

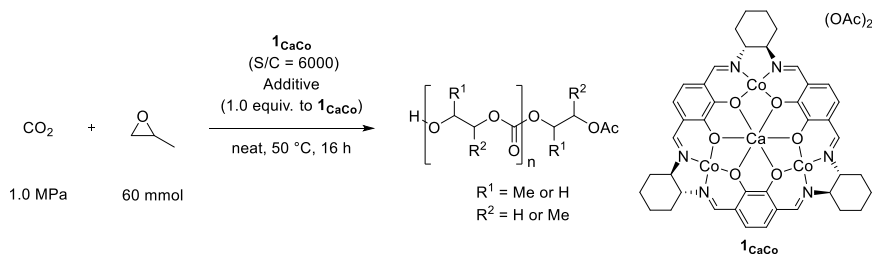
CaCo₃ 錯体触媒によるエポキシドと CO₂ の交互共重合反応におけるアンモニウム塩の添加効果

(阪大院基礎工¹・アーヘン工科大²) ○松代 咲希¹・長江 春樹¹・奥田 純²・真島 和志¹
 Additive effects of ammonium salts for the alternating copolymerization of epoxides and CO₂
 catalyzed by CaCo₃ complexes (¹*Graduate School of Engineering Science, Osaka Univ.*,
²*RWTH Aachen Univ.*) ○Saki Matsushiro,¹ Haruki Nagae,¹ Jun Okuda,² Kazushi Mashima¹

Alternating copolymerization of epoxides and CO₂ has been developed as one of the sustainable methods because of biodegradable property of the resulting polycarbonates. It is a recent trend that hetero-multinuclear complexes served as superior catalysts for the alternating copolymerization of cyclohexene oxide and CO₂; in fact, hetero-dinuclear complexes containing zinc and magnesium atoms showed higher catalytic activity for this copolymerization than the corresponding homo-dinuclear complexes.^{1a} Few studies have been reported on the alternating copolymerization of propylene oxide, less reactive comonomer, and CO₂ by using hetero-multinuclear complexes as catalysts.^{1b} As our continuous interest of a series of hetero-tetranuclear LnM₃ complexes including one rare earth metal and three zinc atoms or three cobalt atoms as catalysts,² we herein report that new CaCo₃ complexes including calcium and cobalt atoms exhibited excellent catalytic activity toward the alternating copolymerization of propylene oxide and CO₂ upon adding ammonium salts as activators.

Keywords: CaCo₃ complexes; Propylene oxide; CO₂; Ammonium salt

エポキシドと二酸化炭素の交互共重合反応は、生分解性ポリマーであるポリカーボネートを合成する方法として活発な研究開発が行われている。近年、マグネシウムと亜鉛からなる異種二核錯体がシクロヘキセンオキシドと二酸化炭素の交互共重合の高活性触媒となることが報告され、異種多核金属錯体触媒が注目されている^{1a}。しかしながら、これらの異種多核金属錯体は、プロピレンオキシドをモノマーに用いた交互共重合に対して活性が低いことが知られており、より優れた触媒系の開発が求められている^{1b}。われわれは、希土類金属と亜鉛やコバルトからなる異種四核錯体がシクロヘキセンオキシドと二酸化炭素の交互共重合に高い触媒活性を示すことを報告している²。今回、カルシウムとコバルトを有する CaCo₃ 錯体がプロピレンオキシドと二酸化炭素の交互共重合に対し、触媒活性を示すことを見出した。さらにアンモニウム塩を添加することで、活性が著しく向上することを明らかにしたので報告する。



1) (a) Garden, J. A.; Saini, P. K.; Williams, C. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15078. (b) Deacy, A. C.; Moreby, E.; Phanopoulos, A.; Williams, C. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 19150.

2) (a) Nagae, H.; Aoki, R.; Akutagawa, S.; Kleemann, J.; Tagawa, R.; Schindler, T.; Choi, G.; Spaniol, T. P.; Tsurugi, H.; Okuda, J.; Mashima, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 2492. (b) Asaba, H.; Iwasaki, T.; Hatazawa, J.; Deng, H.; Nagae, H.; Mashima, K.; Nozaki, K. *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 7928.