

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 20 日現在

機関番号：14301
 研究種目：挑戦的萌芽研究
 研究期間：2011 ～ 2012
 課題番号：23655081
 研究課題名（和文） 二酸化炭素を用いる触媒的カルボキシル化反応の開発
 研究課題名（英文） Catalytic Carboxylation using Carbon Dioxide
 研究代表者
 辻 康之（TSUJI YASUSHI）
 京都大学・工学研究科・教授
 研究者番号：30144330

研究成果の概要（和文）：

触媒的に発生させたシリル銅の炭素 - 炭素多重結合に対する付加を利用し、アルキン及びアレンのシラカルボキシル化反応を開発した。アルキンを基質とした場合にはシラカルボキシル化に続いてケイ素 - 炭素結合の切断を伴う環化が進行し、不飽和五員環シラクトンが得られた。反応は高い位置及び立体選択性で進行し、1 気圧の二酸化炭素雰囲気下で種々の内部アルキンを効率良く変換することができた。

研究成果の概要（英文）：

Syn addition of silyl copper species to an alkyne affords a silyl alkenyl copper intermediate. Then, insertion of carbon dioxide provides the corresponding copper carboxylate species. Thus, the first catalytic silacarboxylation of an alkyne has been achieved by utilizing silylborane as the silicon source under atmospheric pressure of carbon dioxide to afford the silalactone selectively in high yield.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・合成化学

キーワード：二酸化炭素, シリルホウ素, シラカルボキシル化反応, 銅触媒

1. 研究開始当初の背景

(1) 銅はロジウム, 白金, パラジウムなどの貴金属触媒に比べて, 価格が安く, また大量に産出され入手が容易な金属であり, 元素戦略的見地からもその広い活用が望まれている。しかし, 銅触媒中心は多くの場合, その会合が著しく, 触媒活性の低下の大きな原因となっている。本研究においては, 我々が独自に開発した窒素, リン, 炭素(カルベン)中心を供与元素として有する新規配位子を

用いて, これまで大きな問題となっていた銅触媒の会合を抑え, 極めて高い活性を有する銅触媒を開発することが可能であると考えた。

(2) このような新概念のもと, 銅触媒の活性化を試みた例はなく, 学術的な意義は極めて大きいと考えられる。特に二酸化炭素を有機化合物中に固定化する反応に対して, 銅触媒が活性であることは余り知られておらず, この分野の開発を行うことは極めて有意義

かつ波及効果も高い研究になると考えた。

2. 研究の目的

(1) 二酸化炭素は活発な人類の経済活動が続く限り、その排出を抑えることは容易ではない。しかし、これは、二酸化炭素が次世代のバルクおよび精密化学製品の極めて有用なケミカルフィードストックとなり得ることを示している。本研究では、独自に開発した高性能触媒を用い、最も汎用な化学資源の一つであるアルキン、オレフィン、さらには有機ハロゲン化合物と二酸化炭素との高効率触媒反応を開発する。二酸化炭素の触媒反応には必ず、還元剤を用いる必要がある。しかし、従来報告されている二酸化炭素の触媒的変換反応には、ジエチル亜鉛、トリエチルアルミニウムなどのような極めて反応性の高い還元剤を用いる必要があった。しかし、これらの従来用いられている還元剤は空気中で使用すると発火する可能性があるなど極めて取り扱いにくく、危険な反応剤であった。我々は二酸化炭素の炭素-炭素結合生成反応において、空気中でも発火などせず取り扱いが容易な還元剤の使用が可能な高活性触媒系の開発を目的とした。

(2) 触媒中心金属としては元素戦略的にも重要な銅触媒の高活性化を達成する。その際には配位子の選択が重要なポイントとなるので、我々が独自にその配位子としての有効性を明らかにした半球型ホスフィンの効果を検証する。

(3) 本研究では「二酸化炭素の再資源化」という低炭素社会実現のための大きなブレークスルーを達成することを目的とする。この目的達成のためには、高活性触媒の開発が不可欠である。また、再資源化のためには触媒生産にかかるコストを低減する必要がある。このためにも中心金属の「非貴金属化」を達成することを目的とする。非貴金属として特にニッケルが二酸化炭素の活性化のために使用されているが、本研究ではより高活性が期待される銅を中心金属として高選択性触媒の開発を行う。

3. 研究の方法

(1) 二酸化炭素を効率よく固定化出来る高活性銅触媒の開発を行う。基質としては、内部および末端アルキンをまず最初にヒドロシラン共存下において用い、最も効率よく二酸化炭素がカルボン酸誘導体としてアルキンに固定化される反応条件を検討する。ヒドロシランは安定かつ安価で、空気中で使用しても発火や分解することはない。しかし、これまで、この使用しやすいヒドロシランを二酸化炭素の還元剤として使用した報告例はなかった。一般的に、銅触媒を用いた場合は、触媒中心が会合し、触媒活性が低下すること

が知られている。このため、銅触媒反応は比較的多量の、また場合によっては化学量論量の銅化合物を用いる必要がある。本研究においては、新規配位子の活用により銅触媒中心の会合を防ぎ、しかし銅触媒中心周りには、反応に必要な十分な空間を確保し、極めて高い触媒活性の実現を達成する。

配位子として、最も可能性が高いのは *N*-複素カルベン (以下 NHC と略す) 配位子である。この NHC 配位子は複素環上に種々の置換基を導入することが可能であり、銅触媒中心の立体的および電子的性質を大きく変化させることが出来る。また、銅に配位する NHC 配位子の数を1つに制御することが容易であり、前述した銅触媒中心の会合を効果的に抑制することが出来るであろう。

(2) 二酸化炭素とともに水素を不飽和化合物中に導入することは化学量論量の金属試薬あるいは触媒反応において多く報告されている。しかし、水素原子の代わりにケイ素、ホウ素などのヘテロ原子を不飽和化合物に導入するヘテロカルボキシル化反応は極めて困難である。最近、我々は銅触媒存在下におけるアルキンのヒドロシランを用いるヒドロカルボキシル化反応の反応機構研究の際に、ヒドロシランの水素の代わりにホウ素を有するシリルホウ素を用いることにより、ケイ素と二酸化炭素が同時にアルキンに効率的に導入できる「シラカルボキシル化反応」が進行するであろうことを発想した。本研究においては、まず合成が比較的容易なシリル基上にフェニル基を1つ有するシリルホウ素化合物を種々合成し、銅触媒存在下、不飽和化合物としてアルキンおよびアレンなどを基質として用い反応を行う。反応においては、シリル基を有するカルボン酸が得られるので、生成物として有用である。付加体が得られた後は、その生成物としての有用性を示すために、ケイ素置換部位で「檜山カップリング反応」を行い、本シラカルボキシル化反応の重要性を明らかにする計画である。

4. 研究成果

(1) ヒドロシランを還元剤として用いる場合には、アルコキシ塩を共存させることにより、銅触媒にアルコキシ配位子を導入し、その後、ケイ素と酸素との親和力を活用して銅ヒドリド種を発生させることが出来ることを見出した。しかし、この過程の効率はやや低いことがあることが明らかになった。その後、ケイ素とフッ素の親和力は酸素に比べてさらに強くなることが知られているので、触媒前駆体として、銅フッ化物を用いた。この触媒前駆体を用いることによりアルコキシ塩を使用する必要がなくなり、銅ヒドリドを与える効率が飛躍的に高くなることを見出した。結果的に銅フッ化物はアルキンの二酸

化炭素を用いるヒドロカルボキシル化反応に対して極めて高い触媒活性を示すことを見出した。

(2) 反応においては、アルキン上に少なくとも一つのフェニル基の存在が必要であることが明らかになった。すなわち、モノフェニル・モノアルキル・アセチレンでも反応は効率的に進行するが、5-デシンなどのような単純な脂肪族アセチレンでは全く反応が進行しなかった。しかし、プロパルギル位にエーテル官能基を有する基質はフェニル置換の基質と同様にカルボキシル化反応が進行することが明らかとなった。

(3) 銅ヒドリドを単離し、アセチレン類との化学量論反応を行いNMRで反応を追跡した。この量論反応は室温で極めてきれいに進行し、対応するビニル銅を与えた。このビニル銅と二酸化炭素の反応は室温では進行しなかった。しかし、60°Cに反応温度を上昇させたところ反応は容易に進行し、対応する銅カルボキシラートをほぼ定量的に与えた。この銅カルボキシラートとヒドロシランの反応は室温で容易に進行し、対応するシリルエステルと触媒活性種である銅ヒドリドを再生した。これらの実験事実から、本触媒反応の律速段階はビニル銅への二酸化炭素の挿入反応であることが明らかとなった。

(4) ヒドロシランの代わりにシリルホウ素化合物を用いることにより、極めて効率よくシリル銅触媒活性種が系中で発生できることを見出した。これは、シリルホウ素化合物を用いることによりシリルカルボキシル化反応が可能であることを意味する。実際、シリルホウ素化合物を銅触媒存在下で反応することにより、極めて効率よく、ケイ素と二酸化炭素を同時にアルキンに導入することができるアルキンのシラカルボキシル化反応に成功した。

(5) アルキンを基質とした場合にはシラカルボキシル化に続いてケイ素-フェニル炭素結合の選択的切断を伴う環化が進行し、不飽和五員環シララクトンが高収率で得られた。また、ケイ素上にフェニル基が存在しない基質を用いた場合はラクトン化は進行しなかった。このため、ケイ素上のフェニル基は反応には不可欠ではないものの、触媒反応の効率化には大きな働きを示すことが明らかになった。

(6) 反応は高い位置及び立体選択性で進行し、1気圧の二酸化炭素雰囲気下で種々の内部アルキンを効率良く変換することに成功した。

(7) 一方、アルキンの代わりにアレンを不飽和化合物基質とした場合には環化反応は進行せず、反応はアレン末端の二重結合で選択的に進行し、アリルシラン構造を有する多置換不飽和カルボン酸を与えた。

(8) これらの反応の生成物はそれぞれ、多様な分子変換が可能なビニルシラン及びアリルシラン構造を有するため、非常に有用であった。すなわち、シララクトンが有するビニルシラン部位はクロスカップリング反応として極めて有用な檜山カップリングにより変換でき、対応する多置換不飽和カルボン酸を高収率で得ることに成功した。

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) T. Fujihara, Y. Tani, K. Semba, J. Terao, Y. Tsuji, "Copper-Catalyzed Silacarboxylation of Internal Alkynes by Employing Carbon Dioxide and Silylboranes" *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 11487-11490 (2012).

DOI:10.1002/anie.201207148. 査読あり

(2) T. Fujihara, T. Hosoki, Y. Katafuchi, T. Iwai, J. Terao, Y. Tsuji, "Palladium-Catalyzed Esterification of Aryl Halides Using Aryl Formates without the Use of External Carbon Monoxide" *Chem. Commun.*, **48**, 8012-8014 (2012). DOI:10.1039/C2CC33944G. 査読あり

(3) T. Fujihara, K. Nogi, T. Xu, J. Terao, Y. Tsuji, "Nickel-Catalyzed Carboxylation of Aryl and Vinyl Chlorides Employing Carbon Dioxide" *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 9106-9109 (2012).

DOI:10.1021/ja303514b. 査読あり

[学会発表] (計3件)

(1) Y. Tsuji, "Long-range Steric Effect in Homogeneous Nanosize Catalysis", 1st International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials (招待講演), 2012年10月24日, Brisbane, Australia.

(2) Y. Tani, Y. Tsuji, "Copper-Catalyzed Silacarboxylation of Alkynes using Carbon Dioxide and Silylboranes", The 18th International Symposium on Homogeneous Catalysis (ISHC-18), 2012年07月10日, Toulouse, France.

(3) 谷 洋介, 辻 康之, 「二酸化炭素及びシリルボランを用いた内部アルキンの銅触媒シラカルボキシル化反応」, 第59回有機金属化学討論会, 2012年09月15日, 大阪(大阪大学吹田キャンパス)

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等

<http://twww.ehcc.kyoto-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

辻 康之 (TSUJI YASUSHI)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号 : 30144330