

炭素－酸素結合活性化を基軸とする 触媒的脱酸素カップリングシステムの開発

Development of Catalytic Deoxygenative Coupling System via C-O Bond Activation

大阪公立大学 森内敏之

世界を変革するための17の目標「持続可能な開発目標」の観点から、二酸化炭素を炭素資源として利用する分子変換反応や、バイオマスの変換として重要なアルコールの脱酸素 C-C 結合形成反応の開発は重要な研究課題である。特に、二酸化炭素を地球環境に対する脅威と考えるのではなく、貴重な再生可能資源として活用することができれば、二酸化炭素の削減のみならず化石燃料消費の削減にも繋がると考えられる。一方、医薬品、化粧品、肥料、樹脂の原料として重要な尿素誘導体は、従来、猛毒のホスゲンを用いたアトムエコノミーの低い方法で合成されてきた。二酸化炭素を C1 ユニット（炭素源）とする尿素誘導体の合成が注目を集めているが、一般的に、高温・高圧などの過酷な反応条件が必要である。また、アルコールの脱酸素 C-C 結合形成反応では、量論量の金属還元剤が必要であるという問題点があった。このような背景の下、本研究では、クラーク数が高く、入手が容易で、二酸化炭素やアルコールの酸素の補足が可能なルイス酸性・レドックス特性・酸素親和性を有するバナジウム触媒に着目し、炭素－酸素結合活性化を基軸とする触媒的脱酸素カップリングシステムの開発に取り組んだ。

研究代表者が開発したイミドバナジウム錯体の一段階合成法によるアミン基質の活性化¹⁾と VO(OⁱPr)₃ 触媒のルイス酸性・酸素親和性を巧みに応用することにより、常圧下での二酸化炭素の炭素－酸素結合の触媒的活性化に成功し、二酸化炭素を C1 ユニットとするアミンからの尿素誘導体合成の触媒システムを開発した²⁾。本触媒システムでは、塩基や脱水剤の添加が必須であることや、空気に不安定な VO(OⁱPr)₃ 触媒を用いる必要があった。これらの問題点を解決すべく、触媒として取り扱いが容易な市販の NH₄VO₃ 触媒を、基質にジシルアミンを用いることで、塩基や脱水剤を必要としない常圧の二酸化炭素を炭素源とする尿素誘導体合成法の開発に成功した³⁾。本触媒システムでは、キラリティーを保持したまま対応する尿素誘導体の合成が可能となった。また、ジシルアミンとアミンの求核性の違いを利用することにより、ワンポットで非対称尿素誘導体が得られることを見出した。

研究代表者らは既に、バナジウム触媒の特性を活かし、アリルアルコールからアリルアミンへの一段階合成の触媒システム⁴⁾と、金属還元剤を必要としないアリルアルコールの脱酸素還元的カップリング反応の触媒システムの開発に成功している⁵⁾。これらの知見をもとに、アルコールの炭素－酸素結合の触媒的活性化に基づく脱酸素カップリング反応について検討を行った。バナジウム触媒存在下、アリルアルコールとシルエノールエーテルとの反応を行ったところ、対応する γ,δ -不飽和カルボニル化合物が良好な収率で得られた。本触媒システムは、ベンジルアルコール誘導体とシルエノールエーテルとの脱酸素カップリング反応にも適応可能であった。

【参考文献】

- 1) T. Moriuchi, M. Nishina, T. Hirao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 83-86.
- 2) T. Moriuchi, T. Sakuramoto, T. Matsutani, R. Kawai, Y. Donaka, M. Tobisu, T. Hirao, *RSC Adv.* **2021**, *11*, 27121-27125.
- 3) T. Matsutani, K. Aoyama, T. Moriuchi, *ACS Omega* **2022**, *7*, 10476-10482.
- 4) T. Sakuramoto, T. Hirao, M. Tobisu, T. Moriuchi, *ChemCatChem* **2019**, *11*, 1175-1178.
- 5) T. Sakuramoto, Y. Donaka, M. Tobisu, T. Moriuchi, *New J. Chem.* **2019**, *43*, 17571-17576.