

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 4 日現在

機関番号：14603

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21550147

研究課題名（和文） バイオマス炭素資源の新規合成化学的利用

研究課題名（英文） New Synthetic Utilization of Carbon Resources Stemmed from Biomass

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（和文）：本研究では、有望な未利用炭素資源としてバイオマス由来の入手容易な炭素資源、糖類、糖アルコール、ホルムアルデヒドに注目し、それらの有用物質への新規化学変換法を開発することを目的とした。その結果、遷移金属による触媒作用の下、糖類や糖アルコールを一酸化炭素の合成等価体として、カルボニル化合物合成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。これらの成果は、バイオマス由来炭素資源の、新規な化学的利用法を提供するものである。

研究成果の概要（英文）：In this study, we have aimed to develop a new synthetic utilization of readily available carbon resources, such as sugars, sugar alcohols, and formaldehyde, which are easily stemmed from biomass. We found that, under transition metal-catalysis, such carbon resources can be used as a carbonyl source in carbonylation reactions.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2010 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2011 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

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：有機合成、触媒反応、カルボニル化、糖、糖アルコール、ホルムアルデヒド

1. 研究開始当初の背景

化石資源（天然ガス、石油、石炭）に乏しい我が国が、もの作りの面における科学技術創造立国として、世界の化学関連産業を牽引し国際的な優位性を保つためには、“中長期的な安定供給に懸念があり、地球規模での環境破壊をもたらす化石資源依存”から脱却した化学合成プロセスの開発・確立が急務である。その解決策の一つとして、持続・再生可能なバイオマスの有効活用法の開拓が精

力的に行われている。

これまで、バイオマス資源の利用開発は、如何にしてエタノールや炭化水素へ変換するか、エネルギー問題解決の視点に主眼が置かれており、従来の化石資源依存の化学合成プロセスをバイオマス資源で解決する技術アプローチは多くない。なかでも、セルロースやデンプンは存在量からバイオマス資源の主役であるにも関わらず、その分解により得られる糖類の、もの作りにおける炭素資源

としての利用は、生理活性天然物に含まれる5~6個の炭素単位、また、医薬品の配糖体の糖鎖部などターゲット指向的な利用に限られていた。

申請者はこれまでに、アルデヒド類を炭素資源としたカルボニル化合物の新しい合成法を独自に開発してきた(図1)。この手法は、遷移金属錯体触媒によりアルデヒド類からカルボニル基を引き抜き(脱カルボニル化)、同時にそれを他の有機化合物へ導入する(カルボニル化)、連続過程から成る。

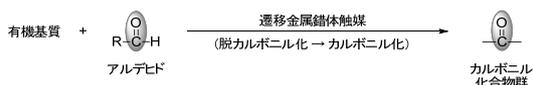


図1. 申請者のこれまでの研究成果

本研究では、これを基盤技術として活用し、バイオマス由来の炭素資源の新化学変換法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、バイオマス由来の入手容易な非枯渇炭素資源として糖類(アルドース類)、糖アルコール、さらには、ホルムアルデヒドを取り上げ、これらを炭素原料資源とした、カルボニル化合物全般を合成する、普遍的で汎用性の広い合成化学的利用法を提案した(図2)。カルボニル化合物は、有機材料から医薬品に至る様々な有機化合物の必須合成中間体であり、本研究により、これらの合成・製造を化石資源依存からバイオマス資源依存へとシフトする基盤技術を提供できる。

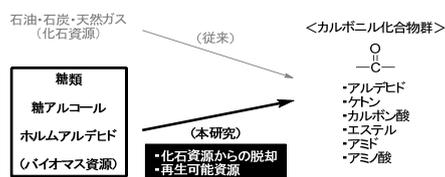


図2. バイオマス炭素資源の新規利用法

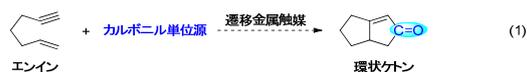
3. 研究の方法

本研究期間中は、カルボニル化反応におけるカルボニル源として、バイオマスに由来する入手容易な非枯渇性の糖類、糖アルコール、さらに、ホルムアルデヒドを、従来の一酸化炭素の代わりに利用できる合成手法の開発を目的とした。

主として、以下の炭素資源の利用を実現するために、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選択した(式1)。この反応が実現すれば、入手容易な炭素資源から、高次構造を持つ多環性化合物の簡便合成法となる。

(1) 糖類の利用

- (2) 糖アルコールの利用
(3) ホルムアルデヒドの利用



上記計画について、①各種遷移金属の錯体、②ホスフィン類、アミン類、エーテル類などの種々の添加物、を購入あるいは合成し、対象とした炭素資源からのカルボニル単位引き抜き能力の高いものを探索、反応の高効率化に重点を置いて遂行した。

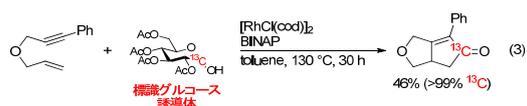
4. 研究成果

(1) 糖類の利用

塩化ロジウム錯体[RhCl(cod)]₂およびホスフィン系添加物BINAPから調製したロジウムホスフィン錯体を触媒として、エンインと代表的な糖類、グルコース誘導体との反応を加熱条件下で検討した。その結果、単離収率55%で目的の双環性カルボニル化合物が得られた(式2)。



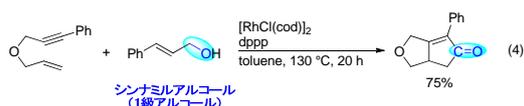
式2の反応において、真にグルコース誘導体のアノマー炭素がカルボニル源として働いていることを確認するために、アノマー炭素を¹³C同位体標識した誘導体を別途合成し、式2と同条件下の反応を検討した。その結果、同様に環化カルボニル化が進行し、式2と同等の結果が得られた(式3)。この際、生成物中のカルボニル炭素の同位体標識率は99%を越えており、この炭素がグルコース誘導体のアノマー炭素に由来していることが明らかとなった。



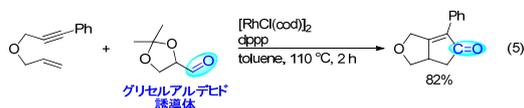
(2) 糖アルコールの利用

本検討に先立ち、1級アルコール類をカルボニル単位源とした反応を検討した。(1)と同様の触媒条件下、エンインと入手容易な1級アルコール、シンナミルアルコールとの反応を検討した。その結果、高収率でエンインの環化カルボニル化が進行した(式4)。この結果は、まずアルコールの脱水素化が進行し、続いて、生成したアルデヒドからカルボニル単位の引き抜きが起こり、最後にカルボニル単位のエンインへの導入という3つの触媒プロセスが単一の錯体触媒により実現されていることを示すものである。すなわち、バイオマス由来のポリオール類を炭素資源として利用できる可能性を示す、今後の展開

に期待が持てる結果と言える。



次に、最も容易で持続的な入手が可能な糖アルコールに位置づけられるグリセロール (C3 トリアルコール) やマンニトール (C6 ヘキサアルコール) の利用を検討した。これら糖アルコールから2工程高収率でグリセルアルデヒドを合成し、これをカルボニル単位源とした反応を実施した。これまでと同様の条件下、エンインとグリセルアルデヒド誘導体との反応より、高収率で環化カルボニル化合物を合成できた。この結果は、糖アルコールに由来する炭素をカルボニル単位源として利用できることを示している。特に、植物油の主構成成分であるグリセリンの利用性を実証できたことは、バイオリファイナリーの新プラットフォーム構築へと繋がる。



(3) ホルムアルデヒドの利用

バイオマス由来の二次生産物に位置づけられるホルムアルデヒドの合成化学的新規利用法を探索した。ホルムアルデヒドは C1、O1、H2 を構成元素としており、本研究ではこれと全く同様の構成成分を持つ石油化学の基幹原料である合成ガス (一酸化炭素と水素の1対1混合ガス CO+H₂) と等価利用を目指した。ロジウム触媒にキラルなホスフィンを不斉源として添加し、スチレンとホルムアルデヒドとの化学変換を調査した。その結果、ホルムアルデヒドのスチレンへの付加反応が、高化学収率・高不斉収率で進行することが明らかとなった (式6)。この化学変換は、合成ガスを用いた従来の不斉ヒドロホルミル化に相当し、合成ガスを用いずともホルムアルデヒドで同種の化学変換を実施できることを実証した。



以上の成果は、バイオマス由来の入手容易な非枯渇性炭素資源、糖類、糖アルコール、ホルムアルデヒドの合成化学的新規利用法を提供するものである。今後、ここで得られた知見を基にして、セルロースやアミロースなどの多糖類性バイオマスの直接的な化学利用法へ展開できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計5件)

- ① 藤岡正彦, 森本 積, 津曲貴幸, 谷本裕樹, 西山靖浩, 垣内喜代三, Rh(I)-Catalyzed Asymmetric Synthesis of 3-Substituted Isoindolinones through CO Gas-Free Aminocarbonylation, *The Journal of Organic Chemistry*, 77 巻, 2911-2923, 2012, 査読有
- ② 池田圭一, 森本 積, 津曲貴幸, 谷本裕樹, 西山靖浩, 垣内喜代三, Rh(I)-Catalyzed Cyclocarbonylation of Enynes with Glyceraldehyde: An Available Carbonyl Source Derived from Sugar Alcohols, *Synlett*, 23 巻, 393-396, 2012, 査読有
- ③ 池田圭一, 森本 積, 垣内喜代三, Utilization of Aldoses as a Carbonyl Source in Cyclocarbonylation of Enynes, *The Journal of Organic Chemistry*, 75 巻, 6279-6282, 2010, 査読有
- ④ 真門剛毅, 森本 積, 杉本泰子, 堤 健, 加川夏子, 垣内喜代三, Highly Linear-Selective Hydroformylation of 1-Alkynes Using Formaldehyde as a Syngas Substitute, *Advanced Synthesis and Catalysis*, 352 巻, 299-304, 2010, 査読有
- ⑤ 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(I)-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

〔学会発表〕 (計33件)

- ① 【招待講演】 森本 積, A Novel Transformation of Formaldehyde by Homogeneous Catalysis, *International Meeting on Novel Catalyst Design and Surface Science*, 2011.12.9, 姫路
- ② 森本 積, 三好浩太, 真門剛毅, 垣内喜代三, Rh(I)-Catalyzed Stereoselective Hydroformylation Using Formaldehyde, *International Meeting on Novel Catalyst Design and Surface Science*, 2011.12.9, 姫路
- ③ 森本 積, 藤岡正彦, 津曲貴幸, 垣内喜代三, Rh(I)-Catalyzed Asymmetric Synthesis of 3-Substituted Isoindolinones through CO Gas-Free Aminocarbonylation, *International*

- Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2011 (C&FC2011)*, 2011. 12. 6, 奈良
- ④ 森本 積, 三好浩太, 真門剛毅, 垣内喜代三, Rh(I)-Catalyzed Stereoselective Hydroformylation Using Formaldehyde, *International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2011 (C&FC2011)*, 2011. 12. 6, 奈良
- ⑤ 【招待講演】森本 積, 一酸化炭素を用いない新カルボニル化反応, 第 55 回香料・テルペンおよび精油化学に関する討論会, 2011. 11. 20, 筑波
- ⑥ 森本 積, 藤岡正彦, 津曲貴幸, 垣内喜代三, アルデヒド代替アミノカルボニル化反応を基軸とした 3 位置換イソインドリノンの不斉合成, 第 58 回有機金属化学討論会, 2011. 9. 8, 名古屋
- ⑦ 森本 積, 池田圭一, 垣内喜代三, グリセルアルデヒドをカルボニル源としたエンイン類のロジウム触媒環化カルボニル化反応, 第 58 回有機金属化学討論会, 2011. 9. 8, 名古屋
- ⑧ 森本 積, 三好浩太, 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不斉ヒドロホルミル化反応, 第 58 回有機金属化学討論会, 2011. 9. 8, 名古屋
- ⑨ 【招待講演】森本 積, Rhodium(I)-Catalyzed Selective Hydroformylation Using Formaldehyde as the Syngas-Substitute, *14th Asian Chemical Congress (14ACC)*, 2011. 9. 7, バンコク (タイ)
- ⑩ 【招待講演】森本 積, Rh (I)-Catalyzed Selective Hydroformylation Using Formaldehyde, *Aachen-Osaka Joint Symposium*, 2011. 9. 1, アーヘン (ドイツ)
- ⑪ 【招待講演】森本 積, New Methods for Catalytic Asymmetric Carbonylation Reactions, *2nd Annual World Congress of Catalytic Asymmetric Synthesis-2011 (WCCAS-2011)*, 2011. 8. 9, 北京 (中国)
- ⑫ 森本 積, 三好浩太, 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不斉ヒドロホルミル化反応, 日本化学会第 91 春季年会, 2011. 3. 26, 横浜
- ⑬ 森本 積, 池田圭一, 津曲貴幸, 垣内喜代三, ロジウム触媒によるグリセルアルデヒドをカルボニル源としたエンイン類の環化カルボニル化, 日本化学会第 91 春季年会, 2011. 3. 26, 横浜
- ⑭ 森本 積, 津曲貴幸, 藤岡正彦, 垣内喜代三, ロジウム触媒による非一酸化炭素型アミノカルボニル化反応を基軸としたキラルな 3 位置換イソインドリノン合成法, 日本化学会第 91 春季年会, 2011. 3. 26, 横浜
- ⑮ 森本 積, 真門剛毅, 垣内喜代三, Highly Regio- and Enantioselective Hydroformylation Using Formaldehyde, *2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2010)*, 2010. 12. 18, ハワイ (米国)
- ⑯ 森本 積, 池田圭一, 垣内喜代三, Rhodium(I)-Catalyzed Cyclocarbonylation Reaction of Enynes with Sugars, *2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2010)*, 2010. 12. 18, ハワイ (米国)
- ⑰ 【招待講演】森本 積, アルデヒドの脱カルボニル化を基軸としたカルボニル化反応, 第 38 回オルガノメタリックセミナー, 2010. 11. 22, 吹田
- ⑱ 森本 積, 津曲貴幸, 藤岡正彦, 垣内喜代三, 非一酸化炭素型アミノカルボニル化反応を基軸としたキラルな 3-置換イソインドリノンの簡便な合成法の開発, 第 30 回有機合成若手セミナー, 2010. 11. 10, 堺
- ⑲ 森本 積, 藤岡正彦, 津曲貴幸, 垣内喜代三, Asymmetric Synthesis of 3-Substituted Isoindolinones via Rh(I)-Catalyzed CO gas-Free Aminocarbonylative Cyclization, *The Sixth International Symposium on Integrated Synthesis (ISIS-6)*, 2010. 10. 24, 神戸
- ⑳ 森本 積, 金城弘幸, 垣内喜代三, Levent Artok, Rhodium-Catalyzed Carbonylative Arylation of Alkynes with Arylboronic Acids Using Formaldehyde, *The Sixth International Symposium on Integrated Synthesis (ISIS-6)*, 2010. 10. 24, 神戸
- ㉑ 【招待講演】森本 積, ロジウム錯体によるアルデヒド類の脱カルボニル化を利用した新カルボニル化反応, 第 60 回錯体化学討論会シンポジウム「遷移金属錯体を利用する小分子の反応制御」, 2010. 9. 27, 吹田
- ㉒ 【招待講演】森本 積, Rh(I)-Catalyzed Carbonylation Reactions Using Formaldehyde as the Carbonyl Source, *China-Japan Joint Symposium on Catalytic Organic Synthesis*, 2010. 9. 25, 天津 (中国)
- ㉓ 森本 積, 池田圭一, 垣内喜代三, アルドースをカルボニル源としたエンイン類の環化カルボニル化反応, 第 27 回有機合成化学セミナー, 2010. 9. 3, 神戸
- ㉔ 森本 積, 吉田かりん, 津曲貴幸, 池田

- 圭一, 垣内喜代三, ロジウム触媒によるアルコール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90春季年会*, 2010. 3. 28, 東大阪
- ②⑤ 森本 積, 金城弘幸, 垣内喜代三, Levent Artok, 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カルボニル化アリール化反応, *日本化学会第90春季年会*, 2010. 3. 28, 東大阪
- ②⑥ 【招待講演】 森本 積, Highly Linear-Selective Syngas-Free Hydroformylation Using Formaldehyde, *International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2009 (C&FC2009)*, 2009. 12. 15, ソウル (韓国)
- ②⑦ 森本 積, 池田圭一, 垣内喜代三, Rh(I)-Catalyzed Cyclocarbonylation Reaction of Enynes with Sugars, *International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2009 (C&FC2009)*, 2009. 12. 16, ソウル (韓国)
- ②⑧ 森本 積, 真門剛毅, 杉本泰子, 垣内喜代三, Highly Linear-Selective Hydroformylation Using Formaldehyde as the Syngas-Substitute, *The Eleventh International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-11)*, 2009. 11. 13, 京都
- ②⑨ 森本 積, 池田圭一, Rh(I)-Catalyzed Cyclocarbonylation Reaction of Enynes with Sugars, *The Eleventh International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-11)*, 2009. 11. 11, 京都
- ③⑩ 森本 積, 池田圭一, 垣内喜代三, ロジウム触媒による、糖類をカルボニル源としたエンイン類の環化カルボニル化, *第53回香料・テルペンおよび精油化学に関する討論会*, 2009. 11. 8, 奈良
- ③⑪ 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, *第56回有機金属化学討論会*, 2009. 9. 11, 京都
- ③⑫ 森本 積, 山崎香枝, 平野暁久, 垣内喜代三, 西岡孝徳, 茶谷直人, Rh(I)-Catalyzed Carbonylative CO Gas-Free Cyclization Reactions of Alkynes with 2-Bromophenylboronic Acids Using Formaldehyde, *15th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis (OMCOS 15)*, 2009. 7. 27-30, グラスゴー (スコットランド)
- ③⑬ 森本 積, 真門剛毅, 杉本泰子, 垣内喜代三, Highly Linear-Selective

Hydroformylation using Formaldehyde as the Substitute for Syngas, *15th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis (OMCOS 15)*, 2009. 7. 27-30, グラスゴー (スコットランド)

〔図書〕 (計1件)

- ① 森本 積 (分担執筆), 使える! 有機合成反応 241 実践ガイド (丸岡啓二, 野崎京子, 石井康敬, 大寺純蔵, 富岡 清 編著), 化学同人, 2010. 3

〔産業財産権〕

- 出願状況 (計0件)
該当なし

〔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