

平成 26 年 6 月 12 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655139

研究課題名(和文) 光エネルギーを駆動力とする触媒的二氧化碳固定化プロセスの創製

研究課題名(英文) Catalytic Fixation of Carbon Dioxide Driven by Photoenergy

研究代表者

藤原 哲晶 (Fujihara, Tetsuaki)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：30374698

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(CO₂)はその豊富さや安全性から有用な炭素源として期待されており、その利用法の一つに触媒的な安息香酸の合成が挙げられる。本研究課題は、この二酸化炭素固定化の駆動力として光エネルギーを利用する新規触媒系の構築にある。本年度は、これらの基礎的知見を得るために、種々の遷移金属触媒を用いるカルボキシル化反応の開発を行った。その結果、安価で入手容易な塩化アリールのカルボキシル化反応がニッケル触媒を用いることにより常温常圧の二酸化炭素雰囲気下で進行することを見出した。また、コバルト触媒を用いることにより、酢酸プロパルギル類のカルボキシル化反応が進行することも見出した。

研究成果の概要(英文)：Carbon dioxide (CO₂) is environmentally friendly raw material and its utilization as sustainable carbon source is one of the most important challenges in homogeneous transition-metal catalysis. Recently, we developed the nickel-catalyzed carboxylation of aryl chlorides. The reactions proceeded under CO₂ (1 atm) at room temperature with manganese powder as a reducing reagent. Various benzoic acid derivatives could be obtained from the corresponding aryl chlorides in good to high yields. In addition, we have recently developed the cobalt-catalyzed carboxylation of propargyl acetates with CO₂ employing manganese powder. Various propargyl acetates especially bearing trimethylsilyl group on the terminal alkyne carbon were converted to the corresponding carboxylic acids in good to high yields with perfect regioselectivity.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：環境関連化学

キーワード：二酸化炭素 カルボキシル化反応 ニッケル コバルト 光エネルギー

1. 研究開始当初の背景

炭化水素の最終形態である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、二酸化炭素の排出削減や隔離技術の開発と並び、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。この問題に対する合成化学的見地からの有用なアプローチの1つが、遷移金属錯体を利用し二酸化炭素の活性化と炭素-炭素結合形成を経由しカルボン酸誘導体を得る反応の開発である。

遷移金属錯体触媒を用いるカルボキシル化反応の開発は、現在注目を集めている。中でも、生理活性物質中に存在する重要な骨格の1つである芳香族カルボン酸を得る反応として、Nolan らは金触媒を (Nolan et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8858), 岩澤らはロジウム触媒を (Iwasawa et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1251) 用い、炭素-水素結合の活性化を伴うカルボキシル化反応を報告している。これらの反応は、1気圧の二酸化炭素条件下で反応が進行する。しかし、反応に適用可能な基質が比較的高い酸性度をもつ炭素-水素結合に限定される点や配向基が必要といった制限がある。またハロゲン化アリールを基質とする触媒的カルボキシル化反応に関して、Martin らはパラジウム触媒を用いる臭化アリールのカルボキシル化反応を報告している (Martin et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15794)。この反応は、1) 効率良く進行させるために10気圧の二酸化炭素条件が必要である点、2) 基質は臭化アリールに限定される点、3) 還元剤に取り扱いが難しいアルキル亜鉛試薬を用いなければならない点、など制約が多い。また、このような炭素-炭素結合生成を伴う二酸化炭素の固定化反応において、光エネルギーを利用した研究例は皆無である。

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。

3. 研究の方法

二酸化炭素 (CO₂) はその豊富さや安全性から有用な炭素源として期待されており、その利用法の一つに触媒的な安息香酸の

合成が挙

げられる。本研究課題は、この二酸化炭素固定化の駆動力として光エネルギーを利用する新規触媒系の構築にある。これらの基礎的知見を得るために、種々の遷移金属触媒を用いるカルボキシル化反応の開発を行った。

4. 研究成果

その結果、安価で入手容易な塩化アリールのカルボキシル化反応がニッケル触媒を用いることにより常温常圧の二酸化炭素雰囲気下で進行することを見出した。4-ブチル-1-クロロベンゼンを基質とし、条件を検討したところ、配位子としてトリフェニルホスフィン、還元剤としてマンガン粉末、添加剤としてヨウ化テトラエチルアンモニウム (Et₄NI)、溶媒として1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン (DMI) を選択した場合に常温、常圧の二酸化炭素雰囲気下でカルボキシル化は進行し、単離収率 84% で目的物が得られた。またこの反応は様々な塩化アリールを用いて進行することが分かった。また、臭化アリールやフェノールから一段階で合成可能なアリールスルホナートにも適用できた。さらに、塩化アルケニルを基質として用いても、対応するカルボン酸が良好な収率で得られることを見出した。反応機構を探索するために、0価のニッケル錯体とクロロベンゼンとの反応により調製した錯体を用いて二酸化炭素との反応を行ったところ、カルボキシル化の進行には還元剤であるマンガン粉末が必要であった。このことは、系中でのニッケル1価種の発生を示唆しており、より求核力の高いこの化学種が二酸化炭素と反応すると考えている。

また、1電子移動系による触媒開発を進める観点から、コバルト触媒によるカルボキシル化反応の開発も進め、酢酸プロパルギル類を用いるカルボキシル化反応が穏和な条件で進行することも見出した。DFT 計算により反応機構解析を進めたところ、1電子還元による2価コバルト中間体の生成が二酸化炭素との反応性を向上させていることが分かった。

一方、還元駆動力としてルテニウム錯体やイリジウム錯体といった色素増感剤を用いて、光エネルギーを駆動力とするカルボキシル化反応も検討したが、現状では目的反応を進行させる反応条件は見つかっていない。

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 6 件)

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

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

Carbon Dioxide as a Carbon Source in Organic Transformation: Carbon-Carbon Bond Forming Reactions by Transition-Metal Catalysis
Y. Tsuji, T. Fujihara
Chem. Commun., **48**, 8012 (2012).

Palladium-Catalyzed Reduction of Carboxylic Acids to Aldehydes with Hydrosilanes in the Presence of Pivalic Anhydride
T. Fujihara, C. Cong, J. Terao, Y. Tsuji
Adv. Synth. Catal., **355**, 3420 (2013)

Design Principle for Increasing Charge Mobility of π -Conjugated Polymers Using Regularly Localized Molecular Orbitals
J. Terao, A. Wadahama, A. Matono, T. Tada, S. Watanabe, S. Seki, T. Fujihara, Y. Tsuji
Nature Commun., **4**, 1691 (2013)

Copper-Catalyzed Borylation of α -Alkoxyallenes with Bis(pinacolato)diboron: Efficient Synthesis of 2-Boryl-1,3-butadienes
K. Semba, T. Fujihara, J. Terao, Y. Tsuji
Angew. Chem. Int. Ed., **52** 12400 (2013).

[学会発表] (計 14 件)

銅触媒を用いる二酸化炭素固定化反応の開発ーヒドロカルボキシ化およびシラカルボキシ化ー
藤原哲晶, 徐庭華, 谷洋介, 寺尾潤, 辻康之
石油学会第 61 回研究発表会, 船堀タワーホール, 5 月 25 日(2012)

ニッケル触媒による二酸化炭素を用いた塩化アリール類のカルボキシ化反応
藤原哲晶, 野木馨介, 徐庭華, 寺尾潤,

辻康之

第 102 回有機合成シンポジウム, 早稲田大学, 11 月 8 日 (2012)

銅触媒存在下における二酸化炭素とヒドロシランを用いたアレンのヒドロカルボキシ化

久我一成, 谷洋介, 藤原哲晶, 寺尾潤, 辻康之
日本化学会第 93 春季年会, 立命館大学, 3 月 22-25 日(2013)

銅触媒存在下における二酸化炭素及びシリルボランを用いた炭素-炭素多重結合のシラカルボキシ化反応

谷洋介, 仙波一彦, 藤原哲晶, 寺尾潤, 辻康之
日本化学会第 93 春季年会, 立命館大学, 3 月 22-25 日(2013)

コバルト触媒による二酸化炭素を用いたプロパルギルエステルのカルボキシ化反応

野木馨介, 藤原哲晶, 寺尾潤, 辻康之
日本化学会第 93 春季年会, 立命館大学, 3 月 22-25 日(2013)

Copper-Catalyzed Hydrocarboxylation of Alkynes Employing carbon Dioxide and Hydrosilanes

T. Fujihara, T. Xu, K. Semba, J. Terao, Y. Tsuji
The 18th International Symposium on Homogeneous Catalysis, France, July 10 (2012)

Copper-Catalyzed Silacarboxylation of Alkynes Using Carbon Dioxide and Silylboranes

Y. Tani, K. Semba, T. Fujihara, J. Terao, Y. Tsuji
The 18th International Symposium on Homogeneous Catalysis, France, July 10 (2012)

Nickel-Catalyzed Carboxylation of Aryl Chlorides and Vinyl Chlorides with CO₂

K. Nogi, T. Xu, T. Fujihara, J. Terao, Y. Tsuji
The 18th International Symposium on Homogeneous Catalysis, France, July 10 (2012)

銅触媒を用いたアレンへの二酸化炭素固定化反応

谷洋介, 久我一成, 藤原哲晶, 寺尾潤,

辻康之
第 60 回 有機金属化学討論会, 学習院大学, 9 月 12 日 (2013)

二酸化炭素を用いたコバルト触媒存在における酢酸プロパルギルのカルボキシル化反応

野木馨介, 藤原哲晶, 寺尾潤, 辻康之
第 60 回 有機金属化学討論会, 学習院大学, 9 月 12 日 (2013)

銅触媒を用いたアレンへの二酸化炭素固定化反応

久我一成, 谷洋介, 藤原哲晶, 寺尾潤, 辻康之
第 3 回 CSJ 化学フェスタ 2013, タワーホール船堀, 10 月 21 日 (2013)

1 価のニッケル中間体を鍵とする触媒的二酸化炭素固定化反応の開発 (招待講演)

藤原哲晶
東京大学工学系研究科 化学生命工学専攻 第 6 回 ChemBio ハイブリッドレクチャー
東京大学, 11 月 9 日 (2013)

銅ヒドリドを触媒活性種とする二酸化炭素を用いたアレンのカルボキシル化

久我一成, 谷洋介, 藤原哲晶, 寺尾潤, 辻康之
石油学会関西支部 第 22 回研究発表会、東大阪 (近畿大学)、12 月 6 日(2013)

ニッケル触媒存在下二酸化炭素を炭素源とした脂肪族内部アルキンのダブルカルボキシル化反応

溝江大我, 堀本裕一朗, 藤原哲晶, 寺尾潤, 辻康之
石油学会関西支部 第 22 回研究発表会、東大阪 (近畿大学)、12 月 6 日(2013)

[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

6. 研究組織
(1)研究代表者
藤原哲晶 (京都大学)

研究者番号 : 30374698

(2)研究分担者 ()

研究者番号 :

(3)連携研究者 ()

研究者番号 :