

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 20 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655187

研究課題名(和文) 二酸化炭素の化学的固定を指向した二元機能単核メタレート触媒の開発

研究課題名(英文) Development of bifunctional monomeric metalate catalysts for chemical fixation of carbon dioxide

研究代表者

鎌田 慶吾 (Kamada, Keigo)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：40451801

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円、(間接経費) 960,000円

研究成果の概要(和文)：二酸化炭素は、種々の有用な化成品への再生可能かつ無毒なC1源である。単純な単核タングステートが種々の常圧二酸化炭素固定化反応に対して優れた均一系触媒として機能することを見いだした。タングステンオキソ種が二酸化炭素と基質の同時活性化という二元機能を示した。本系は高い収率とアミン、2-アミノベンゾニトリル、プロパルギルアルコールを含む種々の基質への広範な適用性を示すことから、優れた触媒系であることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：Carbon dioxide is a renewable and nontoxic C1 source into various useful chemicals. I have found that a simple monomeric tungstate [WO₄]²⁻ can act as a highly efficient homogeneous catalyst for various kinds of carbon dioxide transformations at atmospheric pressure. The tungsten-oxo moiety shows bifunctional activation of both carbon dioxide and substrates. The effectiveness of the present system is evidenced by high yields and applicability to a wide range of substrates such as amines, 2-aminobenzonitriles, and propargylic alcohols.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：無機合成 二酸化炭素 触媒

1. 研究開始当初の背景

一酸化炭素やホスゲンと比較して、二酸化炭素は毒性が低く安価であるため、C1 源としての活用は工業的に重要である。二酸化炭素の化学的固定による機能物質合成では、二酸化炭素の高い安定性のため量論量以上の強酸や強塩基、反応性の高い有機金属試剤が必要であり、温和な条件下で二酸化炭素の化学的固定が可能な触媒開発が切望されていた。

2. 研究の目的

本申請研究では、「ポリオキソメタレート触媒のアニオンサイズ当たりの負電荷を大きくすることによる塩基性度の向上」というコンセプト (図 1) のもとに単核メタレート触媒を合成し、これら触媒による二酸化炭素や基質の単独あるいは同時活性化を利用した二酸化炭素の化学的固定を中心とした触媒反応系の開発を目的とした。

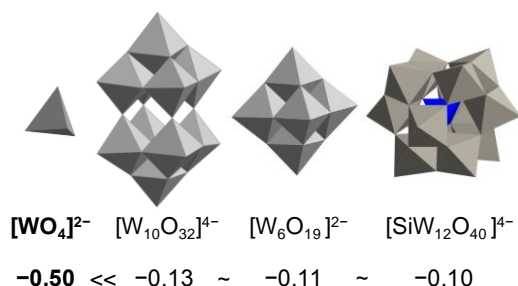


図 1. 種々のポリオキソメタレートと酸素原子数当たりの負電荷の値.

3. 研究の方法

本申請研究では、以下の 3 つの目標を設定し、相互にバランスをとりながら研究を展開した。

(1) 「ポリオキソメタレート塩基触媒の合成」: 強塩基性を示す単核メタレートの合成を行う。他金属との複合化や、担持単核金属酸化物触媒の調製も目指す。

(2) 「分子活性化機構の解明」: 種々の分光学・物理化学・計算化学的手法を用いて、(1) で開発した触媒による分子活性化モードを検討する。

(3) 「触媒反応系の開発」: 二酸化炭素や基質の同時活性化を利用した二酸化炭素の化学的固定を主眼において触媒反応系の開発を行う。(2) で得られた知見をもとに反応設計を行う。他金属との複合化によるこれまでに例のない触媒反応系の開拓も検討する。

4. 研究成果

水中でタングステン酸と量論量の水酸化テトラブチルアンモニウムと反応させることで、有機溶媒に可溶な $[\text{WO}_4]^{2-}$ のテトラブチルアンモニウム塩 $\text{TBA}_2[\text{WO}_4]$ (**I**, $\text{TBA} = [(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$) の合成に成功した。**I** のキャラクタリゼーションは元素分析・IR・Raman・CSI-MS・NMR により行った。

単核タングステート触媒が、常圧二酸化炭素を用いた 1,2-フェニレンジアミンから 2-ベンズイミダゾロンの合成に従来の無機・有機強塩基触媒 (DBU, TMG, 炭酸セシウム, etc.) を遙かに凌駕する活性を示すことを見出した。芳香族ジアミンと二酸化炭素から環状尿素誘導体の量論・触媒的合成は達成されておらず、本系が初めての成功例である。また、種々の芳香族ジアミンに適用可能であり、広範な基質適応性を示した。NMR による中間体の詳細な検討から、単核タングステートによる二酸化炭素と基質の同時活性化を明らかとした。この特異的二元機能は種々の基質への反応に適用可能であり、1 級の単純アミン、プロパルギルアルコール、2-アミノベンズニトリルから尿素誘導体、環状カーボネート、キナゾリジオンへの効率的二酸化炭素固定化反応も可能であった (図 2)。

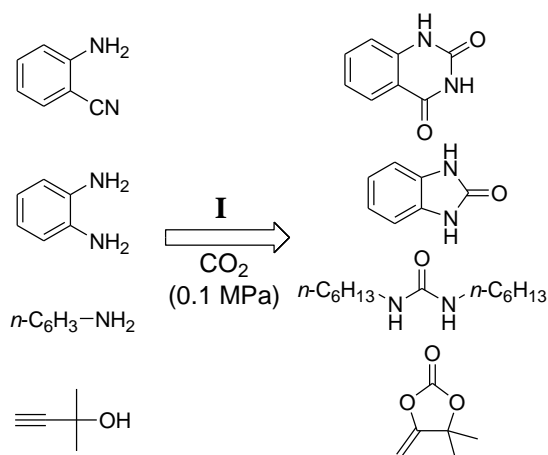


図 2. **I** を触媒とした種々の基質による常圧二酸化炭素の化学的固定化反応.

$[\text{WO}_4]^{2-}$ の共役酸の pK_a は DBU や TMG と比べて低い値にも関わらず、高い触媒活性が発現した。そこで、**I** と 1,2-フェニレンジアミンや二酸化炭素との反応性を NMR により検討した。1,2-フェニレンジアミンの溶液に **I** を加えると、アミノ基のプロトンの化学シフトが低磁場シフトし、1,2-フェニレンジアミンと **I** が水素結合していることが示唆された。化学シフトの変化量は DBU よりも **I** 存在下の方が大きく、強い水素結合によりアミノ基の求核性が向上していると考えられる。**I** の溶液に二酸化炭素を導入すると、それぞれ新たな ^{13}C 、 ^{183}W シグナルが出現した。 ^{13}C シグナルはサテライトピークが観測された。した

がって、二酸化炭素圧下において **I** は二酸化炭素付加体を形成することが分かった。一方、他のポリオキソタングステートは 1,2-フェニレンジアミンや二酸化炭素との相互作用が観測されず、**I** のみ特異的に 1,2-フェニレンジアミンと二酸化炭素を活性化できることが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5 件)

- (1) T. Kimura, K. Kamata, N. Mizuno, "A Bifunctional Tungstate Catalyst for Chemical Fixation of CO₂ at Atmospheric Pressure", *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 6700–6703.
- (2) K. Sugahara, T. Hirano, K. Kamata, N. Mizuno, "Reversible Deprotonation and Protonation Behaviors of a Tetraprotonated □-Keggin Silicodectungstate", *Inorg. Chem.* 2012, 51, 7932–7939.
- (3) T. Kimura, H. Sunaba, K. Kamata, N. Mizuno, "Efficient [WO₄]²⁻-Catalyzed Chemical Fixation of Carbon Dioxide with 2-Aminobenzonitriles to Quinazoline-2,4(1*H*,3*H*)-diones", *Inorg. Chem.* 2012, 51, 13001–13008.
- (4) K. Sugahara, T. Kimura, K. Kamata, K. Yamaguchi, N. Mizuno, "A Highly Negatively Charged □-Keggin Germanodectungstate Efficient for Knoevenagel Condensation", *Chem. Commun.* 2012, 48, 8422–8424.
- (5) K. Kamata, T. Kimura, H. Sunaba, N. Mizuno, "Scope of Chemical Fixation of Carbon Dioxide Catalyzed by a Bifunctional Monomeric Tungstate", *Catal. Today* 2014, 226, 160–166.

[学会発表] (計 12 件)

- (1) 菅原紘成, 木村季弘, 鎌田慶吾, 山口和也, 水野哲孝, "新規二原子欠損型ポリオキソタングステートによる高効率 Knoevenagel 縮合反応", 第 2 回 CSJ 化学フェスタ 2012, 東京, 2012 年 10 月 15 日.
- (2) 木村季弘, 鎌田慶吾, 水野哲孝, "二元機能タングステート触媒による常圧二酸化炭素の化学的固定化", 日本化学会第 93 春季年会, 滋賀, 2013 年 3 月 22 日.
- (3) 鎌田慶吾, "ポリオキシメタレートを基盤とした高機能触媒の設計", 日本化学会第 93 春季年会, 滋賀, 2013 年 3 月 24 日.
- (4) 菅原紘成, 平野智久, 木村季弘, 鎌田慶吾, 山口和也, 水野哲孝, "二原子欠損 □-Keggin 型ポリオキソタングステートの可逆的プロトン化・脱プロトン化挙動とその触媒作用", 日本化学会第 93 春季年会, 草津, 2013 年 3 月 22 日.

- (5) 砂場葉菜子, 木村季弘, 鎌田慶吾, 水野哲孝, "単核タングステート触媒による 2-アミノベンゾニトリルと二酸化炭素からの効率的キナゾリンジオン合成", 日本化学会第 93 春季年会, 草津, 2013 年 3 月 22 日.
- (6) Toshihiro Kimura, Keigo Kamata, Noritaka Mizuno, "Efficient Chemical Fixation of CO₂ at Atmospheric Pressure Catalyzed by a Monomeric Tungstate", 7th International Symposium on Acid-Base Catalysis (ABC-7), Tokyo, Japan, 2013/05/13. (口頭発表)
- (7) Kosei Sugahara, Toshihiro Kimura, Keigo Kamata, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno, "Efficient Knoevenagel Condensation Catalyzed by A Highly Negatively Charged γ-Keggin Germanodectungstate", The 7th International Symposium on Acid-Base Catalysis, Shinagawa, 2013/05/13. (ポスター発表)
- (8) 菅原紘成, 鎌田慶吾, 山口和也, 水野哲孝, "二原子欠損型ポリオキシメタレートによる高効率塩基触媒反応", 第 2 回 JACI/GSC シンポジウム, 大阪, 2013 年 6 月 7 日. (ポスター発表)
- (9) Kosei Sugahara, Toshihiro Kimura, Keigo Kamata, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno, "Efficient Knoevenagel Condensation by a Highly Negatively Charged Divacant Germanotungstate Catalyst", The 16th International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis, Sapporo, 2013/08/07.
- (10) 佐竹直人, 菅原紘成, 鎌田慶吾, 水野哲孝, "高負電荷ゲルマノタングステート触媒によるアルコール類のアシル化反応", 第 3 回 CSJ 化学フェスタ 2013, 東京, 2013 年 10 月 22 日. (ポスター発表)
- (11) Kosei Sugahara, Keigo Kamata, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno, "Highly Efficient Base-Catalyzed Reactions by a Lacunary Polyoxometalate", The 4th Asia-Oceania Conference on Green and Sustainable Chemistry, New Taipei City, Taiwan, 2013/11/05. (ポスター発表)
- (12) 菅原紘成, 佐竹直人, 鎌田慶吾, 水野哲孝, "高負電荷ゲルマノタングステートによるアルコールの高効率アシル化反応", 第 113 回触媒討論会, 豊橋, 2014 年 3 月 27 日. (口頭発表)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

鎌田 慶吾 (Keigo Kamada)

東京大学・大学院工学系研究科・助教

研究者番号：40451801