まれていた。

### ●展望および意義

本研究ではギ酸有機アンモニウム触媒が  $\text{CO}_2$  とヒドロシランからのギ酸シリルの合成に高活性・高選択性を示すことを初めて報告し、今後の  $\text{CO}_2$  転換のための有機分子触媒の設計指針を大きく変える可能性がある。より安価かつ入手容易な還元剤を用いる  $\text{CO}_2$  変換反応へと適用範囲を広げることで、 $\text{CO}_2$  資源化プロセスの確立へ資することができると考えられる。

本研究成果は、本学物質理工学院所属の教員と、本学と国立研究開発法人 産業技術総合研究所とのクロス・アポイントメント制度（卓越した人材が複数の組織において活躍できるよう、所属機関と他機関のそれぞれで身分を保有し、研究などの業務に従事することを可能にする制度）によって着任した教員との、分野横断型の共同研究によって達成された。

## 【用語説明】

- (1) **ギ酸有機アンモニウム**：ギ酸イオンと有機アンモニウムイオンから構成される有機分子。ギ酸イオンに由来する塩基性・求核性によって触媒として機能し、その性能は有機アンモニウムイオンの構造によって制御される。
- (2) **ギ酸シリル**：ギ酸のプロトンがケイ素に交換された化合物。水を添加するだけで容易にギ酸へと変換できるだけでなく、その反応性の高さから、様々なカルボニル化合物やアルコール等の合成中間体へ転換が可能。
- (3) **有機カルボニル化合物誘導体**：炭素—酸素二重結合 (C=O、カルボニル基) を有する化合物。カルボニル基は分極が大きく反応性が高いため、ここを起点として様々な有機化合物を合成できる。
- (4) **ギ酸テトラブチルアンモニウム**：ギ酸有機アンモニウム的一种で、窒素原子上に4つのブチル基をもつ化合物。
- (5) **ヒドロシラン**：ケイ素—水素結合を有する有機化合物。比較的安定で、取り扱いが容易な還元剤として利用されている。
- (6) **触媒回転数 (TON)**：触媒1分子が目的とする反応によって原料を生成物へと変換した回数。ターンオーバーナンバー (turnover number : TON)。生成物からの副反応がない場合、生成物量を触媒量で割ることで算出される。触媒が完全に失活するまでの値を表すこともあり、触媒の活性・安定性の指標として用いられる。

## 【論文情報】

掲載誌：*ACS Sustainable Chemistry & Engineering*

論文タイトル：Formate-Catalyzed Selective Reduction of Carbon Dioxide to Formate Products using Hydrosilanes

著者：Ken Motokura, Chihiro Nakagawa, Ria Ayu Pramudita and Yuichi Manaka

DOI：10.1021/acssuschemeng.9b02172

## 【参考文献】

[1] M.-A. Courtemanche, M.-A. Légaré, È Rochette, F.-G. Fontaine, *Chem. Commun.* 2015, *51*, 6858-6861

[2] C. C. Chong, R. Kinjo, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015, *54*, 12116-12120.

**【問い合わせ先】**

東京工業大学 物質理工学院 応用化学系 准教授 本倉健

Email: [motokura.k.ab@m.titech.ac.jp](mailto:motokura.k.ab@m.titech.ac.jp)

TEL: 045-924-5569

**【取材申し込み先】**

東京工業大学 広報・社会連携本部 広報・地域連携部門

Email: [media@jim.titech.ac.jp](mailto:media@jim.titech.ac.jp)

TEL: 03-5734-2975 FAX: 03-5734-3661