



二酸化炭素の触媒的な固定化法の開発を目指して

研究者所属・職名 :
化学反応創成研究拠点 (WPI-ICReDD)・
特任准教授

ふりがな み た つよし

氏名 : 美多 剛

主な採択課題 :

- [若手研究\(B\) 「イミンと二酸化炭素ガスからのワンポットによるアミノ酸の触媒的不斉合成」\(2012-2013\)](#)
- [基盤研究\(C\) 「二酸化炭素ガスによる C\(sp³\)-H 結合の触媒的カルボキシル化反応の開発」\(2014-2016\)](#)
- [基盤研究\(C\) 「二酸化炭素を用いる触媒的マルチカルボキシル化の開発」\(2018-2020\)](#)

分野 : 有機合成化学、創薬化学

キーワード : 二酸化炭素、アミノ酸、C-H活性化、遷移金属触媒、コバルト、パラジウム

課題

- なぜこの研究をおこなったのか？ (研究の背景・目的)

二酸化炭素ガス(CO₂)は地球上に豊富に存在し、安価でかつ低毒性であることから、化石資源(石油等)に代わる魅力的な一炭素源である。したがって、CO₂を用いて付加価値の高い有機化合物を合成することは、天然資源の乏しい日本にとって重要な研究課題である。そこで、我々は有機化合物の骨格を形作る炭素-炭素結合形成反応に焦点を絞り、多彩な反応性を示す遷移金属触媒を用いて新規固定化反応の開発に取り組んだ。

- 研究するにあたっての苦労や工夫 (研究の手法)

CO₂の中心の炭素原子はsp混成軌道であるため直線状分子である。ただ、他の直線状分子であるケテンやイソシアナートとは異なり、2つのπ結合が直交していない。そのため、酸素原子の非結合性p軌道の電子対がπ結合に流れ込む、いわゆる「三中心四電子π結合」を形成しており、これがCO₂の高い安定性に寄与している(図1)。この三中心四電子π結合を崩しつつ、新たな炭素-炭素結合を生成させるためには、高い求核性を有する活性種を反応系中で生成させる必要がある。この難題を解決すべく、「求核的なσ-アリル遷移金属種」の発生活法を検討した結果、コバルト、およびパラジウム錯体を用いる触媒系を発見することができた。

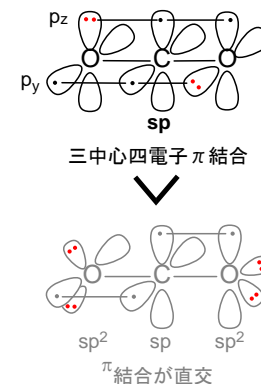


図1 CO₂の化学構造



二酸化炭素の触媒的な固定化法の開発を目指して

研究成果

●どんな成果ができたか？どんな発見があったか？

最初に、化学的に安定であり、官能基化が難しいC(sp³)-H結合にCO₂を触媒的に導入することを考えた。アリルベンゼン誘導体や1,4-ジエン誘導体などの基質に対して、コバルト触媒を作用させることにより、アリル位のC(sp³)-H結合が切断され、CO₂と効率良く反応することを見出した。得られた直鎖型のβ,γ-不飽和カルボン酸誘導体は、有機合成素子として非常に有用な化合物群である(図2)。

続いて、2-インドリルメチルアセテートに対して、パラジウム触媒によるカルボキシル化を行ったところ、2つのCO₂が基質に導入されたダブルカルボキシル化体が選択的に得られることが明らかとなった。また、新たに構築した2つのカルボキシ基の誘導体化検討を行うことで、生物活性物質等に簡単に導くことに成功した(図3)。これまでにCO₂を2個以上触媒的に基質に導入するマルチカルボキシル化反応は報告例が少なく、本触媒反応は学術的にも興味深い。最近では、インドール類だけではなく、ピロールやフランなどの単環性の含窒素複素環、および含酸素複素環にも本ダブルカルボキシル化が適用可能であることを見出した。

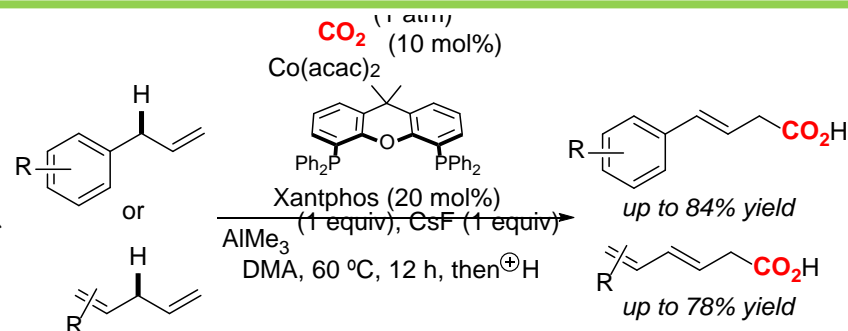
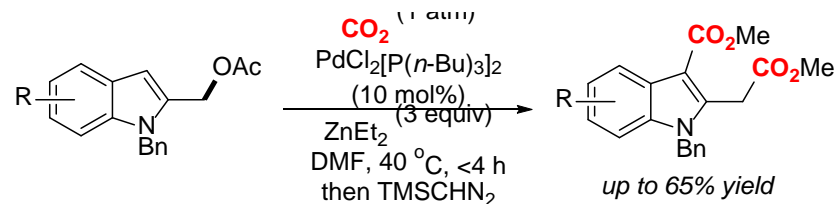
図2 触媒的C(sp³)-H結合カルボキシル化

図3 触媒的ダブルカルボキシル化

今後の展望

●今後の展望・期待される効果

コバルト触媒系ではAlMe₃を、パラジウム触媒系ではZnEt₂の当量の添加がそれぞれ必要である。今後は、北海道大学創成研究機構化学反応創成研究拠点(WPI-ICReDD)で行っている量子化学計算主導による反応開発により、これらの有機金属試薬の使用を回避し、クリーンな還元剤(光エネルギー等)を利用した新反応の開発を目指す。