

触媒有機化学に関する研究
Studies on Catalytic Organic Chemistry

工学研究科 物質エネルギー化学専攻 辻 康之

背景と目的

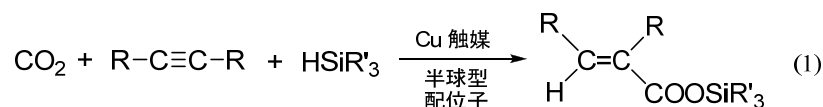
二酸化炭素は活発な人類の経済活動が続く限り、その排出を抑えることは容易ではない。しかし、これは、二酸化炭素が次世代のバルクおよび精密化学製品の極めて有用なケミカルフィードストックとなり得ることを示している。本研究では、独自に開発した高性能触媒を用い、最も汎用な化学資源の一つであるアルキン、オレフィン、さらには有機ハロゲン化物と二酸化炭素との高効率触媒反応を開発した。触媒中心金属としては元素戦略的にも重要な銅触媒の高活性化を達成した。その際には配位子の選択が重要なポイントとなるので、我々が独自にその配位子としての有効性を明らかにした半球型ホスフィンの効果を検証した。本研究では「二酸化炭素の再資源化」という低炭素社会実現のための大きなブレークスルーを達成することを目的とする。

検討内容

銅は高価なロジウム、白金、パラジウムなどの貴金属触媒に比べて、入手が容易な金属であり、元素戦略的見地からもその広い活用が望まれている。しかし、銅触媒中心は多くの場合、その会合が著しく、触媒活性の低下の大きな原因となっている。本研究においては、我々が独自に開発した窒素、リン、炭素(カルベン)中心を供与元素として有するナノサイズ半球型配位子を用いて、これまで大きな問題となっていた銅触媒の会合を抑え、極めて高い活性を有する銅触媒の開発を検討した。このような新概念のもと、銅触媒の活性化を試みた例はなく、学術的な意義は極めて大きいと考えられる。

結果

半球型配位子を用いることにより、二酸化炭素を効率よく固定化出来る高活性銅触媒の開発を行った。基質としては、内部および末端アルキンをヒドロシラン共存下において用い、最も効率よく二酸化炭素がカルボン酸誘導体としてアルキンに固定化される反応条件を明らかにした(式1)。



一般的に、銅触媒を用いた場合は、触媒中心が会合し、触媒活性が低下することが知られている。このため、銅触媒反応は比較的多量の、また場合によっては化学量論量の銅化合物を用いる必要がある。本研究においては、直径が2 nmにも達する半球型配位子を用いることにより、触媒中心から1 nm以上離れた位置の立体障害により銅触媒中心の会合を防ぎ、しかし銅触媒中心周りには、反応に必要な十分な空間があることから、極めて高い触媒活性を実現できた。半球型配位子を用いた銅触媒により、アルキンとヒドロシランとの反応において二酸化炭素を固定化し、 α, β -不飽和カルボン酸誘導体を合成するための可能な触媒サイク

ルを提唱した。銅中心は、ピリジンなどに代表される窒素配位子、 λ 複素カルベン(NHC)配位子と強い結合を作ることが知られている。そこで、これまでに見出した半球型ホスフィン配位子の結果を基礎に、半球型ピリジン配位子、半球型カルベン配位子を半球型ホスフィン配位子の代わりに用いて、アルキン、ヒドロシラン、二酸化炭素を用いる還元的カルボキシル化反応を実施した。反応においては銅触媒中心への配位子からの電子供与性、半球型の大きさと空間的広がり、さらに半球型配位子の解離のしやすさなどが大きく変化するもので、これらの変化が反応に与える影響を詳細に研究した。さらに、従来の半球型ホスフィン配位子の場合と同様に、触媒活性種であるCu-ヒドリド種、Cu-ビニル種、そしてCu-カルボキシラート種の単離を行い、X線結晶構造解析を試みた。配位子がホスフィンからピリジン、NHC とその配位能力が変化することから、二酸化炭素固定化能力に与える影響を検討した。また、二酸化炭素の加圧下の反応も行い、挿入反応が律速である場合に反応の加速を試みた。さらに、基質としてアルキンだけではなく、他の不飽和基質へ反応を拡大した。具体的には、1,2-ジエン、1,3-ジエン、エンイン化合物等を用いた。これまで、ヒドロシランを用いるこれら基質と二酸化炭素の固定化反応の報告例はなく、反応を達成すれば極めて有用な二酸化炭素固定化技術の確立となり、関連多方面への波及効果は計り知れない。反応機構の解明も重要である。そこで、各反応溶液から触媒反応活性種を単離し、構造をX線結晶構造解析により明らかにした後に、その構造を初期構造とし、遷移状態の構造を種々発生させDFT計算を行った。

参考論文

Tsuji, Y.; Fujihara, T. *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 9956-9964.