

研究成果報告書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB		二酸化炭素の極性転換			
研究テーマ (欧文) AZ		Umpolung of Carbon Dioxide			
研究氏 代表名 者	カナ CC	姓)イシダ	名)ナオキ	研究期間 B	2016 ~ 2017 年
	漢字 CB	石田	直樹	報告年度 YR	2017 年
	ローマ字 CZ	Ishida	Naoki	研究機関名	京都大学
研究代表者 CD 所属機関・職名		京都大学大学院工学研究科 合成・生物化学専攻 助教			
<p>概要 EA (600 字～800 字程度にまとめてください。)</p> <p>二酸化炭素は地球温暖化の原因物質とされ、削減が強く求められている。また、持続可能な発展のためには二酸化炭素を炭素資源として変換・有効利用することも重要である。このように、「二酸化炭素の炭素資源としての変換・有効利用」は社会的に切望されているが、有望な手立ては少なく、新たな手法を模索する段階にとどまっている (NEDO が作成した「CO₂固定化・有効利用分野の技術マップ」による)。二酸化炭素の炭素資源としての可能性を見出すべく、多角的な試みが求められている。</p> <p>このような社会的背景を受けて、様々な二酸化炭素固定化反応が近年開発された。そのほとんどは二酸化炭素を求電子剤として用いている。もし、二酸化炭素の中心炭素を求核点として利用することができれば、全く異なる展開が期待される。そこで本研究では、二酸化炭素固定化のブレークスルーを目指して、二酸化炭素の中心炭素を求核点として利用する「極性転換」について検討を行った。</p> <p>ベンジル酸はベンゾフェノンと二酸化炭素の還元的カップリング反応で合成できることが知られている。ベンジル酸誘導体の反応については、エステル化など基本的な反応が知られているのみであり、遷移金属触媒による反応はほとんどない。本研究では、ベンジル酸エステルと臭化アリアルがパラジウム触媒の存在下で反応して、安息香酸エステルとベンゾフェノンが生成することを見出した。この反応では、二酸化炭素に由来する炭素原子が求核剤として臭化アリアルイプソ位の求電子的な炭素とカップリングしている。二酸化炭素の極性転換と言える。</p> <p>また、二酸化炭素からベンジル酸を合成する手法の改良法を開発した。光反応によってケトンと二酸化炭素の還元的カップリング反応を行う場合、ベンジル酸だけでなく、ケトンが還元的に二量化したジオールが副生することが知られている。このために、ベンジル酸の収率は4割程度にとどまっていた。本研究では、カルボン酸塩の作用によってジオールが開裂して二酸化炭素と反応してベンジル酸を与えることを見出し、これを展開してケトンと二酸化炭素から8割程度の収率でベンジル酸を得る手法を開発した。</p>					
キーワード FA	二酸化炭素	極性転換	パラジウム	ベンジル酸	

(以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA								
研究機関番号 AC					シート番号								

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）									
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	～	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	～	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	～	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	

欧文概要 EZ

It is imperative for "sustainable society" to convert carbon dioxide into useful materials, because carbon dioxide is a key pollutant concerning global warming as well as a renewable carbon resources. Nonetheless, effective technologies remain scarce. It is eagerly anticipated to develop new technologies.

The social demands on utilization of carbon dioxide have led synthetic chemists to develop new synthetic transformations of carbon dioxide. Various reactions of carbon dioxide have emerged over the last decade, and most of them routinely utilize carbon dioxide as an electrophile. If carbon dioxide is utilized as a nucleophile, it offers a totally different chemical space. Our efforts had been devoted to such an "Umpolung" approach of carbon dioxide, which led to the development of a palladium-catalyzed alkoxycarbonylation reaction of bromobenzenes using carbon dioxide-derived benzoic acid as a formal nucleophile.

It is known that benzoic acid can be prepared by reductive coupling of carbon dioxide and benzophenone. The ester can be readily synthesized by esterification of the acid. We found that benzoic esters reacted with aryl bromides in the presence of a palladium catalyst to give aromatic carboxylic esters. A carbon derived from carbon dioxide serves as a nucleophile to couple with an electrophilic ipso carbon of the aryl bromides.

Furthermore, we developed an improved method of synthesizing benzoic acid from ketones and carbon dioxide. Photo-induced reductive coupling of ketones and carbon dioxide inevitably generates undesired diols as well as benzoic acid products, and thus, the yield of benzoic acids is generally low. We found that the diol byproducts readily react with carbon dioxide by the action of carboxylate salts to give benzoic acids. This discovery has led to the development of an improved method for reductive coupling of ketones and carbon dioxide that produces benzoic acids in high yield.