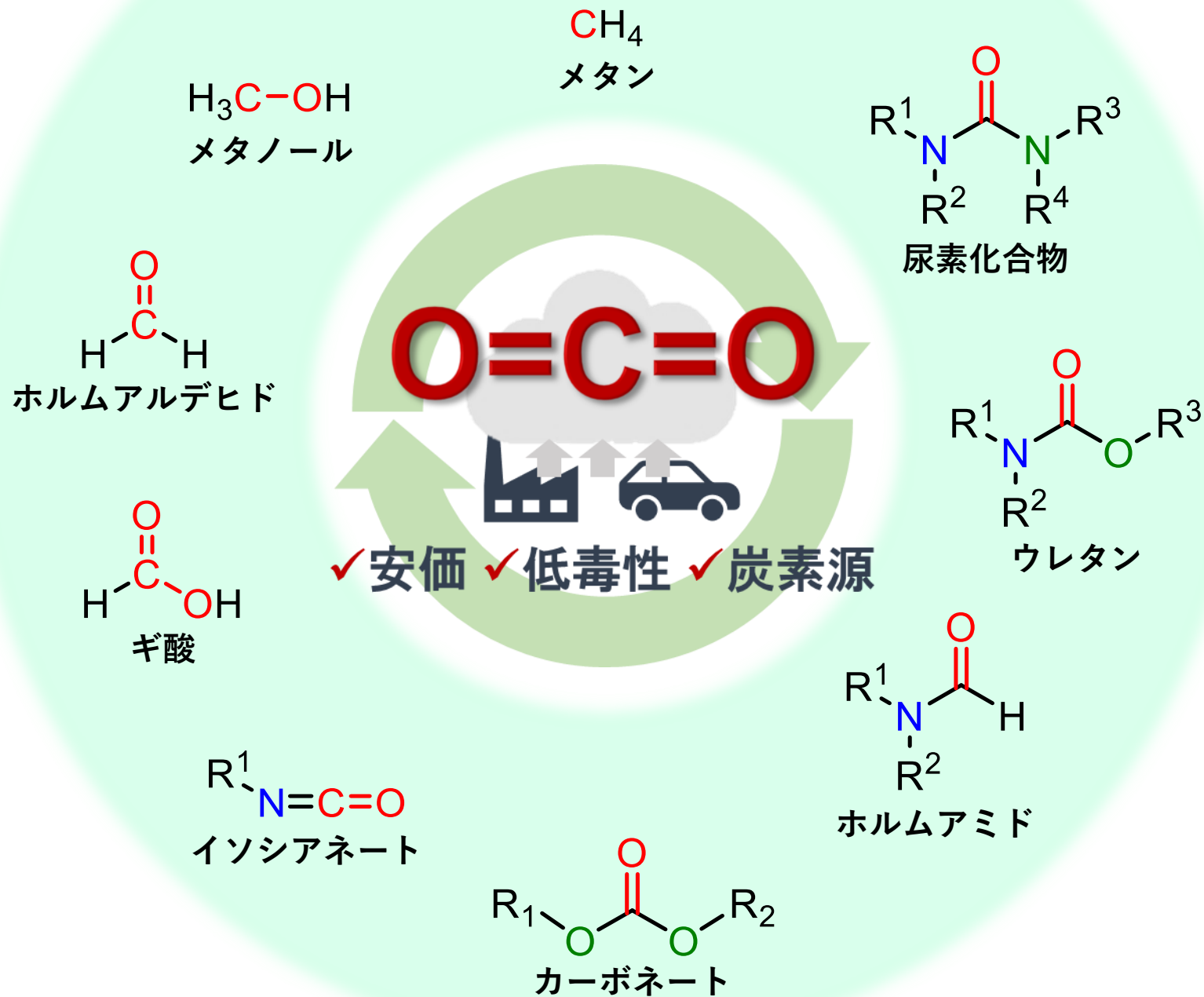
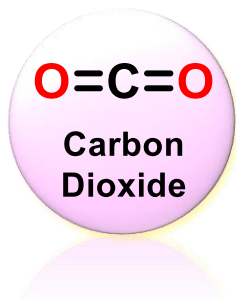
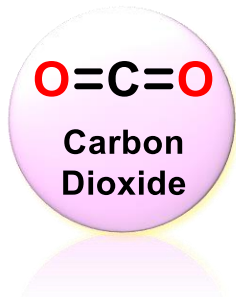


常圧二酸化炭素を炭素資源とする 尿素化合物合成

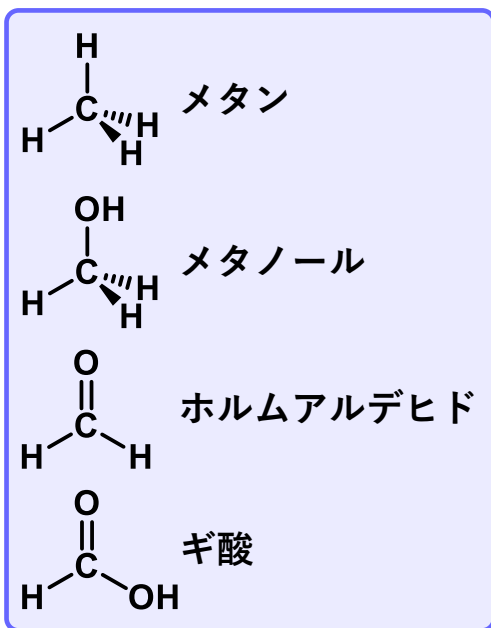
大阪公立大学 大学院理学研究科 化学専攻
教授 森内 敏之

2024年7月18日



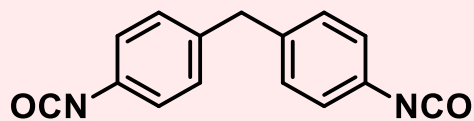


エネルギー投入量

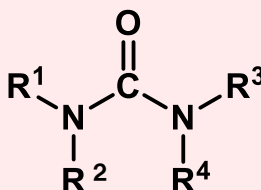


還元反応

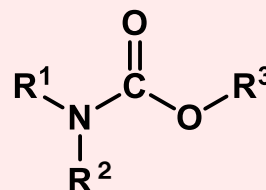
大規模なCO₂利用が可能であり、大きなCO₂削減が期待される。しかし、大量の水素の調達が必要である。



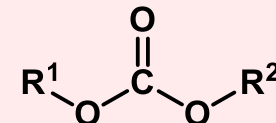
イソシアネート



尿素化合物



ウレタン



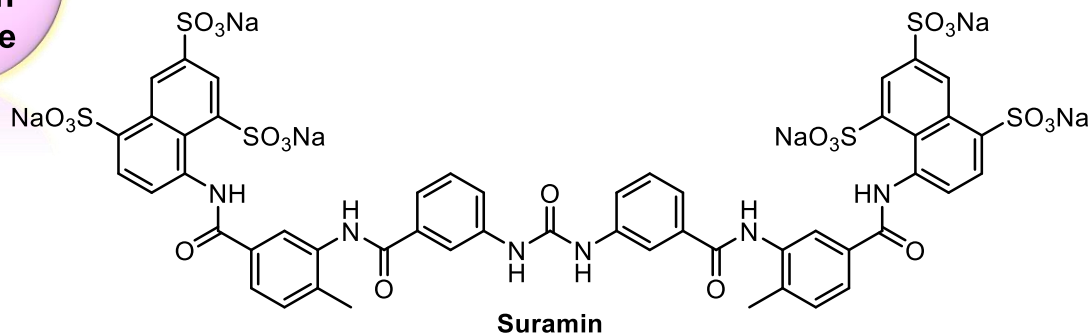
カーボネート

非還元反応

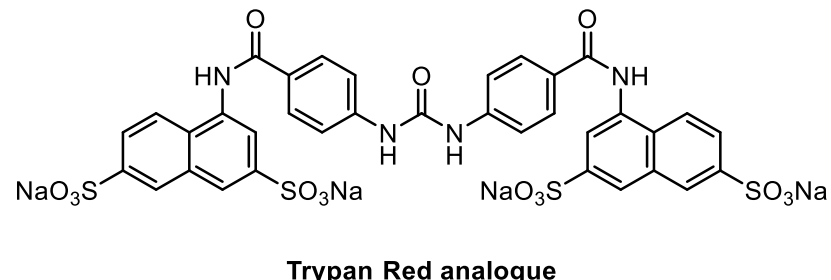
多量のエネルギーの投入を必要とせず、CO₂削減に有利と考えられている。また、最終製品に直接利用される化学品であり、商品競争力の向上が期待される。

$O=C=O$
Carbon
Dioxide

尿素化合物は、除草剤、農薬、薬剤、樹脂の原料として利用されている。



(アフリカ睡眠病や糸状虫症の治療に用いられる薬剤。
世界保健機関の必須医薬品リストに掲載されている。)



(トリパノソーマ症(睡眠病)の抗トリパノソーマ薬)

尿素化合物は、ウレタンやイソシアネートの原料として利用が可能である。

旭化成(株)

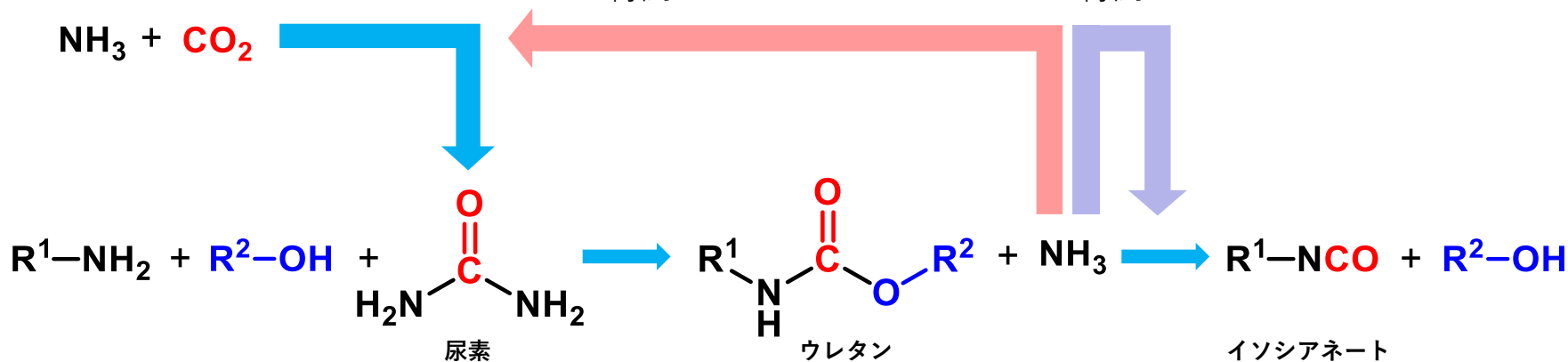
アンモニアを再利用

特開2022-078234

三井化学(株)

アンモニアを燃焼

特開2016-117674



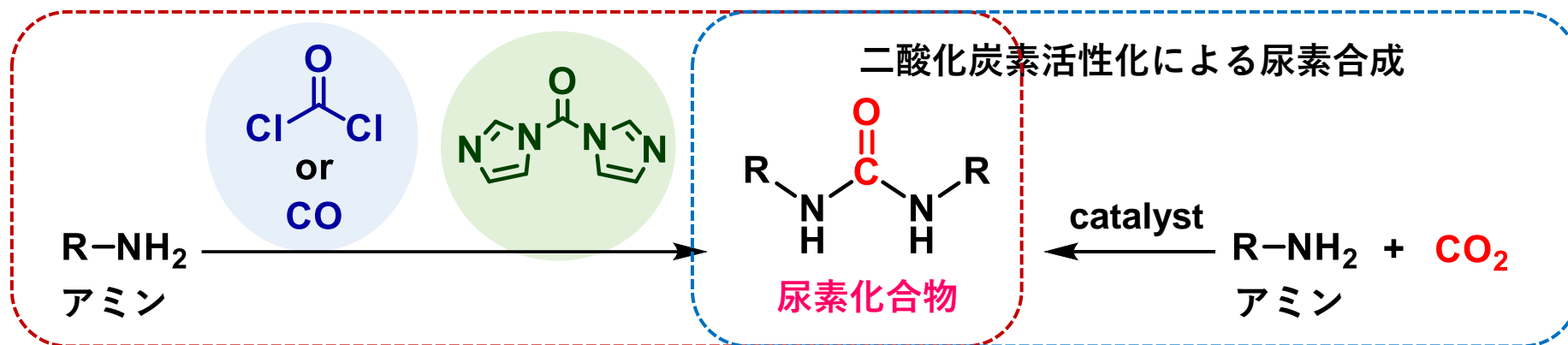
多段階の反応で、製造工程が煩雑である。



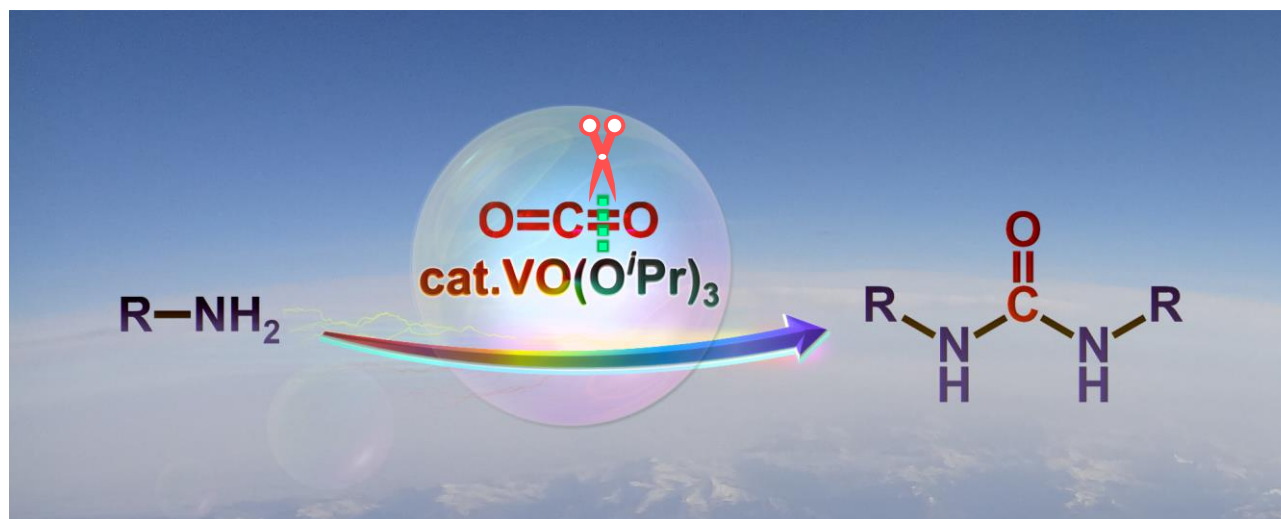
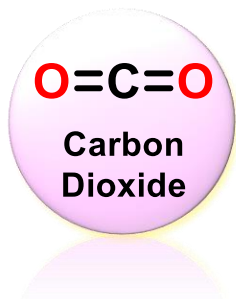
Carbon
Dioxide

毒性のある試薬 高価な試薬

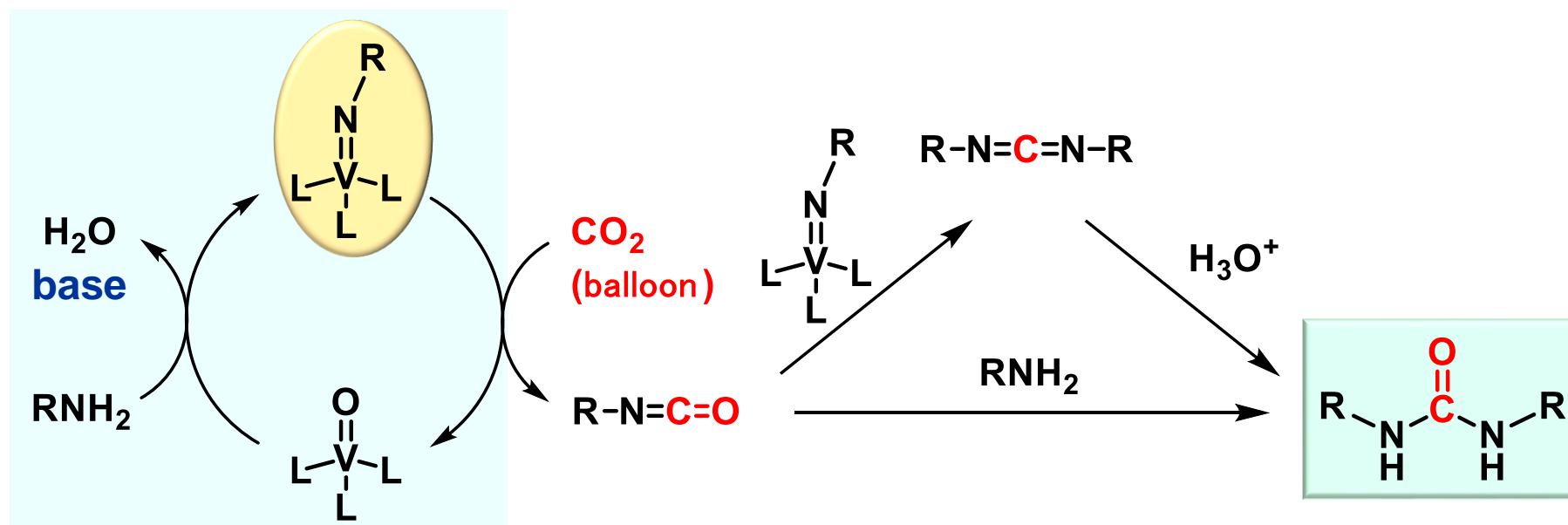
- ・高温・高圧な厳しい反応条件
- ・量論量以上の添加剤



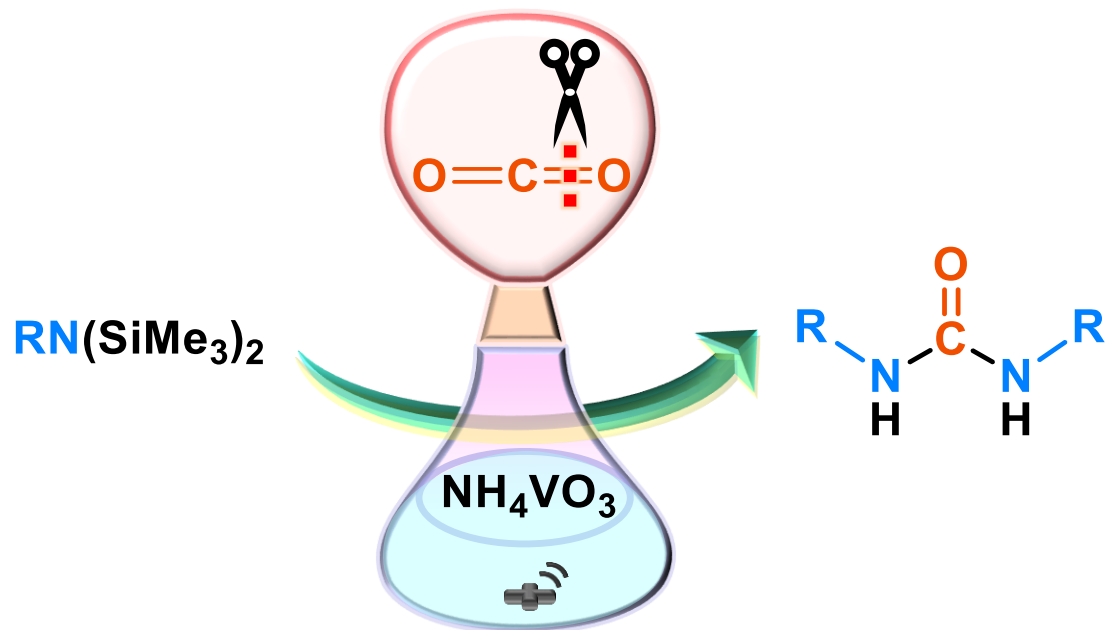
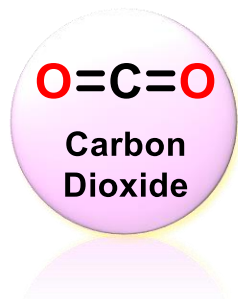
医薬品、化粧品、肥料、殺虫剤、樹脂の原料



RSC Adv. 2021, 11, 27121.



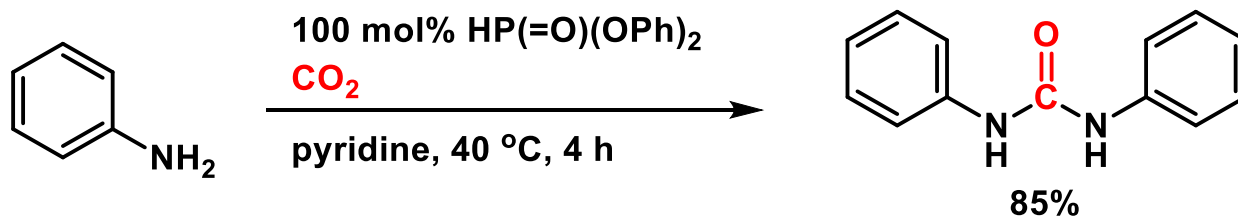
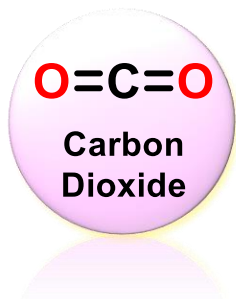
Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 83.



- ✓ 市販で取り扱い容易な NH_4VO_3 触媒による常圧二酸化炭素を炭素源とする触媒的尿素誘導体合成に成功
- ✓ 塩基や脱水剤などの添加物が不必要
- ✓ 様々なジシルルアミンの触媒的変換が可能
- ✓ キラリティーを損なうことなくキラル尿素誘導体の合成が可能
- ✓ グラムスケールの触媒反応が可能

ACS Omega 2022, 7, 10476.

Organometallics, in press. (**Selected as a supplementary cover**)

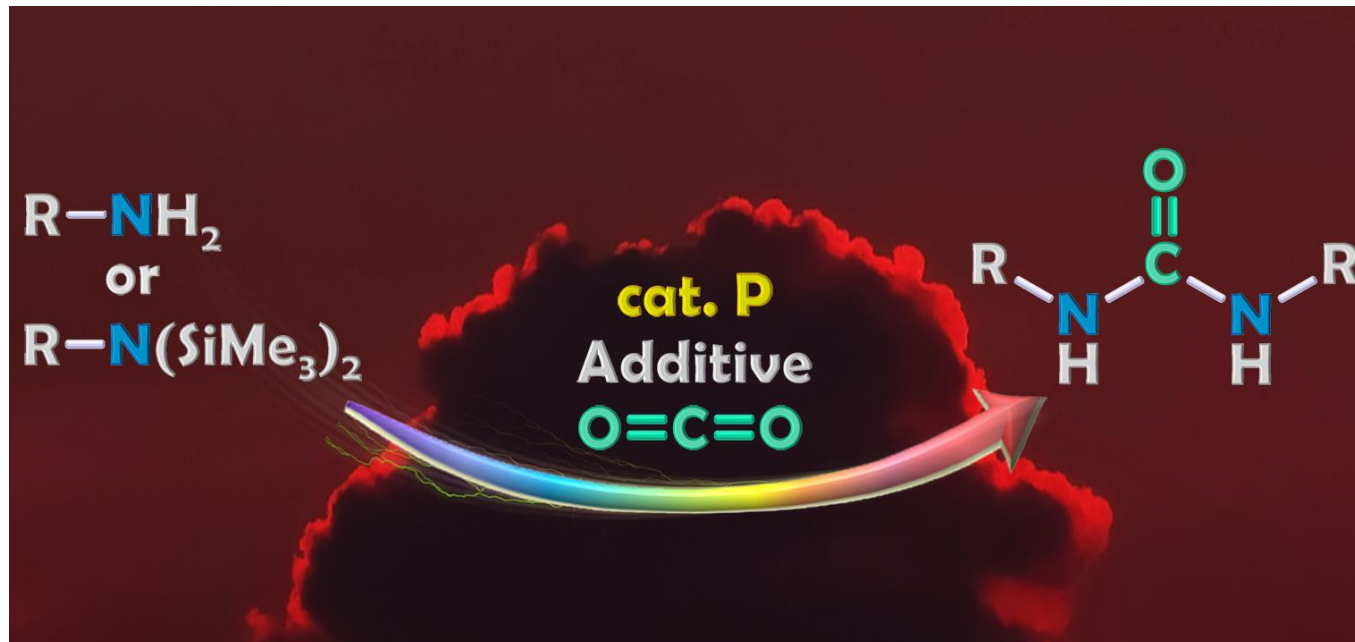
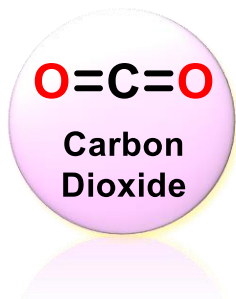


N. Yamazaki *et al.*, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 15, 1191.

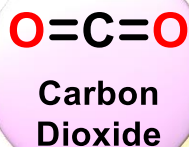


N. Yamazaki *et al.*, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 15, 1191.

有機分子触媒を用いた常圧二酸化炭素からの触媒的な尿素化合物の合成は達成されていない。

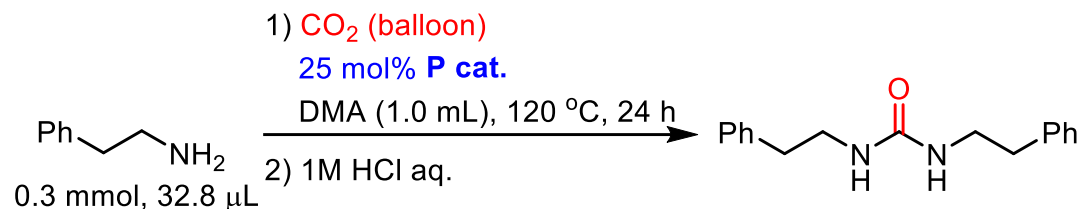


- ✓ 市販で取り扱い容易なリン有機触媒による常圧二酸化炭素を炭素源とする触媒的尿素化合物合成に成功
- ✓ 様々なアミンやジシルルアミンの触媒的変換が可能
- ✓ キラリティーを損なうことなくキラル尿素誘導体の合成が可能
- ✓ グラムスケールの触媒反応が可能



リンのオキシ酸のエステルおよびホスフィンオキシドからなる群から選ばれる少なくとも1種のリン有機触媒の存在下で、アミン化合物と二酸化炭素とを反応させる、尿素化合物の製造方法

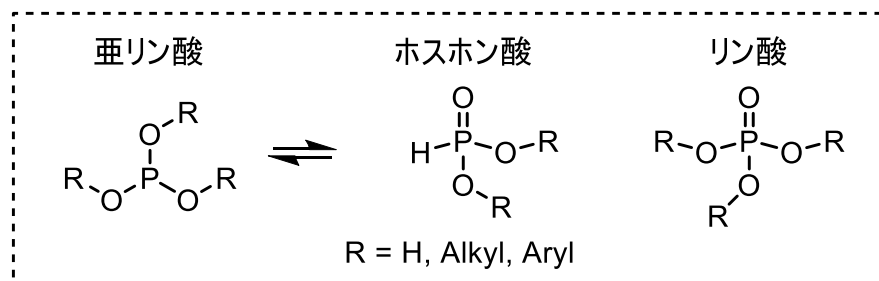
1. リン有機触媒の効果



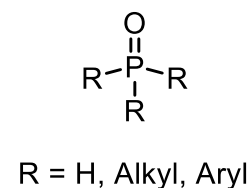
P cat.	NMR Yield (%)
HP(=O)Ph ₂	8
HP(=O)(<i>On</i> -Bu) ₂	32
HP(=O)(OCH ₂ CF ₃) ₂	36
HP(=O)(OPh)₂	58
P(OPh) ₃	45

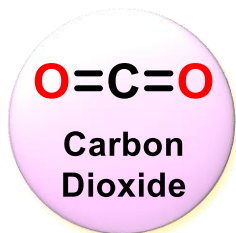
Yield was determined by ¹H NMR analysis using 1,3,5-trimethoxybenzene.

リンのオキシ酸のエステル



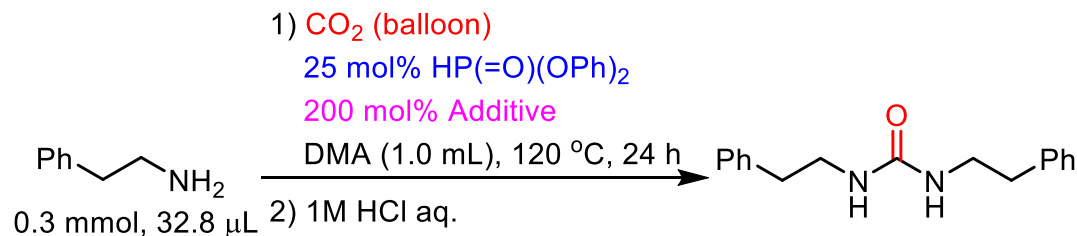
ホスフィンオキシド





リンのオキソ酸のエステルおよびホスフィンオキシドからなる群から選ばれる少なくとも1種のリン有機触媒と添加剤の存在下で、アミン化合物と二酸化炭素とを反応させる、尿素化合物の製造方法

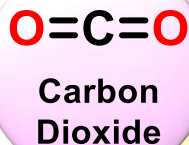
2. 添加剤の効果



Additive	NMR Yield (%)
No Additive	58
PhOH	51
Ph-CH ₂ -CH ₂ -OH	33
HSi(OEt) ₃	40
HSiPh ₃	62
Me ₃ Si-N=C(OSiMe ₃)Me	50
K ₂ CO ₃	71

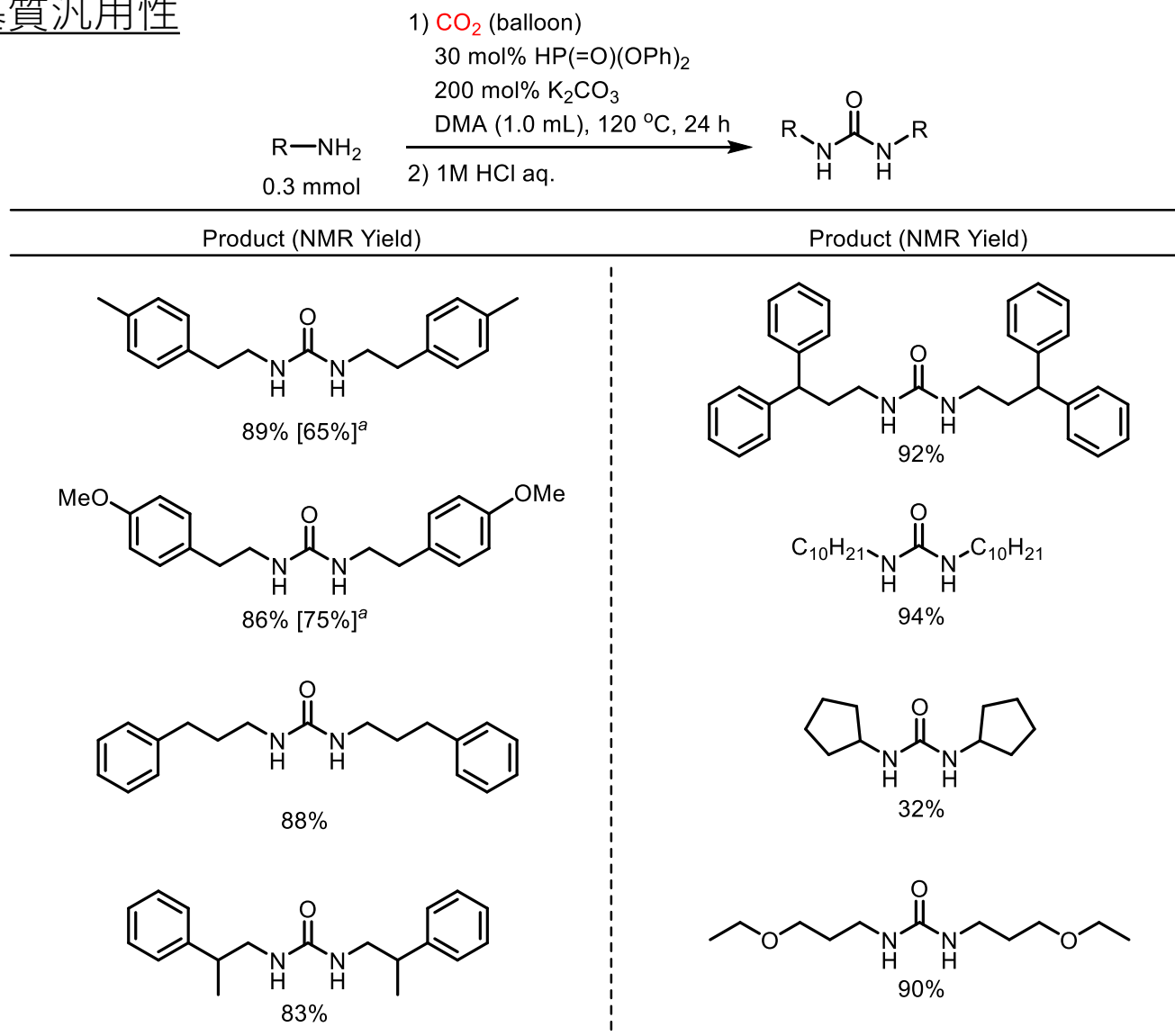
Yield was determined by ¹H NMR analysis using 1,3,5-trimethoxybenzene.

^a 200 mol% K₂CO₃ was used.

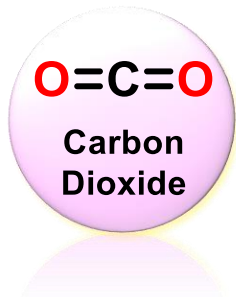


リンのオキソ酸のエステルおよびホスフィンオキシドからなる群から選ばれる少なくとも1種のリン有機触媒と添加剤の存在下で、アミン化合物と二酸化炭素とを反応させる、尿素化合物の製造方法

3. 基質汎用性

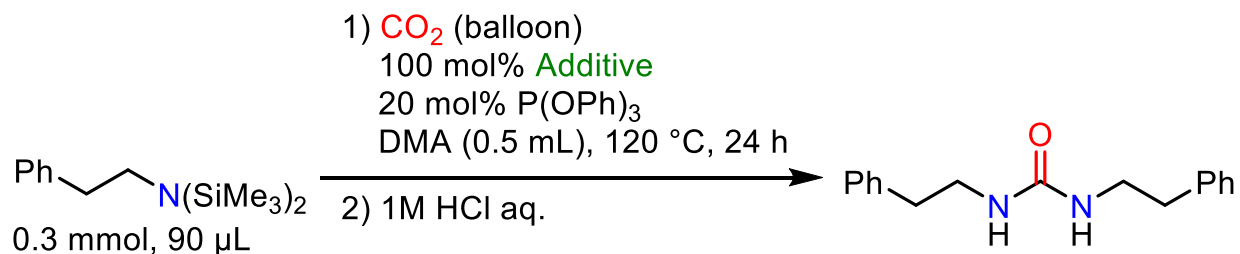


^a Isolated Yield



P(OPh)₃リン有機触媒と添加剤の存在下で、ジシリルアミン化合物と二酸化炭素とを反応させる、尿素化合物の製造方法

4. ジシリルアミン化合物での添加剤検討



Additive	NMR Yield (%)
no	60
K ₂ CO ₃	30
DBU	50
pyridine	42
phenol	91
4-nitrophenol	88
4-trifluoromethylphenol	91
4-methoxyphenol	93

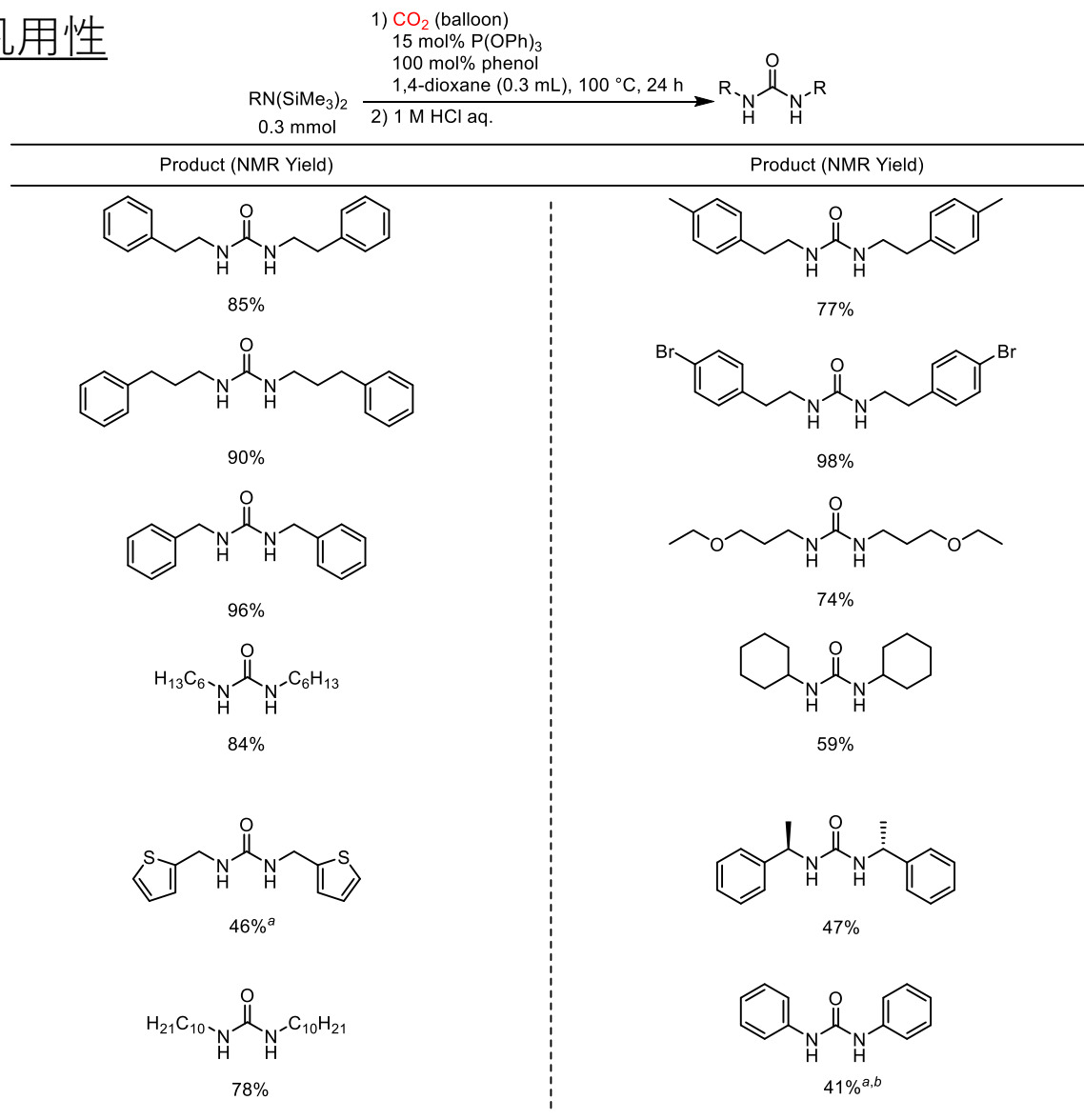
Yield was determined by ¹H NMR analysis using 1,3,5-trimethoxybenzene.



Carbon
Dioxide

P(OPh)₃リン有機触媒と添加剤の存在下で、ジシリルアミン化合物と二酸化炭素とを反応させる、尿素化合物の製造方法

5. 基質汎用性



Yield was determined by ¹H NMR analysis using 1,3,5-trimethoxybenzene.

^a Isolated Yield.

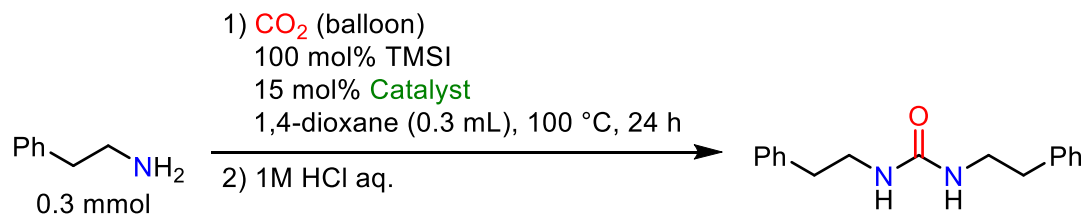
^b Disilylaniline (0.3 mmol) and aniline (0.3 mmol) were used as substrates and DBU was added as an additive instead of phenol.



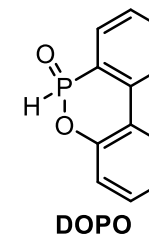
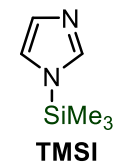
Carbon
Dioxide

リンのオキソ酸のエステルおよびホスフィンオキシドからなる群から選ばれる少なくとも1種のリン有機触媒とシリル化剤の存在下で、アミン化合物と二酸化炭素とを反応させる、尿素化合物の製造方法

6. リン有機触媒の検討 (TMSI共存)



Catalyst	NMR Yield (%)
HP(=O)(O- ^t Bu) ₂	28
HP(=O)(OEt) ₂	36
HP(=O)(OCH ₂ CF ₃) ₂	45
P(OPh) ₃	85
DOPO	54
PhP(=O)(OPh) ₂	26
P(O ⁱ Pr) ₃	17
P(=O)(OPh) ₃	18
HOP(=O)(OPh) ₂	N.D.
HP(=O)Ph ₂	trace
Ph ₃ P(=O)	N.D.
none	N.D.



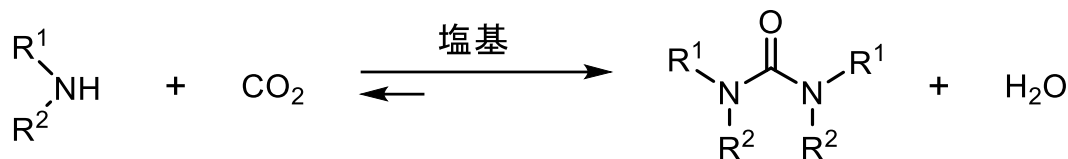
Yield was determined by ¹H NMR analysis using 1,3,5-trimethoxybenzene.

O=C=O

Carbon
Dioxide

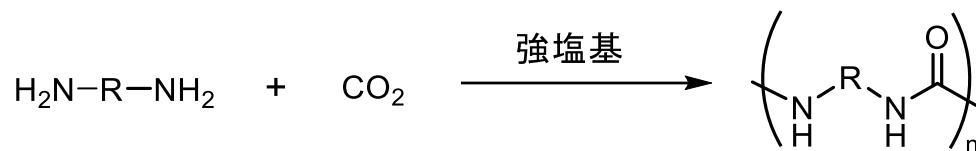
競合技術1 (特開2012-111711)

二酸化炭素の分圧が、常圧以上20MPa以下、温度が40°C以上300°C以下の条件下、pHを調整する上で、塩基として、アルカリ金属又はアルカリ土類金属からなる水酸化物、又は炭酸塩を溶解又は分散させて調製した水を用いる尿素化合物の製造方法



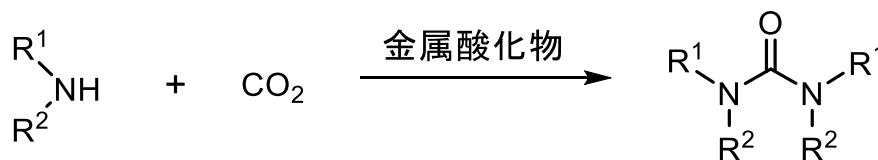
競合技術2 (特開2014-65883)

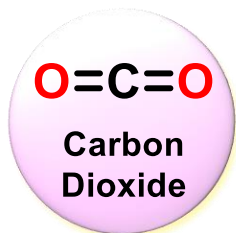
溶媒中で求核性が低くかつ強塩基性化合物を重合触媒として用いる、二酸化炭素圧力0.1~5MPa、反応温度30~80°Cのポリ尿素の製造方法。



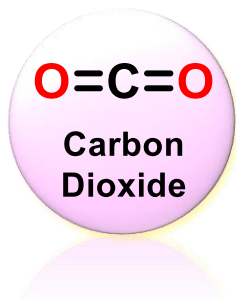
競合技術3 (特開2021-113157)

金属酸化物触媒存在下、アルキルアミン化合物と二酸化炭素とを混合し、加熱処理することを特徴とする、アルキル尿素化合物の製造方法





	本技術	競合技術1	競合技術2	競合技術3
構成(触媒)	リン有機触媒(リンのオキソ酸のエステル、ホスフィンオキsid)	塩基触媒: アルカリ金属又はアルカリ土類金属からなる水酸化物、又は炭酸塩を溶解又は分散させて調製した水	重合触媒: DBU, D BN、ヒドラジン、エタノールアミン及びジイソプロピルエチルアミンのいずれか1種以上	金属酸化物触媒
得られる特性	常圧下で尿素化合物を製造可能 →大規模設備不要	・CO ₂ 分圧: 常圧~20MPa ・反応温度: 40~300℃以下。 ・水媒体使用のため、低環境負荷型のプロセスの構築が可能。	・CO ₂ 圧力: 0.1~5MPa、 ・反応温度: 30~80℃のポリ尿素の製造方法。	・従来法対比低圧反応(0.3~2MPa)。 ・反応温度130~250℃
適用分野	・1級・2級アミン、ジシリルアミンに適用可能 ・キラル尿素化合物の合成も可能	1級及び2級アミンに適用可能	多価アミン化合物: 脂肪族・芳香族・脂環族ジアミンに適用可能。その他: ジエチレントリアミン、ポリエチレンイミン、メラミン	1級及び2級アミンに適用可能
その他(生成物)	対称尿素化合物	対称尿素化合物	ポリ尿素	対称アルキル尿素化合物



従来技術とその問題点

高圧条件が必要

金属触媒が必要

基質適用範囲が狭い

等の問題があり、広く利用されるまでには
至っていない。



Carbon
Dioxide

新技術の特徴・従来技術との比較

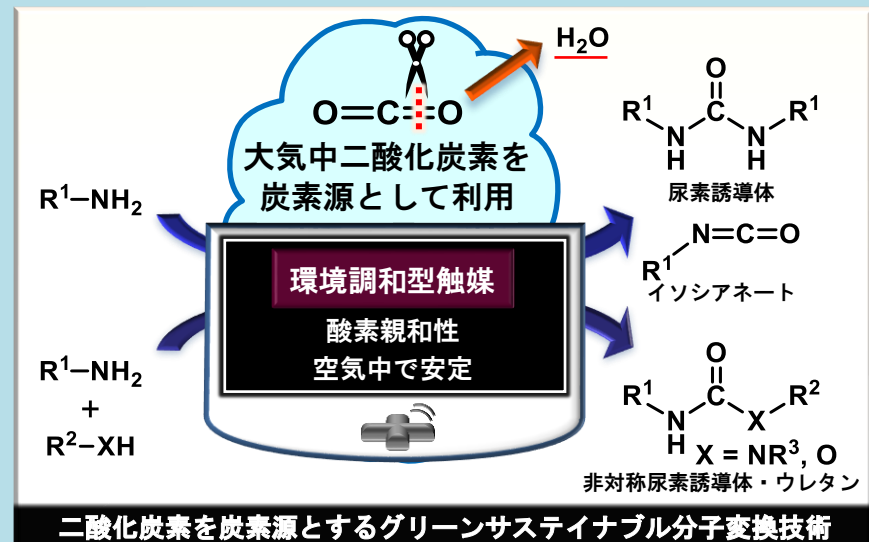
- 常圧下での二酸化炭素の触媒的活性化が可能である。
- リン有機触媒による尿素化合物の触媒的合成が可能である。
- 基質適応範囲が広い。
- 本技術の適用により、常圧下での尿素化合物の製造が可能であり、大規模設備が不要である。



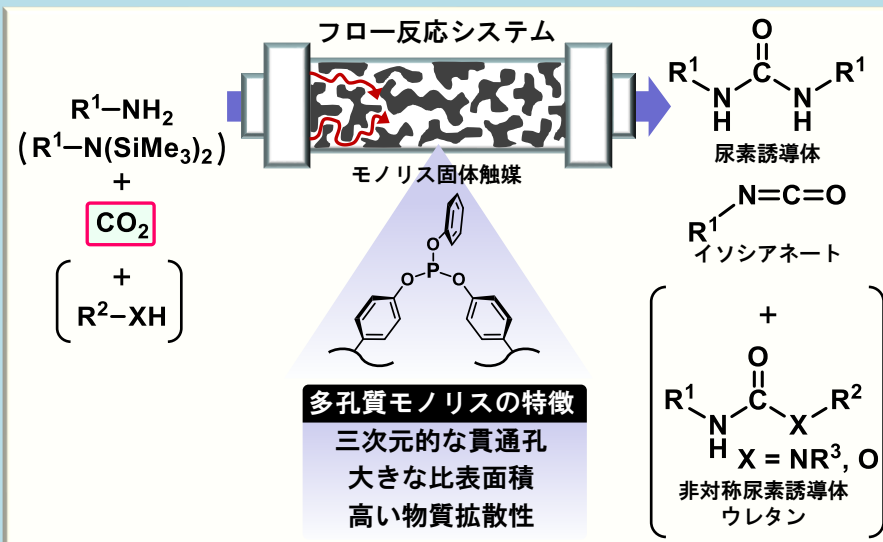
Carbon
Dioxide

・本技術の実用化のために、リン有機触媒を担持した固体触媒（多孔質モノリスなど）を用いたフロー反応システムを開発することにより、低濃度二酸化炭素を炭素源とするリン触媒の回収・リサイクルが可能なグリーンサステイナブル分子変換技術の確立に取り組む。特に、非対称尿素化合物合成の触媒システムの確立を行う。本技術を発展させることにより、イソシアネートやウレタン合成に展開する。

技術課題



新たな試験や試作の実施計画等





Carbon
Dioxide

企業への期待

- 低濃度二酸化炭素の利用については、本技術により克服できると考えている。
- リン化合物の回収技術を持つ、企業との共同研究を希望。
- 廃シリカの再利用技術を持つ、企業との共同研究を希望。
- 医薬品、化粧品、肥料、樹脂などの原料として尿素化合物を利用されている企業との共同研究を希望。
- 二酸化炭素の有効利用の展開を考えている企業には、本技術の導入が有効と思われる。

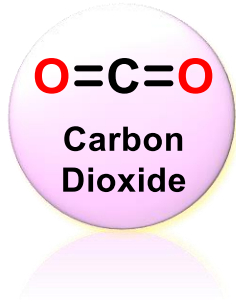
- 本技術の導入にあたり必要な追加実験を行うことで科学的な裏付けを行うことが可能。
- 本格導入にあたっての技術指導等



Carbon
Dioxide

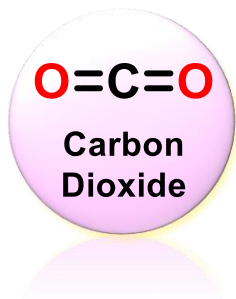
企業への貢献、PRポイント

- リン有機触媒による常圧の二酸化炭素の活性化が可能のため、グリーンサステイナブルな炭素循環プロセスを構築することでより企業に貢献できると考えている
- 本技術を固体触媒に展開することにより、再利用が可能なグリーンサステイナブル分子変換技術も確立が期待される。
- 工場排水や下水から回収したリン化合物や廃シリカの有用性を明らかにすることにより、リン化合物やケイ素化合物の再資源化利用技術としての可能性が期待される。



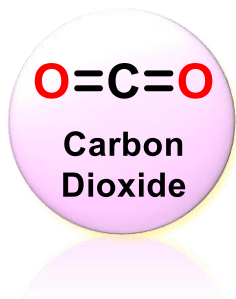
本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 尿素化合物の製造方法
- 出願番号 : 特願2023-103549
- 出願人 : 公立大学法人大阪
- 発明者 : 森内敏之



産学連携の経歴

- 2002年-2003年 M社と共同研究実施
- 2005年-2007年 I社と共同研究実施
- 2006年-2007年 D社と共同研究実施
- 2009年-2010年 T社と共同研究実施
- 2010年-2011年 S社と共同研究実施
- 2019年-2020年 I社と共同研究実施
- 2022年-2024年 N社と共同研究実施



お問い合わせ先

大阪公立大学

URAセンター 三村 忠昭

TEL 06-6605-3550

e-mail gr-knky-uracenter@omu.ac.jp