

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 15 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655082

研究課題名(和文) 二酸化炭素のカルベン活性種を経由する触媒的固定化

研究課題名(英文) Catalytic Carbon Dioxide Fixation via Carbene Species

研究代表者

南方 聖司 (Minakata, Satoshi)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：90273599

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)：金属触媒存在下、ジシランと二酸化炭素からのカルベン様活性種の創製について検討した。まず、ジシランのケイ素-ケイ素結合の切断が可能な金属のスクリーニングを検討した結果、Pd, Pt, Cuなどが適していることを見出した。続く二酸化炭素との反応による金属カルベノイド生成に対して、配位子も含めた検討を行ったところ、カルベン配位子を有する触媒が適していることが判明した。実際に、スチレンとの反応において二酸化炭素を補した化合物を得ることができた。

研究成果の概要(英文)：Preparation of a metal carbenoid by the reaction of carbon dioxide with disilane in the presence of transition metal catalyst has been investigated. We first investigated the cleavage of the silicon-silicon bond of disilane by transition metal catalysts. After extensive screening of metal catalysts, we found that Pd, Pt, and Cu catalysts were suitable for the silicon-silicon bond cleavage. For the reaction with carbon dioxide, further investigation of catalyst system using several ligands demonstrated that NHC-complex showed high reactivity toward the metal carbenoid formation. Indeed, the reaction of the carbenoid with styrene afforded the product that included carbon dioxide as a C1 unit.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・合成化学

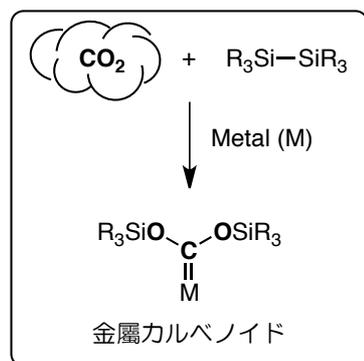
キーワード：二酸化炭素 カルベン アルケン シクロプロパン

1. 研究開始当初の背景

二酸化炭素は、大気中へ排出される物質の中でも、炭素原子を含んでいることから有機合成の C1 源として有効に利用できる。特に、二酸化炭素を C1 源とし、付加価値のより高い有機物質へ誘導できれば、医薬品のみならず機能性材料の中間体となる。しかし、二酸化炭素は酸化状態が高いことから熱力学的には非常に安定である。このため二酸化炭素の活性化あるいは固定化には、金属試薬（触媒）、高圧、強酸あるいは強い求核剤や塩基などの使用が必要である。これらいずれの手法をみても、二酸化炭素の化学的固定化は、その中心炭素の求電子性を利用するものが殆どである。特に、二酸化炭素を遷移金属で活性化する方法は現在もなお精力的に研究されているが、基質の殆どがアセチレンやアルケン類に限られ、その反応で得られる生成物はカーボネートやラクトン類に偏っているのが現状である (*Chem. Rev.* 2007, 107, 2365-2387.)。

これまでに応募者は、次亜ヨウ素酸 *tert*-ブチルを活用するアリルアルコールやプロパルギルアルコールへの常圧二酸化炭素固定に成功している (*Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, 49, 1309-1311.)。本研究では、これまでとは観点を換え、ケイ素と酸素の強い親和性を活かした、二酸化炭素からジシロキシ金属カルベノイドの創製を目論み、その反応性の高さから付加価値の高い様々な物質の合成を目指す。

二酸化炭素のカルベン種への変換



2. 研究の目的

本研究の目的は、ジシランと金属によって形成されるケイ素-金属間への二酸化炭素の挿入反応と、それに続くもう一方のケイ素原子の転位反応を経る金属カルベノイド種の発生に基づいた二酸化炭素固定化反応の創成である。さらに、発生した金属カルベノイド種を、付加価値の高い様々な物質の合成に利用する。例えば、入手容易なイミン類との反応でアジリジンに変換し、これはフッ化物イオンで処理することにより、容易にアミ

ノ酸へと導くことができる。用いる金属に対して光学活性な配位子を適用することにより、キラルなアミノ酸合成にも展開する。また、この金属カルベノイドを C-H 結合への挿入反応にも活用し、ヘテロ原子の α 炭素やベンジル位炭素の CH 活性化によるアセタール化に応用する。本研究では以上の点を明らかにし、様々な化学反応に適用できる金属カルベノイド種を二酸化炭素から触媒的に発生させる方法論を確立する。

3. 研究の方法

目的のカルベン様活性種の創製は、ケイ素-ケイ素結合切断に続く、二酸化炭素の挿入、転位を経て形成されるという反応設計に基づいている。以下の項目に従って研究を進める。

(1) ケイ素-ケイ素結合の切断およびジシロキシカルベノイドの形成が可能な金属のスクリーニングを行う。予備的な文献調査で両機能を備えた金属は Pd, Pt, Cu などであることが判っているので、これらの金属を中心に配位子も含めた検討を行う。配位子としては、ケイ素の転位段階の生起のし易さとカルベン錯体の安定性を考慮し、ドナー性リガンドであるホスフィン系や NHC 系の配位子を主に検討する。

(2) ジシランはできるだけ汎用性の高いものとして鎖状を使用したいが、ケイ素-ケイ素結合切断を司る金属種によって使い分けが必要となる。例えば、Pd を適用する場合は環状の歪んだジシランを用い、Pt の場合は鎖状ジシランを検討する。いずれにしてもカルベン錯体の金属の違いによる反応性に帰結されるので、それぞれフィードバックしながら基質と金属の選定を検討する必要がある。

(3) カルベノイド錯体の単離に挑戦する。かなり活性な錯体であることが予想されるのでグローブボックス等を駆使して、単結晶を作成し、X 線結晶構造解析を検討する。単離が困難な場合は NMR などのスペクトル解析によってその生成を確認する。

(4) 二酸化炭素の状態について最適条件を調べる。即ち、常圧で目的の反応が進行することが理想であるが、超臨界状態もその特異な溶媒効果を期待して、併せて検討する。

(5) 錯体の反応挙動について調べる。例えば、アルケン、ケトン、アルデヒドあるいはイミン等との反応を検討し、小員環合成を図る。また、ヘテロ原子の α 炭素の CH への挿入やベンジル位を持つ化合物のベンジル位への炭素ユニット導入反応を検討する。

(6) 上記の反応を触媒反応へと展開する。本反応は基本的に触媒化が可能である。そこで効率的な触媒反応サイクルの構築を行うとともに、様々な基質（アルケン、カルボニル化合物、イミンなどの不飽和化合物）へと応用し本反応の一般性を図る。

4. 研究成果

目的とするカルベン様活性種の創製について、ケイ素-ケイ素結合切断に続く、二酸化炭素の挿入、転位を経て形成されるという反応設計に基づいて検討した。

ケイ素-ケイ素結合の切断およびジシロキシカルベノイドの形成が可能な金属のスクリーニングを行った。その結果、予測したとおり、Pd, Pt, Cuなどの金属がケイ素-ケイ素結合切断に適していることを見出した。これらの金属を中心に配位子も含めた検討を行ったところ、配位子としては、ケイ素の転位段階に対して、カルベン錯体が適しており、種々条件を精査したところ、効率的に二酸化炭素を補足した化合物を得ることができた。

ジシランはできるだけ汎用性の高いものとして鎖状を使用したいが、ケイ素-ケイ素結合切断を司る金属種によって使い分けが必要であった。Pdを適用する場合は環状の歪んだジシラン、Ptの場合は鎖状ジシランが適していることが判明した。

二酸化炭素との反応を行い、カルベノイド錯体の単離に挑戦したが、かなり活性な錯体であり、その単離および結晶化には至らなかった。グローブボックス中や、極低温化でも検討したが、単離には至らなかった。

そこで、カルベノイド錯体を反応系内で調製し、代表的なアルケンであるスチレンと反応させたところ、少量のシクロプロパン誘導体が生成していることを見出した。さらに、二酸化炭素の状態について最適条件を調べた。その結果、常圧で目的の反応が進行することが分かったが、効率がよくなかったので、圧力をかけたところ、その効率は倍増した。

以上、本研究により、二酸化炭素の中心炭素をカルベン炭素へ導くという極めて斬新な合成指針を示すことができた。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 12 件)

- ① Satoshi Minakata, “Oxidative Dimerization of (Hetero)aromatic Amines Utilizing *t*-BuOI Leading to (Hetero)aromatic Azo Compounds: Scope and Mechanistic Studies”, *J. Org. Chem.*, 2013, 78 (23), pp 12090-12105, DOI: 10.1021/jo402120w
- ② Satoshi Minakata, “Metal-Free Aziridination of Styrene Derivatives with Iminoiodinane Catalyzed by a Combination of Iodine and Ammonium Iodide”, *Org. Lett.* 2013, 15, 4858-4861, DOI: 10.1021/ol402276f
- ③ Satoshi Minakata, “PCy₃-Catalyzed Ring-Expansion of Aziridinofullerenes with CO₂ and Aryl Isocyanates: Evidence for a Two-Consecutive Nucleophilic Substitution Pathway on the Fullerene Cage”, *Chem. Eur. J.* 2013, 19, 13479-13483, DOI: 10.1002/chem.201301617
- ④ Satoshi Minakata, “Hypervalent Iodine(III)-Induced Oxidative [4+2] Annulation of *o*-Phenylenediamines and Electron-Deficient Alkynes: Direct Synthesis of Quinoxalines from Alkyne Substrates under Metal-Free Conditions”, *Chem. Commun.* 2013, 49, 9266-9268, DOI: 10.1039/C3CC45469J
- ⑤ Satoshi Minakata, “A Practical Synthesis of Azobenzenes through Oxidative Dimerization of Aromatic Amines Using *tert*-Butyl Hypoiodite”, *Synthesis* 2013, 45, 1029-1033, DOI: 10.1055/s-0032-1318388
- ⑥ Youhei Takeda, Satoru Enokijima, Toshiki Nagamachi, Kazuhisa Nakayama, Satoshi Minakata, “Straightforward and Versatile Synthesis of Fullerooxazoles from C₆₀ and Carboxamides through Radical Reactions under Mild Conditions”, *Asian J. Org. Chem.* 2013, 2, 91-97, DOI: 10.1021/ajoc.201200114
- ⑦ Youhei Takeda, Toshiki Nagamachi, Katsuaki Nishikori, Satoshi Minakata, “An Inclusion Complex of C₆₀ with Organosilylated γ -Cyclodextrin: Drastic Enhancement of Apparent Solubility of C₆₀ in Nonpolar and Weakly Polar Organic Solvents”, *Asian J. Org. Chem.* 2013, 2, 69-73, DOI: 10.1021/ajoc.201200160
- ⑧ Youhei Takeda, Junpei Hayakawa, Kazuki Yano, Satoshi Minakata, “Transition-metal-free Benzylic C-H Bond Intermolecular Amination Utilizing Chloramine-T and I₂”, *Chem. Lett.* 2012, 41, 1672-1674, DOI: 10.12461/cl.2012.1672
- ⑨ Youhei Takeda, Yuta Murakami, Yuki Ikeda, Satoshi Minakata, “Nucleophilic Ring-Opening of *N*-*o*-Nosylaziridines with *N*-Chloro-*N*-Sodiocarbamate: Facile Preparation of Differentially Protected Vicinal Diamines”, *Asian J. Org. Chem.* 2012, 1, 226-230, DOI:

- 10.1021/ajoc.201200070
- ⑩ Youhei Takeda, Sota Okumura, Saori Tone, Itsuro Sasaki, Satoshi Minakata, “Cyclizative Atmospheric CO₂ Fixation by Unsaturated Amines with t-BuOI Leading to Cyclic Carbamates”, *Org. Lett.* 2012, 14, 4874-4877, DOI: 10.1021/ol302201q
- ⑪ Toshiki Nagamachi, Youhei Takeda, Kazuhisa Nakayama, Satoshi Minakata, “Selective Functionalization of Fullerenes with *N,N*-Dihalosulfonamides as an N₁ Unit: Versatile Syntheses of Aza[60]fulleroids and Aziridino[60]fullerenes and their Application to Photovoltaic Cells”, *Chem. Eur. J.* 2012, 18, 12035-12045, DOI: 10.1002/chem.201201680
- ⑫ Youhei Takeda, Sota Okumura, Satoshi Minakata, “Oxidative Dimerization of Aromatic Amines Using tBuOI under Mild Conditions: Entry to Unsymmetric Aromatic Azo Compounds”, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2012, 51, 7804-7808. DOI: 10.1002/anie.201202786

[学会発表] (計 2 件)

- ① 南方 聖司、「ヨウ素／アンモニウム塩触媒を活用したイミノヨージナンを窒素源とするアジリジン合成」ポスター発表、第 16 回ヨウ素学会シンポジウム、2013 年、千葉
- ② 奥村 壮太、利根 紗織、武田 洋平、南方聖司、「次亜ヨウ素酸 tert-ブチルを用いる不飽和アミンへの二酸化炭素固定による環状カルバマート合成」ポスター発表、第 15 回ヨウ素学会シンポジウム、2012 年、千葉

6. 研究組織

(1) 研究代表者

南方 聖司 (MINAKATA, Satoshi)
大阪大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：90273599

(2) 研究分担者

武田 洋平 (TAKEDA, Youhei)
大阪大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：60608785