

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		二酸化炭素を化学資源化するための高性能触媒の開発			
研究テーマ (欧文) AZ		Development of active catalyst system for utilization of carbon dioxide			
研究氏 代表名 者	カナ CC	姓) ツジ	名) ヤスシ	研究期間 B	2011～2013年
	漢字 CB	辻	康之	報告年度 YR	2013年
	ローマ字 CZ	TSUJI	Yasushi	研究機関名	京都大学
研究代表者 CD 所属機関・職名		辻 康之・京都大学・教授			
概要 EA (600字～800字程度にまとめてください。)					
<p>最も汎用な化学工業原料の一つである炭素-炭素間に三重結合を有するアルキンに二酸化炭素を反応させ、還元的なカルボキシル化反応を検討した。アルキンを用いる反応の実用化に成功すれば、二酸化炭素の汎用化学原料化に大きな進展が見込めよう。これまで、このアルキンの還元的ヒドロキシル化反応は化学量論量の遷移金属化合物の存在下において成功しているのみであった。また、触媒反応としては、還元剤として極めて空気や水に不安定なジエチル亜鉛やトリエチルアルミニウムを用いることによるのみ達成されているのが現状であった。本研究においては、空気中でも取り扱いが極めて容易で、かつ温和な還元剤であるヒドロシランを用いるヒドロカルボキシル化反応に成功した。さらに、シランの代わりにホウ素を含有するシリルホウ素を用いることにより、水素の代わりにシリル基を二酸化炭素とともに取り込むアルキンのシラカルボキシル化反応も達成した。一方、現在、メタノールから系中で発生させたヨウ化メチルを用い、一酸化炭素によるカルボニル化反応により酢酸を大規模に工業生産している。本反応では、一酸化炭素を二酸化炭素に置き換える一連の高効率反応の開発に成功した。すなわち、有機ハロゲン化合物の二酸化炭素による直接カルボキシル化反応を検討した。反応では、還元剤としてジエチル亜鉛などの極めて高エネルギー化合物とは異なり、空気中でも発火などの危険がなく取り扱えるマンガン金属粉を用いることに成功した。本カルボキシル化反応は常温常圧の二酸化炭素雰囲気下、容易に進行し、高収率で対応するカルボン酸が得られた。</p>					
キーワード FA	二酸化炭素	遷移金属触媒	アルキン	塩化ベンゼン	

(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}	Nickel-Catalyzed Carboxylation of Aryl and Vinyl Chlorides Employing Carbon Dioxide							
	著者名 ^{GA}	Y. Tsuji et al	雑誌名 ^{GC}	J. Am. Chem. Soc.					
	ページ ^{GF}	9106 ~ 9109	発行年 ^{GE}	2	0	1	2	巻号 ^{GD}	134
雑誌	論文標題 ^{GB}	Carbon Dioxide as a Carbon Source in Organic Transformation: Carbon-Carbon Bond Forming Reactions by Transition-Metal Catalysis							
	著者名 ^{GA}	Y. Tsuji et al	雑誌名 ^{GC}	Chem. Commun.					
	ページ ^{GF}	9956 ~ 9964	発行年 ^{GE}	2	0	1	2	巻号 ^{GD}	48
雑誌	論文標題 ^{GB}	Copper-Catalyzed Silacarboxylation of Internal Alkynes by Employing Carbon Dioxide and Silylboranes							
	著者名 ^{GA}	Y. Tsuji et al	雑誌名 ^{GC}	Angew. Chem. Int. Ed.					
	ページ ^{GF}	11487 ~ 11490	発行年 ^{GE}	2	0	1	2	巻号 ^{GD}	51
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}

Copper-catalyzed hydrocarboxylation of alkynes using carbon dioxide (balloon) has been developed. [IMesCuF] and [Cl₂IPrCuF] complexes show high catalytic activity when using a hydrosilane as a reducing agent.. Nickel-catalyzed carboxylation of aryl and vinyl chlorides employing carbon dioxide also has been developed. The reactions proceeded under a CO₂ pressure of 1 atm at room temperature in the presence of nickel catalysts and Mn powder as a reducing agent. Various aryl chlorides could be converted to the corresponding carboxylic acid in good to high yields. Vinyl chlorides were successfully carboxylated with CO₂. Furthermore, the first catalytic silacarboxylation of an alkyne has been achieved by utilizing silylborane as the silicon source under atmospheric pressure of CO₂ to afford the silalactone selectively in high yield.