様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９－１、Ｚ－１９　（共通）

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

平成　２９　年　　５　月　３０　日現在

機関番号：　１４３０１
研究種目：　挑戦的萌芽研究
研究期間：　2015～2016
課題番号：　１５Ｋ１３７５５

研究課題名（和文）固体触媒と均一系触媒の融合による二酸化炭素固定化反応の新手法創出

研究課題名（英文）Development of carbon dioxide fixation methods by using heterogeneous and homogeneous catalysts

研究代表者

藤原　哲晶（Fujihara, Tetsuaki）

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：３０３７４６９８

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　3,000,000円

研究成果の概要（和文）：二酸化炭素を有機資源へと再生する物質変換法の開発は重要な研究課題の１つである．本申請課題では，光エネルギーから電子を取り出し，この電子を炭素－炭素結合形成を伴う二酸化炭素固定化反応の駆動力として利用する遷移金属錯体触媒系の開発を目的として研究を行った．光エネルギーを利用する触媒的なカルボキシル化反応の実現には至らなかったものの，アルケニルおよびアリールトリフラートのカルボキシル化反応が，コバルトおよびニッケル錯体を触媒して効率的に進行することを明らかにした．また，安価で入手容易な塩化マグネシウムが，エポキシドと二炭化炭素から環状炭酸エステルを合成する際の有用な触媒となることを見出した．

研究成果の概要（英文）：Transformation that regenerates carbon dioxide into organic resources is one of important research subjects. In this research, we have studied aiming at the development of a catalyst system driven by light energy. We developed cobalt and nickel catalyzed carboxylation reaction of alkenyl and aryl triflates using carbon dioxide. We also found that magnesium chloride, which is inexpensive and easily available, is a useful catalyst for the synthesis of cyclic carbonate from epoxide and carbon dioxide.

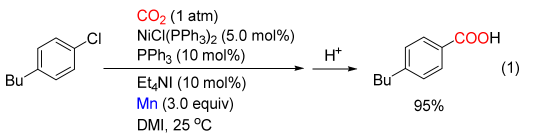
研究分野：　有機金属化学

キーワード：　二酸化炭素　均一系触媒　不均一系触媒　コバルト　マグネシウム

１．研究開始当初の背景

二酸化炭素を炭素源とし，再度有機資源へと再生する物質変換法の開発は，今後の人類社会の発展に大きく寄与する重要な研究課題の１つである．しかし，二酸化炭素は熱力学的に安定な化合物であり反応性が乏しく，その化学変換を効率的に実現するのは必ずしも容易ではない．また，この際，環境に優しい光エネルギーを二酸化炭素固定化反応の駆動力として用いることができれば，形は異なるものの人工光合成を実現することになり非常に興味深い．

我々は，有機合成化学的なアプローチとして，遷移金属触媒を活用する二酸化炭素固定化反応の開発を進めている．最近，以下に示すカルボキシシル化反応を見出した．ハロゲン化アリールは，遷移金属触媒反応において反応基質として広く利用される有機化合物である．塩化アリール類は安価で入手容易ではあるが，炭素−塩素結合が強いため反応性に乏しく，基質としての利用は難しいとされてきた．我々は，ニッケル触媒を用い，マンガンを還元剤として用いたとき，塩化アリールのカルボキシシル化反応が効率よく進行することを見出した（*J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9106，式 1）．



２．研究の目的

本申請課題では，光エネルギーから電子を取り出し，この電子を炭素−炭素結合形成を伴う二酸化炭素固定化反応の駆動力として利用する遷移金属錯体触媒系の開発を目的とする．この目的達成のために，硫化カドミウムや硫化亜鉛といった半導体光触媒を共存させ，光照射により生成する電子を還元に利用する光二酸化炭素固定化触媒系の構築を行う．

本申請課題は，有機合成化学的見地から光エネルギーを用いて二酸化炭素固定化を実現しようとする試みであり，このような反応を効率的な触媒プロセスとして確立できれば，カルボン酸やエステル類の新たな合成法として魅力的であり社会的な意義も大きい．加えて，光エネルギーを駆動力として二酸化炭素の固定化を実現することができれば，光合成プロセスが実現している炭酸固定に一歩近づくことができる新しい成果となる．昨今叫ばれている自然エネルギー利用の観点からも意義のある研究となる．

３．研究の方法

硫化カドミウムや硫化亜鉛といった半導体光触媒の活用を考えたとき，これらは不均一系触媒であり，反応効率を高めるためには固体還元剤を用いた均一系触媒によるカルボキシシル化反応の更なる知見が必要である．そこで，基礎的な知見を得る目的で，我々がこれまでに見出した金属単体を還元駆動力とするカルボキシシル化反応について，利用可能な触媒の探索ならびに基質適用範囲の拡張について検討を行った．

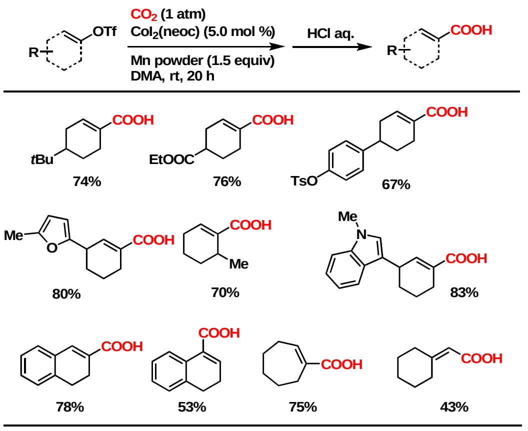
４．研究成果

<u>(1) コバルトまたはニッケル触媒を用いるアリールおよびアルケニルトリフラート類のカルボキシシル化反応</u>

アルケニルおよびアリールトリフラートは対応するアルデヒドやケトン、フェノールからそれぞれ１段階で迅速に合成することが可能である．これまでに、遷移金属触媒を用いたカップリング反応における基質としてハロゲン化物の等価体として広く利用されてきた．しかし，二酸化炭素固定化反応の基質としてはほとんど利用されていない点に着目し，アルケニルおよびアリールトリフラートを基質とするカルボキシシル化反応の開発に着手した．

触媒量のコバルト錯体を用い，還元剤であるマンガン粉末存在下，*N,N*-ジメチルアセトアミド（DMA）溶媒中，常温・常圧の二酸化炭素雰囲気下で反応を行った．その結果，様々なアルケニルトリフラートから，対応するカルボン酸が中程度から良好な収率で得られることが分かった(スキーム 1)．

Scheme 1.

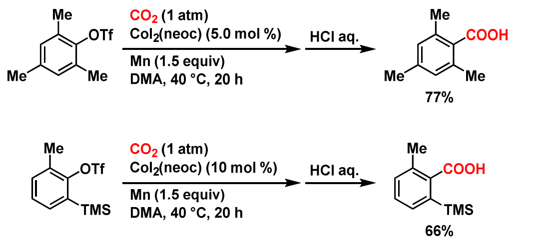


官能基許容性に関しても良好で，エステル基やヘテロ環を含む基質においても，それらを損なうことなく目的のカルボン酸が得られた．これらの結果より，コバルト触媒がマンガン粉末を用いる還元的な二酸化炭素固

定化反応に有用であることが示された．

また，反応点の近傍が極めて込み入っているアリールトリフラートを基質として用いた場合にもコバルト触媒が有効であり，反応温度を 40 ℃にすることで，対応する安息香酸誘導体が効率良く得られることを明らかにした(スキーム 2)．

Scheme 2.



反応点近傍がかさ高い基質を用いたカルボキシル化反応は，我々が以前に開発したニッケル触媒を用いた塩化アリール類のカルボキシル化反応では実現できていなかった．本成果は，コバルト触媒を用いたアリールトリフラートのカルボキシル化反応に特徴的な結果である．

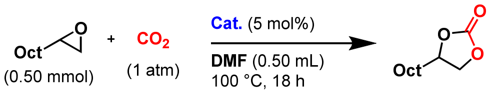
(2) 塩化マグネシウムを用いたエポキシドと二酸化炭素からの環状炭酸エステル合成

エポキシドと二酸化炭素から環状炭酸エステルを合成する手法の開発は，二酸化炭素の固定化反応開発という面と生成物である環状炭酸エステルが化成品の原料や有機合成の中間体になるという利用の面から，重要な研究課題である．これまでにさまざまな触媒反応系の開発が進められてきた．近年は，精密に設計された配位子を用いて，高い触媒回転数や幅広い基質適用範囲を示す反応系の開発が進められている（例えば，総説：C. Maeda, Y. Miyazaki, T. Ema, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 1482 など）．

本研究では，安価で入手容易な塩化マグネシウムが有用な触媒となることを見出した．触媒量の塩化マグネシウム存在下，*N*,*N*-ジメチルホルムアミド（DMF）溶媒中，常圧の二酸化炭素雰囲気下，100 ℃ で反応を行った．その結果，高効率で対応する環状炭酸エステルが得られた．触媒について様々な比較検討を行ったところ，本反応条件においては塩化マグネシウムが最も有効に機能することが分かった（スキーム 3）．一方，同条件で様々な触媒を比較検討したが塩化マグネシウムが最も高活性であった．

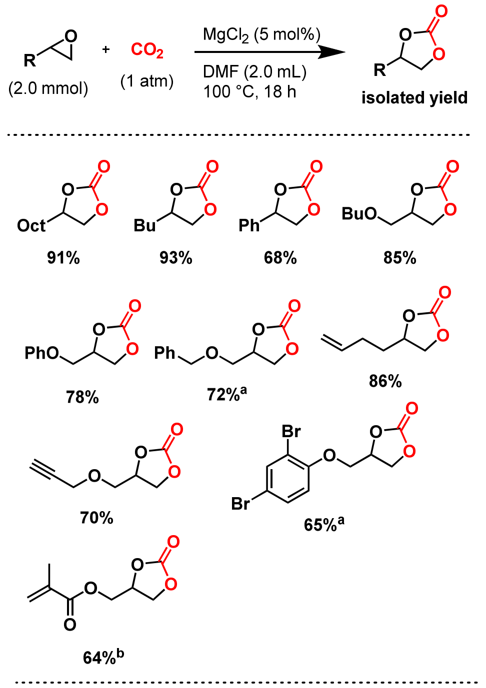
この塩化マグネシウム触媒を用いた反応系において，エポキシドの基質適用範囲を検討した．その結果，さまざまな基質を用いた反応において，目的とする環状炭酸エステルが中程度から良好な収率で得られることが分かった（スキーム 4）．官能基許容性に関しても比較的良好で，炭素−炭素多重結合部位を含む基質を用いても，それらを損なうことなく目的のカルボン酸が得られた．

Scheme 3.



Cat	conv. (%)	GC yield (%)
$MgCl_2$	>99	90
$MgBr_2$	>99	88
MgF_2	8	n.d.
$ZnCl_2$	92	65
LiBr	77	65
without $MgCl_2$	4	n.d.

Scheme 4.



[a] Substrate 0.50 mmol scale.

[b] Substrate 0.50 mmol scale, $MgCl_2$ (10 mol%), at 40 °C, 5 h.

以上のように，二酸化炭素を用いる触媒的な固定化反応の開発には成功した．これらは，本研究目的を実現するために重要な知見である．しかし，当初の研究目的であった光エネルギーを利用する触媒的なカルボキシル化反応の実現には，本研究期間内では至らなかった．今後，光触媒を専門とする研究者との議論を通じて，本研究の狙いに適した光触媒の開発も含めて，更なる検討が必要であると考えている．

５．主な発表論文等
〔雑誌論文〕（計２ 件）
(1) T. Fujihara, M. Inokuchi, T. Mizoe, K. Nogi, J. Terao, Y. Tsuji, “Synthesis of Cyclic Carbonates from Epoxides and Carbon Dioxide Catalyzed by $MgCl_2$”, ***Chem. Lett.***, in press (2017). DOI: 10.1246/cl.170252

(2) K. Nogi, T. Fujihara, J. Terao, Y. Tsuji, “Cobalt- and Nickel-Catalyzed Carboxylation of Alkenyl and Sterically Hindered Aryl Triflates Utilizing CO_2”, ***J. Org. Chem.***, **80**, 11618-11623 (2015). DOI:10.1021/acs.joc.5b02307

〔学会発表〕（計 6 件）
(1) 藤原哲晶, 「遷移金属錯体触媒を活用する二酸化炭素固定化反応の開発」(招待講演), フロンティア機能物質創製センター第 3 回シンポジウム, 1月21日 (2017), 兵庫県立大学（兵庫県赤穂郡上郡町）.

(2) 井口雅貴, 溝江大我, 野木馨介, 藤原哲晶, 寺尾潤, 辻康之,「塩化マグネシウムを触媒とした二酸化炭素とエポキシドからの環状カーボネート合成」, 第 25 回石油学会関西支部研究発表会, 12 月 9 日 (2016), 京都大学（京都).

(3) 井口雅貴, 溝江大我, 野木馨介, 藤原哲晶, 寺尾潤, 辻康之,「塩化マグネシウム触媒によるエポキシドと二酸化炭素からの環状炭酸エステル合成」, 第 6 回ＣＳＪ化学フェスタ 2016, 11 月 16 日 (2016), タワーホール船堀（東京).

(4) 井口雅貴, 溝江大我, 野木馨介, 藤原哲晶, 寺尾潤, 辻康之,「塩化マグネシウムを触媒とする二酸化炭素とエポキシドを用いた環状炭酸エステル合成」, 第 96 春季年会, 3 月 27 日 (2016), 同志社大学（京田辺).

(5) Keisuke Nogi, Tetsuaki Fujihara, Jun Terao, Yasushi Tsuji, “Reductive Coupling Reaction of Alkynes, Acrylates and Carbon Dioxide under Cobalt Catalysis”, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem), 12 月 15-20 日 (2015), Hawaii (USA).

(6) 藤原哲晶,「遷移金属錯体触媒を用いる二酸化炭素固定化反応の開発」(招待講演), 平成 27 年度 触媒学会ファインケミカルズ合成触媒研究会セミナー, 5 月 22 日(2015), 京都大学桂イノベーションプラザ（京都).

〔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
http://twww.ehcc.kyoto-u.ac.jp/

６．研究組織
(1)研究代表者
藤原　哲晶（FUJIHARA, Tetsuaki）
京都大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：30374698