

平成21年6月8日現在

研究種目：基盤研究（C）
研究期間：2007～2008
課題番号：19550150
研究課題名（和文） 炭素資源循環型カルボニル化法の開発
研究課題名（英文） Study on carbonylation method using recyclable carbon resources as a carbonyl source
研究代表者
森本 積（MORIMOTO Tsumoru）
奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・准教授
研究者番号：10324972

研究成果の概要：本研究では、カルボニル化合物（C=O）合成における新規カルボニル源として働きうる、取り扱い容易で入手容易な炭素資源の探索を行った。その結果、ロジウム触媒の作用の下で、二酸化炭素の還元体であるギ酸や植物由来の糖類が、あたかも一酸化炭素のように振るまい、カルボニル化反応におけるカルボニル源として利用できることを新たに見出した。この成果により、これら炭素資源の従来にはない化学変換法を提供できた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2008年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・環境関連化学

キーワード：カルボニル化，ギ酸，糖，炭水化物，触媒反応

1. 研究開始当初の背景

近年の環境問題への関心の高まりから、機能性有機材料や医薬品などの有機合成において、“環境に優しく人に優しい”グリーンな合成プロセス開発が盛んに研究されている。有機溶媒の使用を極力控える、危険物質の使用を回避する、反応促進剤を触媒量に低減する、廃棄物を出さないなど、これらは有機合成プロセスの開発では欠かすことのできない要素となっている。そのような観点から、申請者はこれまで、カルボニル（C=O）化合物の強力な合成法の一つであるカルボ

ニル化プロセスに焦点を当て、そのグリーンプロセス化を検討してきた。カルボニル化は、遷移金属錯体触媒を用いて有機化合物へ一酸化炭素を取り込むプロセスであり、様々なカルボニル化合物の直接的合成法の一つとして広く研究されている。しかし、一酸化炭素の毒性の高さ、取り扱いの困難さゆえに、有機合成に活用されている反応は、そのごく一部にすぎない。

この点を解決する手段として、申請者は既に、ホルムアルデヒドをはじめとする種々のアルデヒド類を利用することで、あたかも一酸化炭素を利用しているかのようにカルボ

ニル化プロセスを実施できることを実証してきた。さらに、ホルムアルデヒドの入手の容易さ、高い水溶性を利用して、水中での非一酸化炭素型カルボニル化法を実現し、環境に人に配慮したグリーンな化学合成プロセスの開発に大きく寄与してきた (図1)。

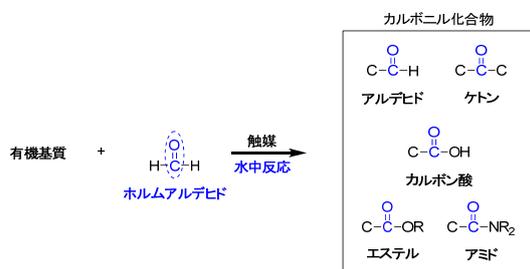


図1. ホルムアルデヒドを利用した非一酸化炭素型カルボニル化法

ここで、本手法を炭素資源利用の観点から考えると、代替使用しているホルムアルデヒドはその源を辿ると一酸化炭素から製造されており、結局間接的に一酸化炭素を利用していると言い換えることができる。このような背景より、これまで行ってきた“危険物質である一酸化炭素を用いない非一酸化炭素型カルボニル化法の開発”を、一酸化炭素に由来しない物質を一酸化炭素代替試薬として利用するという観点で検討することを計画した。その上で、一酸化炭素の代替試薬として、循環化あるいは再資源化可能な炭素資源物質を利用することに重点を置いた。そこで、二酸化炭素還元体であるギ酸や二酸化炭素そのものを一酸化炭素の代替試薬として利用する非一酸化炭素型カルボニル化プロセスの開発に取り組んだ。

2. 研究の目的

上記の背景から、本研究では、一酸化炭素に全く由来しない化合物として、地球温暖化要因物質の一つで不要な炭素化合物と認識されている二酸化炭素 (CO₂) を取り上げ、非一酸化炭素型カルボニル化法の開発を検討する。しかし、二酸化炭素は、すべての含炭素化合物の最終酸化物であり、それゆえに極めて高い安定性、不活性を持ち、その有効な化学変換法は数少ない。そこで、二酸化炭素を直接利用するのではなく、二酸化炭素から容易に誘導でき、反応性の面で活性な有機化合物を利用することを計画している。二酸化炭素の最も実用的でパワフルな活性化法として、1994年に野依・碓屋らによって開発された、超臨界二酸化炭素の接触的水素還元によるギ酸製造 (HCO₂H) がある (R.Noyori et al., *Nature*, 1994, 368, 231)。この製造プロセスは確立されつつあり、今後ギ酸製造の主流と

なることが予想されることから、ギ酸を利用した新規有機合成反応を開発できれば二酸化炭素の再資源化技術の開発に直結することになる。

そこで、本研究では、二酸化炭素の還元体であるギ酸を一酸化炭素の代替試薬として利用する非一酸化炭素型カルボニル化法を開発することを目的とした (図2)。

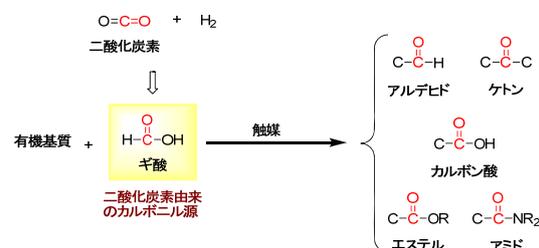


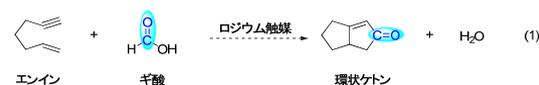
図2. 二酸化炭素を利用した非一酸化炭素型カルボニル化法

3. 研究の方法

本研究期間中は、カルボニル化反応のカルボニル源として、従来の一酸化炭素の代わりに、二酸化炭素由来のギ酸、および、植物由来の非枯渇性炭素資源である糖類を利用できることを実証することを目的とした。

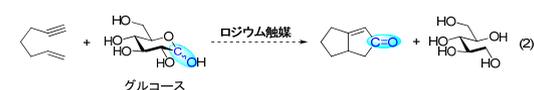
(1) 二酸化炭素還元体ギ酸の利用

二酸化炭素に由来するギ酸をカルボニル化反応における一般的なカルボニル源として利用できることを実証するために、ロジウム触媒による炭素-炭素三重結合と二重結合を併せ持つエンイン類の環化カルボニル化反応を検討した (式1)。



(2) 植物由来の糖類の利用

植物由来の代表的な糖類としてグルコースを選び、上記(1)と同様の化学変換におけるカルボニル源としての利用可能性を調査した (式2)。

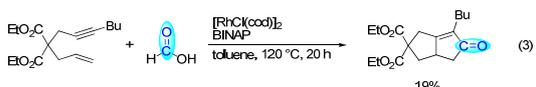


上記計画について、①ロジウムを含む各種遷移金属の錯体を購入あるいは合成し、ギ酸からのカルボニル基の引き抜き能力の高いものを探索、②ホスフィン類、アミン類、エーテル類などの種々の配位子を購入あるいは合成し、ギ酸からのカルボニル基供給能や反応の高効率化に重点を置いて検討した。

4. 研究成果

(1) 二酸化炭素還元体ギ酸の利用

[RhCl(cod)]₂ および BINAP から調製したロジウムホスフィン錯体を触媒として、エンインとギ酸との反応を加熱条件下で検討した。その結果、環化カルボニル化が進行し、単離収率 19% で環状ケトン化合物が得られた (式 3)。この反応系には、他にカルボニル源となり得るものが存在しないことから、ギ酸がカルボニル源として働いていることが明らかとなった。

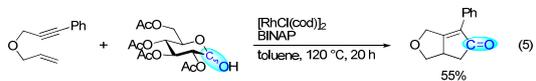
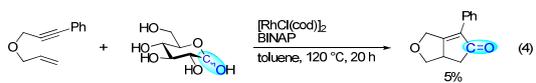


さらに、反応効率の向上を目指し、金属種、ホスフィン配位子、溶媒等種々の条件を探索したが、これ以上の結果は得られなかった。ギ酸の強い還元性および酸性が原因で、触媒金属の劣化が原因と考えている。

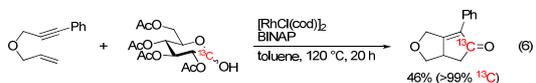
上記結果より、環化カルボニル化反応におけるカルボニル源としてギ酸が利用できることを初めて実証した。

(2) 植物由来の糖類の利用

(1) と同様の触媒条件存在下、エンインとグルコースの反応を加熱条件のもと行った。5% と低収率ながら、目的とした環状ケトン化合物が得られた (式 4)。さらに、カルボニルとして期待したアノマー位炭素上の水酸基以外の水酸基を有機基で保護した誘導体を合成し、カルボニル源として利用したところ、収率が大幅に向上し、単離収率 55% で目的化合物を合成できた (式 5)。



式 5 において、真にグルコース誘導体アノマー炭素がカルボニル源として働いているのか確認するために、アノマー炭素を ¹³C 同位体標識した誘導体を別途合成し、式 5 と同様の反応を検討した。その結果、同様に環化カルボニル化が進行し、単離収率 46% でカルボニル化体が得られた (式 6)。



この際、生成物カルボニル炭素中の同位体標識率は 99% を越えており、この炭素がグルコース誘導体に由来していることが明らかとなった。

以上の結果より、植物由来のグルコースを、カルボニル化反応における循環型カルボニル源として利用できることを実証できた。本成果は、グルコースに代表されるバイオマス炭素資源の新規な化学変換法を提供できた。今後は、種々の糖類の利用、オリゴ糖の利用、さらには、セルロースの利用へと繋がるものと考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕 (計 3 件)

- ① 森本 積, 山崎香枝, 平野暁久, 堤 健, 加川夏子, 垣内喜代三, 原田恭行, 福本能也, 茶谷直人, 西岡孝徳, Rh-Catalyzed CO Gas-Free Carbonylative Cyclization Reactions of Alkynes with 2-Bromophenylboronic Acids Using Formaldehyde, *Organic Letters*, 11 巻, 1777-1780, 2009, 査読有
- ② 森本 積, 藤岡正彦, 富士晃嗣, 堤 健, 垣内喜代三, Rhodium-Catalyzed CO Gas-Free Cyclization Using Aldehydes, 80 巻, 1079-1087, 2008, 査読有
- ③ 森本 積, 藤岡正彦, 富士晃嗣, 堤 健, 垣内喜代三, Rhodium-Catalyzed CO Gas-Free Cyclization of Organic Halides with Tethered Nucleophiles Using Aldehydes as a Substitute for Carbon Monoxide, 692 巻, 625-634, 2007, 査読有

〔学会発表〕 (計 14 件)

- ① 森本 積, 池田圭一, 垣内喜代三, ロジウム触媒によるグルコースを用いたエンイン類の環化カルボニル化反応, 日本化学会第 89 春季年会, 2009.3.27, 千葉
- ② 森本 積, 船井久嗣, 真門剛毅, 垣内喜代三, ロジウム触媒によるホルムアルデヒドを用いたスチレン類の位置および立体選択的合成ガスフリーヒドロホルミル化反応, 日本化学会第 89 春季年会, 2009.3.27, 千葉
- ③ 森本 積, 真門剛毅, 杉本泰子, 垣内喜代三, ロジウム触媒によるホルムアルデヒドを用いた 1-アルケン類の高直鎖選択的合成ガスフリーヒドロホルミル化反応, 日本化学会第 89 春季年会, 2009.3.27, 千葉
- ④ 森本 積, Highly Linear-Selective

- Syngas-Free Hydroformylation of 1-Alkenes Using Formaldehyde , Second Japan-Singapore Bilateral Symposium on Catalysis, 2009.1.6, 京都
- ⑤ 森本 積, 真門剛毅, 杉本泰子, 垣内喜代三, ロジウム触媒による 1-アルケン類へのホルムアルデヒドの直鎖選択的付加反応, 第 55 回有機金属化学討論会, 2008.9.30, 大阪
 - ⑥ 森本 積, 山崎香枝, 垣内喜代三, 茶谷直人, ロジウム触媒によるホルムアルデヒドを用いたアルキンとアリールボロン酸との環化カルボニル化反応, 第 55 回有機金属化学討論会, 2008.9.29, 大阪
 - ⑦ 森本 積, 真門剛毅, 杉本泰子, 垣内喜代三, Rh(I)-Catalyzed Highly Regioselective Addition of Formaldehyde to 1-Alkenes , The Fifth International Symposium on Integrated Synthesis (ISIS-5), 2008.9.6, 神戸
 - ⑧ 森本 積, 杉本泰子, 真門剛毅, 垣内喜代三, Catalytic Highly Regioselective Addition Reaction of Formaldehyde to 1-Alkenes, Third International Conference on Advanced Organic Synthesis Directed toward the Ultimate Efficiency and Practicability, 2008.5.27, 滋賀
 - ⑨ 森本 積, アルデヒドをカルボニル源とした触媒的カルボニル化法の開発, 日本化学会第 88 春季年会・若い世代の特別講演会, 2008.3.27, 東京
 - ⑩ 森本 積, 杉本泰子, 真門剛毅, 垣内喜代三, ロジウム触媒によるホルムアルデヒドを用いたアルケン類の直鎖選択的ヒドロホルミル化反応, 日本化学会第 88 春季年会, 2008.3.28, 東京
 - ⑪ 森本 積, 山崎香枝, 垣内喜代三, 原田恭行, 茶谷直人, ロジウム触媒によるホルムアルデヒドを用いたアルキンとアリールボロン酸との環化カルボニル化, 日本化学会第 88 春季年会, 2008.3.28, 東京
 - ⑫ 森本 積, 藤岡正彦, 富士晃嗣, 堤 健, 垣内喜代三, Rh(I)-Catalyzed CO Gas-Free Carbonylative Cyclization of Organic Halides with Tethered Nucleophiles Using Aldehydes , 14th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed towards Organic Synthesis (OMCOS14), 2007.8.5, 奈良
 - ⑬ 佐藤耕輔, 森本 積, 垣内喜代三, 白井隆一, Asymmetric Michael Reaction Catalyzed by L-Proline 2,4,6-Trinitroanilide, International Conference on Asymmetric Organocatalysis, 2007.5.29, 滋賀
 - ⑭ 森本 積, 堤 健, 垣内喜代三, Catalytic Cyclohydrocarbonylation of Alkynes with Formaldehyde, International Conference on

Asymmetric Organocatalysis, 2007.5.29, 滋賀

[その他]

ホームページ等

<http://mswebs.naist.jp/LABs/kakiuchi/index-j.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

森本 積 (MORIMOTO TSUMORU)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・准教授

研究者番号 : 10324972