

## 令和 5 年度実績報告書

令和 6 年 3 月 2 1 日

公立千歳科学技術大学  
学長 宮永 喜一 様

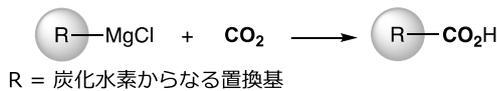
公立千歳科学技術大学特別研究等助成要綱第 7 条に基づき、下記のとおり報告いたします。

報告者	所属	応用化学生物学科	職名	教授 准教授 講師 助教 助手
	氏名	堀野 良和	ふりがな	ほりの よしかず
研究課題名	パラジウム触媒による新規二酸化炭素固定化反応の開発			
本研究費による発表論文、著書など	夏堀 歩, 赤川美月, 堀野良和「パラジウム触媒を用いた三成分連結反応によるホモアリアルコール誘導体の合成」日本化学会 第 104 春季年会 (2024) (千葉), P5-2vn-09, 令和 6 年 3 月 19 日 夏堀 歩, 堀野良和「パラジウム触媒を用いた三成分連結反応によるホモアリアルコールの合成」化学系学協会北海道支部 2024 年冬季研究発表会 (北海道), P007, 令和 6 年 1 月 23 日			

# 研究成果報告

**【背景】** 温暖化への影響度が大きい二酸化炭素は地球上に豊富に存在することから、石油や石炭などの化石資源に代わる炭素資源として魅力的である。現在、枯渇性資源非依存型の物質変換として二酸化炭素固定化反応の開発が活発に研究されている。例えば、固体触媒（不均一系触媒）を用いた二酸化炭素の水素化反応による高選択的メタノール合成はバルクケミカル合成の代表格であり、化成品原料や代替燃料として世界で年間およそ 1 億トン生産されている。しかし、二酸化炭素は化学的に不活性な分子であるため、遷移金属触媒反応を利用したファインケミカルの開発は限られている。一般に、二酸化炭素を有機合成反応に利用するには、Grignard 反応剤のような求核性の高い反応剤を用いる必要がある (Scheme 1a)。一方、遷移金属触媒を用いる二酸化炭素固定化反応は、温和な条件で反応が行えるため官能基許容性が高く、先述した Grignard 反応剤では合成できないカルボン酸合成を可能にする (Scheme 1b)。しかし、現時点では、二酸化炭素を単純なカルボン酸合成にしか利用できず、高度に立体制御された化合物の合成法は開発されていない。

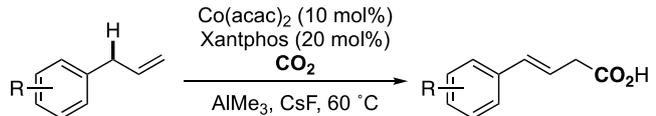
**(a) 強塩基性反応剤 (Grignard 反応剤) を用いた例**



**【課題】**

- 反応性が高すぎるため官能基許容性が低い (合成できる化合物に制限が大きい)
- 化学量論以上のマグネシウムが必要 (環境負荷が大きい)

**(b) コバルト (遷移金属) 触媒を用いた例**



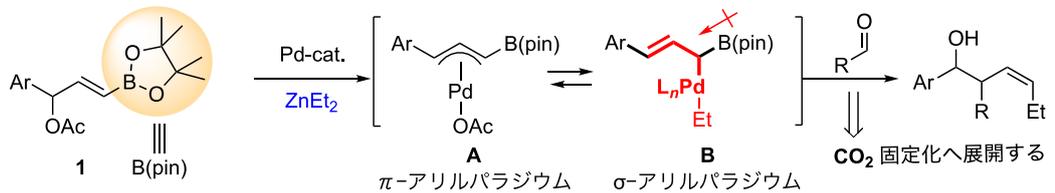
- 炭素-水素結合活性化を利用した点で新規性が高い

**【課題】**

- 単純なカルボン酸合成にしか利用できない (ファインケミカルに要求される立体化学の制御が未達成)
- 触媒量が多いため、触媒量の削減が求められる

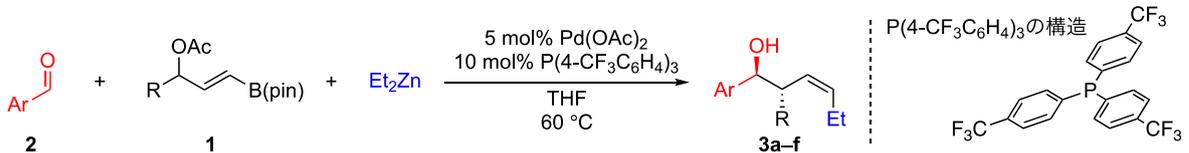
**Scheme 1. 二酸化炭素の固定化反応の例**

**【研究目的】** 本研究では、ホウ素官能基が置換した  $\sigma$ -アリルパラジウム中間体 **B** の特徴を巧みに活かした分子設計により、これまでの炭素を中心とする  $\sigma$ -アリルパラジウム化学では実現できない二酸化炭素固定化の開発を目的としている (Scheme 2)。本年度は、化学的に安定な二酸化炭素を求電子剤に反応に用いる前に、反応性の比較的高いアルデヒドを用いて反応条件を確立させ、その後、二酸化炭素固定化法の開発へ展開することを目指した。

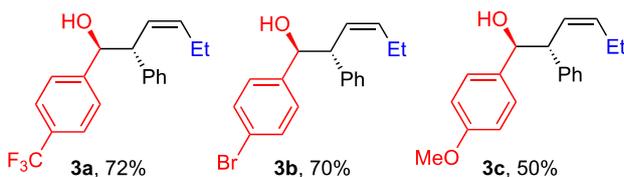


**Scheme 2. これまでの研究背景と本研究の目的** ■ 電気陰性度(B < C)を考えるとホウ素は電子供与性誘起効果を持つ

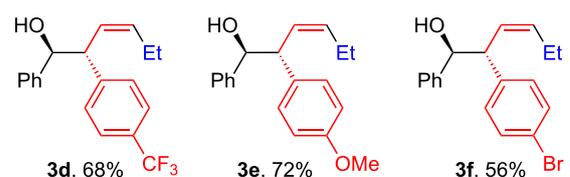
**【結果】** 酢酸パラジウムと電子求引性基であるトリフルオロメチル基を持つホスフィン配位子存在下、基質 **1**、アルデヒド **2**、ジエチル亜鉛との反応を行うと、三成分連結型の反応が進行し合成化学的に難易度の高いホモアリルアルコール **3a-f** が高い立体選択性で得られた (Figures 1 and 2)。本技術の成功の鍵は、電子不足なリン配位子を用いたこと、金属に対する配位性の低いトルエンを溶媒として用いた点にある。



**Figure 1. アルデヒド2の検討結果**



**Figure 2. 基質1の検討結果**



以上、本研究では、アルデヒドを求電子剤に用いる反応開発に成功した。今後は、二酸化炭素を固定化できるさらに高活性な触媒系を構築し、医薬品合成中間体に利用できる有用なカルボン酸誘導体の合成法を確立させる。また、希少元素であるパラジウム触媒をリサイクルできる新たなリン配位子も開発し、環境調和型の二酸化炭素固定化法の実現も目指す。