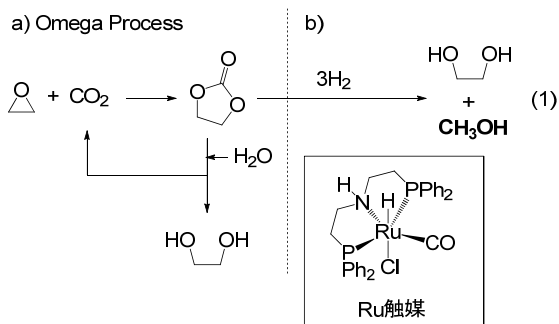


カーボネートを経由する二酸化炭素からのメタノール合成

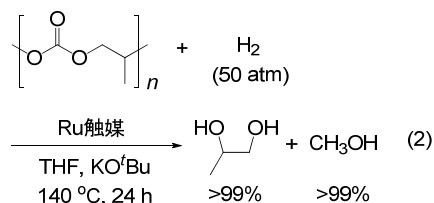
二酸化炭素からのメタノール合成が注目されている。二酸化炭素と水素からメタノールを直接合成する現行のプロセスは、過酷な反応条件(250 度、50 気圧)が必要である。二酸化炭素から得られるジメチルカーボネートを経由して、メタノールを得ることもできる。しかし、ジメチルカーボネートはメタノールよりも高価であるため、このプロセスは経済的に成り立たない。

Shanghai Institute of Organic Chemistry の Ding 教授らのグループは、(i) エチレンカーボネートおよび (ii) ポリカーボネートのメタノール前駆体としての利用を試みた。エチレンオキシドと二酸化炭素からエチレンカーボネートを合成し、続いて加水分解することでエチレングリコール(+二酸化炭素)を得る”Omega Process”が既に存在する(式 1a)。Ding 教授らはエチレンカーボネートを加水分解するのではなく、水素化することによって、エチレングリコールに加えてメタノールを同時に得ることに成功した(式 1b) [1]。研究成果は、学術雑誌「Angewandte Chemie International Edition」電子版に 11 月 14 日に掲載された。



エチレンカーボネートの水素化反応は 50-60 気圧の水素雰囲気下にて、140 度で進行する。触媒には PNP 配位子を有するルテニウムヒドリド錯体が有効であると報告されている。触媒に対して 1 当量の KOtBu の添加が必要である。エチレンカーボネートに対して 1,000 分の 1 当量の Ru 触媒を用いると、30 分で反応が完了し、エチレングリコールとメタノールがいずれも収率>99%で得られた。さらに触媒量を減少させて、100,000 分の 1 当量とすると、72 時間でのエチレンカーボネートおよびメタノールの収率はそれぞれ 87%, 84%であった。このときの触媒回転数 (TON) は 87,000 に達した。

この Ru 触媒は、エチレンカーボネートだけでなく、二酸化炭素を原料にして合成されるポリカーボネートの水素化反応にも高い活性を示した。ポリプロピレンカーボネートの水素化反応では、1,2-プロパンジオールとメタノールがいずれも収率>99%で得られた(式 2)。実際に利用されているポリカーボネートを Ru 触媒によって水素化分解できれば、廃棄されたポリカーボネートからメタノールを取り出す技術が確立できる。



[1] Z. Han, L. Rong, J. Wu, L. Zhang, Z. Wang, K. Ding, *Angew. Chem. Int. Ed.* in press (DOI: 10.1002/anie.201207781).

文責 東京工業大学 本倉 健
(motokura@chemenv.titech.ac.jp)