

臭化ニッケル-DBU 触媒と 2-シアノピリジンアシストによるジオールと二酸化炭素からの環状カーボネートの合成

(大阪技術研¹・近畿大理工²) ○三原 正稔¹・荒井 鼓²・兵藤 憲吾²・中尾 秀一¹・中井 猛夫¹・伊藤 貴敏¹

Synthesis of Cyclic Carbonates from Diols and CO₂ Catalyzed by Nickel Bromide-DBU and Assisted by 2-Cyanopyridine (¹*Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology*, ²*Faculty of Science and Engineering, Kindai University*) ○Masatoshi Mihara,¹ Tsuzumi Arai,² Kengo Hyodo,² Shuichi Nakao,¹ Takeo Nakai,¹ Takatoshi Ito¹

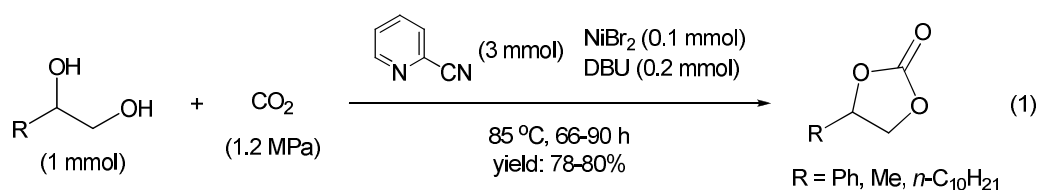
Direct carboxylation of diols with CO₂ is regarded as one of the most useful methods for transformation of CO₂ because of the only by-production of water. We have already reported that styrene carbonate could be prepared from styrene glycol and CO₂ by using NiBr₂, DBU and 2-cyanopyridine under relatively mild conditions.¹ Herein, the present method was applied to other diols.

The use of nickel bromide (0.1 eq) and DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]-undec-7-ene; 0.2 eq) in the presence of 2-cyanopyridine (3 eq) under pressurized CO₂ (1.2 MPa) at 85 °C for 66-90 h gave propylene carbonate and dodecylene carbonate in good yields (eq 1). Although the present method requires a long reaction time, it proceeds under milder conditions compared with a previous one.²

Keywords : Carbon Dioxide; Carbonates; Diols

二酸化炭素によるジオール類の直接カルボキシル化は、水だけを副生することから、最も有用な二酸化炭素変換法の一つとしてみなされる。既に我々は、臭化ニッケルと DBU と 2-シアノピリジンを用いることにより、スチレングリコールと二酸化炭素からスチレンカーボネートが比較的温和な条件下で合成できることを報告している¹。ここでは、本法を他のジオールへ適用した。

2-シアノピリジン (3 eq) 存在下、臭化ニッケル (0.1 eq) と DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]-undec-7-ene; 0.2 eq) を用いて、二酸化炭素加圧下 (1.2 MPa)、85 °C で 66-90 時間反応させたところ、プロピレンカーボネートやドデシレンカーボネートが良好な収率で得られた (式 1)。本法は、長時間を要するものの、従来に比べて²、より温和な条件で進行する。



1) M. Mihara, K. Satake, H. Hyodo, S. Nakao, T. Nakai, T. Ito, *The 102th Annual Meeting of the Chemical Society of Japan*, **2022**, P2-1am-09. 2) M. Honda, M. Tamura, K. Nakao, K. Suzuki, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *ACS Catal.*, **2014**, 4, 1893.