

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 26 日現在

機関番号：14603

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26620088

研究課題名(和文) 逆分極性金属種による二酸化炭素の新規活性化と合成化学的利用

研究課題名(英文) New Activation of Carbon Dioxide by Reversely Polarized Metals

研究代表者

森本 積 (Morimoto, Tsumoru)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・准教授

研究者番号：10324972

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)：本研究では、遷移金属錯体を用いた、二酸化炭素の新しい活性化法の創出を目的とした。その結果、酸素との親和性が高いヒドロシラン類を二酸化炭素からの脱酸素剤として利用することにより、遷移金属中心上で二酸化炭素から一酸化炭素への変換が可能であることを明らかにした。さらに、この素反応を活用して、二酸化炭素をカルボニル源とした触媒的カルボニル化反応を開発した。これらの成果は、二酸化炭素を直接1炭素源とした、多種多様なカルボニル化合物の化石資源脱却型触媒的合成法を提供する。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have aimed to develop a new activation method of carbon dioxide by transition metal complexes towards its novel synthetic utilization. We found that, in the presence of hydrosilanes, which have the high oxophilicity, a transition metal complex can transform carbon dioxide to carbon monoxide. Furthermore, a catalytic carbonylation reaction using carbon dioxide as a carbonyl source has been produced using the above process.

研究分野：有機合成化学

キーワード：二酸化炭素 有機合成 触媒反応 カルボニル化

1. 研究開始当初の背景

二酸化炭素 (O=C=O) は、“長期的に安定供給可能な”炭素資源であり、それを活用した合成手法の開発が盛んに行われている。従来型の有機合成における反応形式は、二酸化炭素の炭素原子の活性化を経る、中心炭素への電子豊富な有機化学種の付加反応に限られおり、必然的に、合成できる化合物もカルボン酸および誘導体、炭酸誘導体に限定されていた。無尽蔵の二酸化炭素を、植物の生長に依存する炭素サイクルではなく、積極的により多様な有用有機物質やその合成前駆体の合成炭素資源として活用する必要がある。

2. 研究の目的

申請者はこれまでに、遷移金属触媒によるホルミル化合物の脱カルボニル化を利用したカルボニル化合物の新合成法を独自に開発してきた。ここでは、反応活性種 A (図 2 (a)) の発生が鍵となる。もし二酸化炭素から類似の活性種 A を発生させられれば、それを一酸化炭素同等に利用する合成手法へ導くことができる (b)。そこで、本研究では、遷移金属触媒を用いて、二酸化炭素から鍵中間体 A 類似の活性種を発生させ、その C=O 結合を切断し、一酸化炭素 (C=O) 様に直接的に利用する手法の創出を目的とした (図 1)。

本研究では、二酸化炭素をより多様な有用有機物質やその合成前駆体の合成炭素資源として活用するため、現存の有機化合物の多くが工業化学的に一酸化炭素 (CO) から誘導されることに着目し、二酸化炭素を一酸化炭素様に利用する全く新規な技術創出を提案する (図 1)。

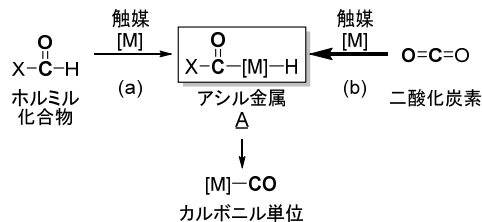


図 1. 申請者のこれまでの研究と本研究提案

3. 研究の方法

本研究期間中は、以下の項目を重点的に検討した。

(1) 遷移金属錯体との化学量論反応による二酸化炭素 C=O 切断

二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>)、遷移金属錯体、酸素親和性の高いヒドロシランやヒドロボランとの量論反応からのカルボニル (CO) 錯体が生成することを実証する。これにより、CO<sub>2</sub> 内の一つの C=O 結合切断 (脱酸化) を経るカルボニル (CO) 配位子化を実現する。

(2) 遷移金属錯体による二酸化炭素をカルボニル CO 源とした触媒的カルボニル化反応

カルボニル配位子の受け皿となり得る有機基質を上述 (1) の反応に共存させる。有機基質、CO<sub>2</sub>、遷移金属触媒、ヒドロシランやヒドロボランとの触媒反応化を実現する。これにより、CO<sub>2</sub> の CO 同等利用による化石資源脱却型新規カルボニル化法を創出する。

4. 研究成果

(1) 遷移金属錯体との化学量論反応による二酸化炭素 C=O 切断

化学量論量のロジウム錯体と二酸化炭素およびヒドロシランとの反応において、低収率ながらロジウムカルボニル錯体が得られることを見出している (図 2)。他にカルボニル源が存在しないことから、二酸化炭素がカルボニル配位子の源となっていることは明らかである。すなわち、本量論反応では、従来の二酸化炭素の活性化における反応型式とは逆の“金属が炭素と結合する”型式で進行していることが示唆された。

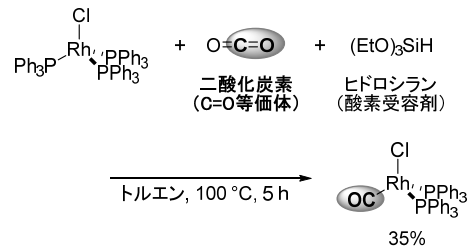


図 2. 二酸化炭素からの化学量論的脱酸化反応

(2) 遷移金属錯体による二酸化炭素をカルボニル CO 源とした触媒的カルボニル化反応

上記 (1) の素反応をカルボニル単位の供給過程として組み込んだ触媒的変換の開発に取り組んだ。芳香族ハロゲン化物、二酸化炭素およびヒドロシランとの反応を、触媒量のロジウム錯体存在下で実施すると、二酸化炭素のカルボニル単位のみが芳香族ハロゲン化物に取り込まれた、芳香族アミド誘導体が得られることを明らかにした (図 3)。触媒反応中で発生していると考えられる活性中間体の捕捉には至らなかったが、この触媒反応でも、ヒドロシランおよびロジウム触媒から逆分極性金属種 (ロジウム-ケイ素種) が作業仮説通り発生し、二酸化炭素の活性化につながったものと考えている。

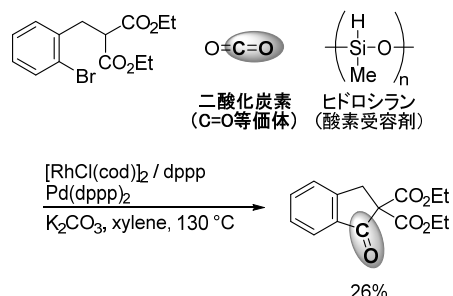


図 3. 二酸化炭素をカルボニル源とした触媒的カルボニル化反応

上記(1)および(2)に関して、当初の計画通り、遷移金属錯体の中心金属上での化学変換により、二酸化炭素から酸素原子1つのみを脱離させる手法を達成した。金属上の電子状態を配位子により制御できること、脱酸素剤(酸素受容剤)としてケイ素化合物が有効であることを明らかとした。

(3) バイオマス由来のアルコール類を水素源とした二酸化炭素の水素によるギ酸合成

塩化ロジウム錯体触媒存在下、二酸化炭素とエタノールやグリセリン、グルコースのアルコール類との反応を実施したところ、ギ酸が合成できることを見出した(図4)。触媒回転数から判断した触媒活性はまだ低く、触媒配位子を含めた触媒条件の最適化が必要である。

本成果は、ギ酸を、二酸化炭素およびグリセリンといった未利用資源より合成できる本手法は、二酸化炭素の新しい有機資源化技術となるだけでなく、クリーンエネルギー源である水素エネルギーのキャリアを提供できる有望な新触媒技術となる。

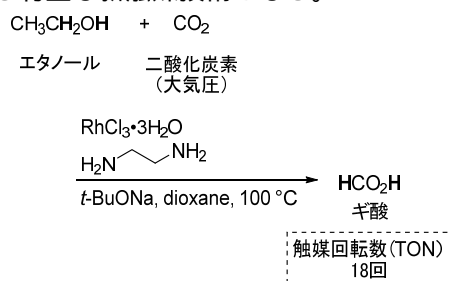


図4. アルコールを水素源とした二酸化炭素の水素化反応

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 6 件)

古澤拓馬, 谷本裕樹, 西山靖浩, 森本 積, 垣内喜代三, “Rhodium-Catalyzed Carbonylative Annulation of 2-Bromobenzyl Alcohols with Internal Alkynes Using Furfural via  $\alpha$ -Aryl Elimination”, *Chemistry Letters*, 印刷中, 査読有.

古澤拓馬, 谷本裕樹, 西山靖浩, 森本 積, 垣内喜代三, “Rhodium(I)-Catalyzed Carbonylative Annulation of Iodobenzenes with Strained Olefins and 4-Octyne in the Presence of Furfural Involving ortho-C-H Bond Cleavage”, *Advanced Synthesis & Catalysis*, **2017**, *359*, 240-245. 査読有.  
DOI: 10.1002/adsc.201601056

古澤拓馬, 森本 積, 西山靖浩, 谷本裕樹, 垣内喜代三, “Rh(I)-Catalyzed Intramolecular Carbonylative C-H/C-I

Coupling of 2-Iodobiphenyls Using Furfural as a Carbonyl Source”, *Chemistry - An Asian Journal*, **2016**, *11*, 2312-2315. 査読有.  
DOI: 10.1002/asia.201600802

古澤拓馬, 森本 積, 岡 永都, 谷本裕樹, 西山靖浩, 垣内喜代三, “Pd(0)-Catalyzed CO Gas-Free Carbonylation of 2-Bromobiphenyls with Formaldehyde as a Carbonyl Surrogate through the Cleavage of a C-H Bond”, *Chemistry Letters*, **2016**, *45*, 406-408. 査読有.  
DOI: 10.1246/cl.151182

森本 積, 藤井徹治, 三好浩太, 真門剛毅, 谷本裕樹, 西山靖浩, 垣内喜代三, “Accessible protocol for asymmetric hydroformylation of vinylarenes using formaldehyde”, *Organic & Biomolecular Chemistry*, **2015**, *13*, 4632-4636. 査読有.  
DOI: 10.1039/C5OB00378D

古澤拓馬, 森本 積, 池田圭一, 谷本裕樹, 西山靖浩, 垣内喜代三, Nakcheol Jeong, “Asymmetric Pauson-Khand-type reactions of 1,6-enynes using formaldehyde as a carbonyl source by cooperative dual rhodium catalysis”, *Tetrahedron*, **2015**, *71*, 875-881. 査読有.  
DOI: 10.1016/j.tet.2014.12.038

[学会発表](計 17 件)

森本 積, 植田竜也, 山田容子, 垣内喜代三, “ $\alpha$ -ジケトンの光脱カルボニル化を利用した芳香族ハライド類のパラジウム触媒カルボニル化カップリング反応”, 日本化学会第97春季年会, 2017.3.19, 慶應義塾大学日吉キャンパス(神奈川県横浜市).

【招待講演】森本 積, “触媒を介して官能基を移動させる~移動型カルボニル化反応~”, 有機合成2月セミナー, 2017.2.2, 大阪科学技術センター(大阪府大阪市).

古澤拓馬, 森本 積, 垣内喜代三, “ロジウム触媒によるAr-H/Ar-X結合とフルフルールカルボニル基とのカルボニル化環化カップリング”, 第63回有機金属化学討論会, 2016.9.16, 早稲田大学西早稲田キャンパス(東京都新宿区).

森本 積, “Rh(I)-Catalyzed Selective Hydroformylation Using Formaldehyde”, 20th International Symposium on

Homogeneous Catalysis (ISHCXX), 2016.7.14, 京都テルサ(京都府京都市).

森本 積, 藤井徹治, 垣内喜代三, " Accessible Protocol for Asymmetric Hydroformylation of Vinylarenes Using Formaldehyde ", The 13<sup>th</sup> International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-13), 2015.11.11, リーガロイヤルホテル京都(京都府京都市).

森本 積, 藤井徹治, 三好浩太, 垣内喜代三, " Rhodium-Catalyzed Asymmetric Hydroformylation of Styrenes with Formaldehyde ", 日本化学会第 95 春季年会, 2015.3.26, 日本大学船橋キャンパス(千葉県船橋市).

【招待講演】森本 積, " 脱カルボニル化を駆使したアルデヒド代替簡便カルボニル化法 ", 近畿化学協会ヘテロ原子部会平成 26 年度第 3 回懇話会, 2015.2.12, 大阪科学技術センター(大阪府大阪市).

【招待講演】森本 積, " 遷移金属触媒を用いた入手容易な炭素資源の合成化学的新利用法 ", 九州大学エネルギー基盤技術国際教育研究センター講演会, 2014.12.18, 九州大学筑紫キャンパス(福岡県春日市).

森本 積, 鍋谷翔平, 岡 永都, 垣内喜代三, " Rhodium(I)-Catalyzed Cyclohydroformylation Reactions of Allenynes with Formaldehyde ", The 9<sup>th</sup> International Symposium on Integrated Synthesis (ISIS-9), 2014.11.14, 淡路夢舞台(兵庫県淡路市).

森本 積, 古澤拓馬, 冨家 愛, 垣内喜代三, " Dual Rh(I)&Pd(0)-Catalyzed Cyclocarbonylation Reaction of C-Nucleophile-Tethered Bromoarenes with Aldehydes ", The 2nd International Conference on Organometallics and Catalysis (OM&Cat-2014), 2014.10.27, 東大寺総合文化センター(奈良県奈良市).

森本 積, 鍋谷翔平, 岡 永都, 垣内喜代三, " ロジウム触媒によるホルムアルデヒドを用いたアレン-イン類の環化ヒドロホルミル化反応 ", 第 4 回 CSJ 化学フェスタ, 2014.10.14, タワーホール船堀(東京都江戸川区).

森本 積, 真門剛毅, 三好浩太, 杉本泰

子垣内喜代三, " ロジウム触媒によるホルムアルデヒドを合成ガス代替として用いた選択的ヒドロホルミル化反応 ", 第 114 回触媒討論会, 2014.9.26, 広島大学東広島キャンパス(広島県東広島市).

森本 積, 古澤拓馬, 垣内喜代三, Nakcheol Jeong, " ロジウム複合触媒の協働作用によるホルムアルデヒドを用いたエンイン類の不斉環化カルボニル化反応 ", 第 61 回有機金属化学討論会, 2014.9.24, 九州大学病院キャンパス(福岡県福岡市).

森本 積, 古澤拓馬, 垣内喜代三, Nakcheol Jeong, " ロジウム複合触媒の協働作用による温和な条件でのエンイン類の不斉環化カルボニル化反応 ", 第 58 回香料・テルペンおよび精油化学に関する討論会, 2014.9.21, 和歌山大学(和歌山県和歌山市).

森本 積, 古澤拓馬, 垣内喜代三, Nakcheol Jeong, " Enantioselective Pauson-Khand-type Reactions of Enynes Using Formaldehyde as a Carbonyl Source under Milder Conditions by Dual Rhodium Catalysts ", 41st International Conference on Coordination Chemistry (ICCC-41), 2014.7.21-24, Singapore (Singapore).

森本 積, 古澤拓馬, 垣内喜代三, Nakcheol Jeong, " Asymmetric Pauson-Khand-Type Reactions of Enynes Using Formaldehyde as a Carbonyl Source by Cooperative Dual Rhodium Catalysis ", New Aspects of Reactive Organometallic Complexes of Transition Metals, 2014.7.19, 大阪大学吹田キャンパス(大阪府吹田市).

【招待講演】森本 積, " 脱カルボニル化を基軸としたアルデヒド代替力ボニ化法 ", 平成 26 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, 2014.5.17, 首都大学東京秋葉原サテライトキャンパス(東京都千代田区).

〔図書〕(計 0 件)  
該当なし

〔産業財産権〕  
出願状況(計 0 件)  
該当なし

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://mswebs.naist.jp/LABs/kakiuchi/index-j.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

森本 積 (MORIMOTO, Tsumoru)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・准教授

研究者番号： 10324972

### (2) 研究分担者

該当なし

### (3) 連携協力者

該当なし

### (4) 研究協力者

該当なし