

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 22 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550115

研究課題名(和文) 親電子的反応性をもつ活性二酸化炭素種の調製と炭素-炭素不飽和結合への固定化

研究課題名(英文) Preparation of CO₂ species with electrophilic reactivity and fixation into unsaturated carbon-carbon bonds

研究代表者

服部 徹太郎 (Hattori, Tetsutaro)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：70241536

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：CO₂は、豊富で安価かつ再生可能な炭素資源であり、その合成化学的な利用法の開発はグリーン・サステイナブルケミストリーにおける重要な課題の一つである。我々はAlX₃とR₃SiXを用いてCO₂を活性化できるという全く新しい知見を得ている。本研究では、この現象を詳細に調べて、その原理を展開することにより、R₃SiB(C₆F₅)₄によるCO₂の活性化、これを利用する芳香族化合物のカルボキシル化とオレフィン類のヒドロカルボキシル化に成功した。

研究成果の概要(英文)：As CO₂ is an abundant, inexpensive, and renewable carbon source, the development of a method for its synthetic use is one of the most important subjects in green sustainable chemistry. Recently, we have found that CO₂ can be activated by the combined use of AlX₃ and R₃SiX. By examining this phenomenon and extending its principles, we have succeeded in the activation of CO₂ with R₃SiB(C₆F₅)₄ and its applications to the carboxylation of aromatic compounds and the hydrocarboxylation of olefins.

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 活性化 カルボキシル化 ヒドロカルボキシル化

1. 研究開始当初の背景

CO₂ は、豊富で安価かつ再生可能な炭素資源であり、その効率的な固定化法の開発は持続可能な社会の実現を目指すグリーン・サステナブルケミストリーにおける重要な課題の一つである。CO₂ を有機化合物へ固定化する方法は種々検討されているが、そのほとんどが、アニオン性試薬の CO₂ への求核的反応によっている。これに対して、CO₂ をアルミニウム Lewis 酸で活性化し、芳香族炭化水素を親電子的にカルボキシル化できることが知られている (Olah et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11379)。しかし、CO₂ の炭素 - 炭素不飽和結合への親電子的反応性は低く、また、強いアルミニウム Lewis 酸に起因する基質のカップリングや置換基の転位などの副反応が起こるために、カルボン酸の収率が低く、合成法としては用いられてこなかった。申請者らは、R₃SiX がこの親電子的反応を著しく促進することを見出し、種々の芳香族炭化水素を高位置選択的かつ高収率でカルボキシ化することに成功した (Hattori et al. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 7855)。また、AlX₃/R₃SiX による CO₂ の活性化に基づく反応機構を提案した。これらの知見は、ケイ素による全く新しい CO₂ 活性化法を提供するものである。

2. 研究の目的

申請者らは、AlX₃/R₃SiX により CO₂ を親電子的に活性化し、芳香族炭化水素を効率的にカルボキシル化できることを見出している。また、その活性化機構として、CO₂ が AlX₃ の作用で Si-X 結合に挿入し、ハロギン酸シリルエステル様の活性種を与える機構を提案している。本研究の目的は、1) この活性種の安定性について知見を得ること、2) CO₂ を活性化する新たな方法を開発すること、3) カルボキシル化の基質適用範囲を芳香族炭化水素以外に拡張すること、および 4) Lewis 酸による CO₂ の活性化法を他の親電子的反応へ展開することである。以上により、親電子的反応性をもつ活性 CO₂ 種の発生法とその固定化の化学の確立を目指した。また、Lewis 酸によっては、基質の炭素 - 炭素不飽和結合のメタル化が起こるため、これについても調べた。

3. 研究の方法

(1) 活性 CO₂ 種の安定性の評価

活性 CO₂ 種の「調製段階」と有機化合物への「固定化段階」を分離し、「固定化段階」を官能基共存性の高い中性・塩基性条件下で行えるかどうかを調べるために、1) 反応温度、CO₂ 圧、Lewis 酸や溶媒の種類について、活性 CO₂ 種が効率的に得られる反応条件を調べた。次に、2) 調製した活性 CO₂ 種の窒素や CO₂ 雰囲気下、中性または塩基性条件下での安定性を調べた。

(2) 非強酸性条件下での活性 CO₂ 種の発生法の開発

AlX₃/R₃SiX による CO₂ の活性化では、強い Lewis 酸 AlX₃ が必要であり、このことが基質適用性を狭めている。この活性化反応では、反応系中で AlX₃ と R₃SiX からシリルカチオンが生じ、CO₂ と反応していると考えられる。そこで、AlX₃/R₃SiX 以外の試薬でシリルカチオンあるいはその等価体を発生させ、中性または塩基性条件下で CO₂ を活性化することを試みた。

(3) CO₂ 雰囲気下 R₃SiB(C₆F₅)₄ による芳香族化合物のカルボキシル化

R₃SiB(C₆F₅)₄ で活性化された CO₂ 種によるカルボキシル化の芳香族炭化水素、ヘテロ芳香族化合物への適用性を調べた。

(4) R₃SiB(C₆F₅)₄/R'₃SiH によるオレフィン類のヒドロカルボキシル化

オレフィン類のヒドロカルボキシル化について、基質適用性や最適反応条件を調べた。

(5) R₃SiB(C₆F₅)₄ による CO₂ 活性化法の他の親電子的反応への展開

R₃SiB(C₆F₅)₄ による CO₂ 活性化法を利用して、CO₂ を親電子試薬とする新たな反応を検討した。

4. 研究成果

(1) 活性 CO₂ 種の安定性の評価

AlX₃/R₃SiX による CO₂ の活性化の条件を、溶媒、R₃SiX の種類、CO₂ 圧、反応温度などについて最適化し、生成する活性種の窒素雰囲気下での安定性を、メシチレンで活性種を捕捉し、得られるカルボン酸の生成量から見積った。その結果、窒素雰囲気下でもカルボン酸は得られ、活性種が、室温、窒素雰囲気下で比較的安定なことがわかった。しかし、溶媒に溶解している CO₂ の濃度が減少するにつれて分解することがわかった。これは、活性種の生成が平衡反応であることを示している。活性種は、一気圧の CO₂ 雰囲気下では、ある程度の安定性であるため、活性種の「調製段階」と「固定化段階」は分離できる。そこで、活性 CO₂ 種を調製したのちに、反応液を中和し、IR で分析したが、クロロギン酸シリルに帰属される吸収は認められなかった。また、クロロギン酸シリルを別途合成して酸に対する安定性と求電子反応性を調べるべく、ホスゲンとシラノールの反応を試みたが、合成できなかった。

(2) 非強酸性条件下での活性 CO₂ 種の発生法の開発

シリルカチオンが発生すると考えられる種々の試薬を用いて、CO₂ を活性化する実験を行った。その結果、Ph₃CB(C₆F₅)₄ と R₃SiH により CO₂ を活性化できることを見出した。シリルカチオン R₃SiB(C₆F₅)₄ を予め調製する

と活性化の効率は向上し、メシチレンを $R_3SiB(C_6F_5)_4$ 基準で定量的にカルボキシル化できた。また、この反応は、かさ高いピリジン系塩基の存在下にも進行することを見出し、塩基性条件下で CO_2 を活性化し、有機化合物に固定化することに世界で初めて成功した。

(3) CO_2 雰囲気下 $R_3SiB(C_6F_5)_4$ による芳香族化合物のカルボキシル化

芳香族化合物について基質適用性を調べたところ、10種類のアレーン類で対応するカルボン酸が、 $R_3SiB(C_6F_5)_4$ の合成に用いた R_3SiH を基準として37~100%の収率で得られた。この成果は、Chem. Lett. 紙に速報した。また、ヘテロ芳香族化合物では、ベンゾチオチオフェンやチオフェン類を、低収率ながらカルボキシル化できることがわかった。また、オレフィンも、置換基を工夫して重合を抑えれば、カルボキシル化できる可能性が示された。

(4) $R_3SiB(C_6F_5)_4/R_3SiH$ によるオレフィン類のヒドロカルボキシル化

オレフィン類のカルボキシル化について種々検討したところ、ヒドロシラン類 R_3SiH の存在下に、 $R_3SiB(C_6F_5)_4$ で活性化された CO_2 を反応させると、ヒドロカルボキシル化が進行することを見出した。基質適用性を調べたところ、1,1-ジフェニルエチレン骨格をもつ化合物で中程度から良い収率でカルボン酸が得られた。また、この反応は、Lewis酸として、 $AlCl_3$ や $EtAlCl_2$ を用いても進行することを見出した。この際、クロロシラン R_3SiCl を加えると収率が向上することから、 CO_2 の活性化を経る機構がはたらいっていることが強く示唆される。しかし、アルミニウムによるオレフィンのメタル化も並発していることが確かめられた。

(5) $R_3SiB(C_6F_5)_4$ による CO_2 活性化法の他の親電子的反応への展開

向山反応や櫻井-細見反応など種々の反応を検討したところ、1,1-ジフェニルエチレン類に比べてより酸に対して敏感な1,1-ジフェニルアレーン類のタンデムカルボキシル化-環化反応が塩基性条件下に進行することを見出した。また、ビニルシラン類の置換型カルボキシル化が $AlCl_3$ を用いると進行することを見出した。

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) Koji Nemoto, Satoru Onozawa, Megumi Konno, Naoya Morohashi, and Tetsutaro Hattori, "Direct Carboxylation of Thiophenes and Benzothiophenes with the Aid of $EtAlCl_2$," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2012**, 85, 369–371 (査読あり)

(<http://dx.doi.org/10.1246/bcsj.20110335>).

2) 今野 恵, 根本耕司, 服部徹太郎, " AlX_3/R_3SiX または R_nAlX_{3-n} を用いる二酸化炭素による芳香族化合物の直接カルボキシル化", *ケミカルエンジニアリング*, **2012**, 57, 208–213 (査読なし).

3) Megumi Konno, Masafumi Chiba, Koji Nemoto, and Tetsutaro Hattori, "Electrophilic Aromatic Substitution of Arenes with CO_2 Mediated by $R_3SiB(C_6F_5)_4$," *Chem. Lett.* **2012**, 41, 913–914 (査読あり)

(<http://dx.doi.org/10.1246/cl.2012.913>).

〔学会発表〕(計8件)

1) 千葉真史, 田中信也, 服部徹太郎, "Lewis酸で活性化された二酸化炭素によるアルケン類の親電子的ヒドロカルボキシル化", 日本化学会第94春季年会(2014.3.27–30, 名古屋).

2) 今野 恵, 根本耕司, 小野澤 智, 千葉真史, 佐々木陽祐, 田中信也, 服部徹太郎, " Me_2AlCl を用いるインドール類のエトキシカルボニル化および N-(1-ナフチル)カルバモイル化", 第60回有機金属化学討論会(2013.9.12–14, 東京).

3) 今野 恵, 根本耕司, 小野澤 智, 千葉真史, 佐々木陽祐, 田中信也, 服部徹太郎, " Me_2AlCl を用いるインドール類のカルボキシル化, エトキシカルボニル化および N-(1-ナフチル)カルバモイル化", 日本化学会第93春季年会(2013.3.22–25, 滋賀).

4) Megumi Konno, Masafumi Chiba, Shinya Tanaka, Tetsutaro Hattori, and Sotaro Miyano, "Direct Carboxylation of Arenes with CO_2 Mediated by $R_3SiB(C_6F_5)_4$," *The 7th International Forum on Chemistry of Functional Organic Chemicals (IFOC-7)* (2012.11.18–19, 東京).

5) 千葉真史, 大窪 諒, 今野 恵, 諸橋直弥, 服部徹太郎, "in situ アルミニウム化を鍵とするインドール類のアミド化反応", 化学系学協会東北大会(2012.9.15–16, 秋田).

6) 今野 恵, 千葉真史, ネットンド・ムチェム, 諸橋直弥, 服部徹太郎, "シリルカチオンによる二酸化炭素を用いた芳香族化合物のカルボキシル化", 化学系学協会東北大会(2012.9.15–16, 秋田).

7) 今野恵, 根本耕司, 諸橋直弥, 服部徹太郎, " $Ph_3SiCl/AlBr_3$ による CO_2 の活性化と固定化", 化学系学協会東北大会(2011.9.17–18, 仙台).

8) Megumi Konno, Satoru Onozawa, Koji Nemoto, Naoya Morohashi, and Tetsutaro Hattori,

“Me₂AlCl-Mediated ethoxycarboxylation of indoles and pyrroles with ethyl chloroformate,”
6th Taiwan-Japan and 1st Asia International Symposium on Chemical-Environmental-Biomedical Technology (September, 4-7, 2011, Taiwan).

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕
出願状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等
<http://www.che.tohoku.ac.jp/orgsynth/ronbun.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

服部 徹太郎 (Hattori, Tetsutaro)
東北大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：70241536

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：