

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 4月26日現在

機関番号：34419

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23655057

研究課題名（和文）糖の化学的還元反応の開拓

研究課題名（英文）Development of Chemical Reduction of Sugars

研究代表者

松尾 司 (MATSUO TSUKASA)

近畿大学・理工学部・准教授

研究者番号：90312800

研究成果の概要（和文）：触媒量のトリス（ペンタフルオロフェニル）ボランの存在下、グルコースとヒドロシラン類との反応性について調査した。NMR チューブ実験により、水酸基のシリル化に伴う水素分子の発生とエーテル結合の切断に伴うシロキサン生成を確認した。また、新奇なジルコニウムカチオン種を合成し、二酸化炭素とヒドロシランからメタンとシロキサンに変換する均一系触媒としての機能を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：We have examined the chemical reduction of glucose with hydrosilanes using  $B(C_6F_5)_3$  as a homogeneous catalyst. NMR tube reactions indicate the formation of dihydrogen and siloxane materials, together with a mixture of reduced carbon compounds. We have synthesized new cationic zirconium species supported by the bulky aryloxy ligands, which show excellent catalytic activities toward  $CO_2$  reduction using various hydrosilanes as reducing agents under mild conditions.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：元素化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：糖、化学的還元、ヒドロシラン、ルイス酸、二酸化炭素

### 1. 研究開始当初の背景

近年、石油などの化石燃料の枯渇、また、それらの燃焼によって生じる二酸化炭素と地球温暖化の関連性など、地球規模でのエネルギー・環境問題への関心がますます高まっている。そのような背景の下、植物由来の合成燃料である「バイオエタノール」が注目されている。アメリカやブラジルを中心に大規模な製造プラントが稼働しており、それに適合する自動車エンジンなどの開発も進められている。しかし、とうもろこしなどの食糧を原料とするバイオエタノールは、世界規模での穀物の需要と供給のバランスを崩す原因ともなっており、人々の飢餓につながる可能性も危惧されている。また、微生物によるアルコール発酵では、エタノールと同時に二

酸化炭素も発生する ( $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2 C_2H_5OH + 2 CO_2$ )。

研究代表者は、遷移金属錯体を用いた窒素分子や一酸化炭素、二酸化炭素などの小分子活性化に関する研究成果を発表してきた。カチオン性ジルコニウム錯体とトリス（ペンタフルオロフェニルボラン）を触媒として、二酸化炭素とヒドロシランからメタンとシロキサンに変換する新しい均一系触媒反応を開発した (*JACS*, 2006)。穏和な条件において、二酸化炭素の炭素原子をメタンに完全還元するとともに、酸素と親和性の高いケイ素の性質を活かして、二酸化炭素の酸素原子をシリコンなどの有機ケイ素材料に導入することができる。原子効率に優れた斬新な分子変換反応として国内外から高く評価されて

いる ( $\text{CO}_2 + 4 \text{ Si-H} \rightarrow \text{CH}_4 + 4 \text{ Si-O}$ ) (引用回数 54 回、2013 年 5 月現在)。

その一方で、研究代表者の長年の研究にも関わらず、二酸化炭素の炭素同士をカップリングすることには未だ成功していない。なお、一酸化炭素の六量化反応には成功している (JACS, 2009)。

## 2. 研究の目的

本研究では、二酸化炭素の炭素間の結合形成について、これまでの化学的なアプローチに加えて新たに植物にも目を向けることにした。即ち、自然界において二酸化炭素から生成した炭素-炭素結合化学種である「糖」に着目し、これをヒドロシランによって還元することにより、アルカンやアルコールへと変換することを目指した。糖の炭素骨格を活用して種々の炭化水素やアルコール類を合成するとともに、糖の酸素原子をシロキサン骨格へと導入する。副生する水素ガスはヒドロシランを製造する際の水素源として再利用できる。種々の糖類の中でも、人間が消化出来ないセルロースを化学的に還元することを究極的な目標とした。植物の力と化学の力の融合により、地球上の炭素資源の有効利用方法の開拓にチャレンジする ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 12 \text{ Si-H} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{14} + 12 \text{ Si-O} + 5 \text{ H}_2$ )。

## 3. 研究の方法

(1) トリス (ペンタフルオロ) フェニルボラン  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  を触媒として、単糖類のヒドロシランを用いた化学的還元反応を開拓する。糖と種々のヒドロシランとの反応条件を探索する。分光学的手法や質量分析法を用いて反応追跡し、中間体の決定と反応機構の解明を行う。

(2) 新奇なアリーロキシド配位子を有するジルコニウム触媒を開発し、二酸化炭素のヒドロシランを用いた化学的還元反応について開拓する。リガンドデザインと錯体化学の合成手法を駆使して、配位不飽和で反応活性な金属中心を実現する。触媒回転数 (TON) や触媒回転頻度 (TOF) に優れた触媒の開発を行う。

## 4. 研究成果

(1) 代表的な強いルイス酸であるトリス (ペンタフルオロ) フェニルボラン  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  の存在下、脱水したグルコースとモノヒドロシラン ( $\text{PhMe}_2\text{SiH}$ ,  $\text{Et}_3\text{SiH}$ ) との反応性について調査した。

脱水した重ベンゼンを溶媒とした  $^1\text{H}$  NMR スペクトルによる反応追跡では、水酸基のシリル化に伴う水素分子の発生、および、エーテル結合の切断に伴うシロキサンの生成を確認した。しかし、ベンゼンに対するグルコ

ースの溶解性が乏しく、反応は非常にゆっくりと進行し、最終生成物であるヘキサンの生成までは確認できなかった。なお、トリエチルシラン ( $\text{Et}_3\text{SiH}$ ) と比べて、ジメチルフェニルシラン ( $\text{PhMe}_2\text{SiH}$ ) を反応に用いた場合には、反応速度が格段に速くなることがわかった。ケイ素上の置換基のかさ高さの違いによって、反応速度に差が生じたものと考えられる。

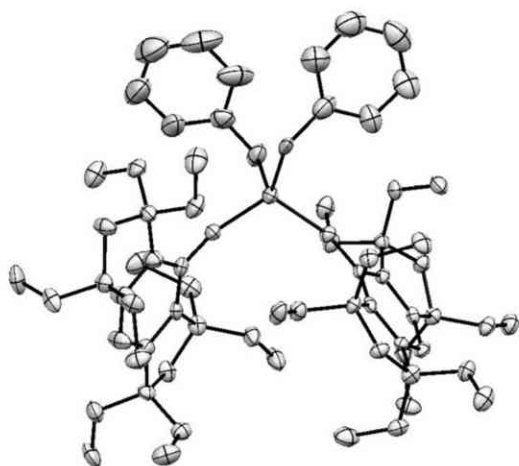
用いるヒドロシランの当量数、触媒量、反応温度など、種々の反応条件を検討したにもかかわらず、ヘキサンやヘキサノールなどの還元生成物の確認には至らなかった。また、還元剤としてフェニルシラン ( $\text{PhSiH}_3$ ) を用いた場合には、シルセスキオキサンの生成が期待できるが、高分子の生成についても確認できていない。

今後の展望としては、反応条件の精査、ルイス酸触媒の種類と量、基質の濃度、反応温度、ヒドロシランの種類等について、より詳細に調べる必要がある。糖類は、炭化水素溶媒への溶解性が乏しいので、適切な極性溶媒を用いることが望ましい。しかし、水溶液を用いると、水とヒドロシランが反応してしまうことも、これまでの研究から明らかになっている。このため、脱水条件での還元反応の検討が不可欠である。イオン性液体の活用も考えられる。また、還元剤としては、ヒドロシランの他にも水素ガスやボランの活用も考えられる。

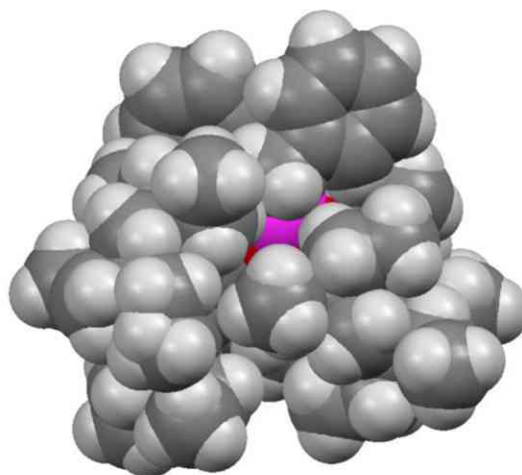
(2) ルイス酸触媒として、新奇なアリーロキシド配位子を有するジルコニウム四価カチオン性錯体を合成した。

まず、アリーロキシド配位子を有するジルコニウム錯体を合成した。ジルコニウムテトラベンジル錯体  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$  に、ヒドロインダセン骨格を基盤とするかさ高いフェノール (RindOH) を加えると、段階的に反応が進行した。アリーロキシド配位子 (RindO<sup>-</sup>) を持つトリベンジル錯体 (RindO)Zr(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>、ジベンジル錯体 (RindO)<sub>2</sub>Zr(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub> が、それぞれほぼ定量的に生成した。さらに、反応混合物を加熱したところ、ごくわずかではあるが、モノベンジル錯体 (RindO)<sub>3</sub>Zr(CH<sub>2</sub>Ph) が生成することを確認した (未発表データ)。

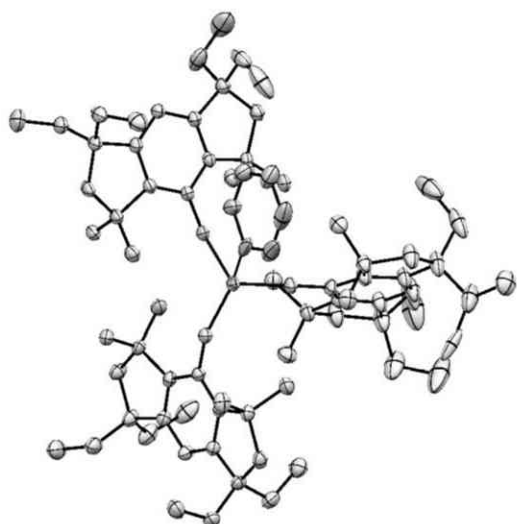
合成したジルコニウム錯体は再結晶により単離し、分子構造を X 線結晶構造解析によって明らかにした。いずれの錯体もジルコニウム周りは、四面体型の四配位構造である。ジベンジル錯体の分子構造では、2つのベンジル配位子は、いずれも  $\eta^1$  型で配位していることが分かった。かさ高いアリーロキシド配位子 (RindO<sup>-</sup>) の立体効果によるものと考えられる。



ジベンジル錯体  $(\text{RindO})_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$  の分子構造 (水素原子と結晶溶媒は省略)。

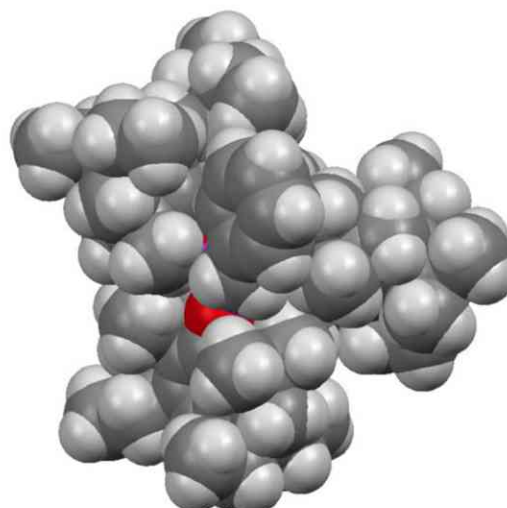


モノベンジル錯体  $(\text{RindO})_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$  のスペースフィリングモデル (紫:ジルコニウム原子、赤:酸素原子、灰:炭素原子、白:水素原子)



モノベンジル錯体  $(\text{RindO})_3\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})$  の分子構造 (水素原子と結晶溶媒は省略)。

モノベンジル錯体の分子構造では、3つのアリーロキシド配位子 ( $\text{RindO}^-$ ) が互いにギア型にかみ合っていることが分かった。ベンジル配位子は  $\eta^1$  型で配位している。この錯体が収率良く合成できない理由としては、3つのかさ高いアリーロキシド配位子 ( $\text{RindO}^-$ ) の大きな立体反発によるものと考えられる。結晶構造に基づくモノベンジル錯体のスペースフィリングモデルでは、中心金属であるジルコニウム原子が、3つのアリーロキシド配位子とベンジル配位子によってほぼ完全に覆われていることが分かる。アリーロキシド配位子を4つ有するジルコニウム四価ホモレプチック錯体の合成は不可能であると考えられる。



モノベンジル錯体  $(\text{RindO})_3\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})$  のスペースフィリングモデル (紫:ジルコニウム原子、赤:酸素原子、灰:炭素原子、白:水素原子)

次に、合成したジルコニウムアリーロキシド錯体とトリス (ペンタフルオロ) フェニルボラン  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  との反応により、配位不飽和なジルコニウムカチオン種の合成を検討した。

ジルコニウムベンジル錯体とトリス (ペンタフルオロ) フェニルボラン  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  との反応では、ジルコニウム上の2つのベンジル基のうち、1つがジルコニウムからホウ素上に転移することによって、ジルコニウムカチオン種 (ボラートが対イオン) が生成した。カチオン種の生成は、 $^{19}\text{F}$  NMR スペクトルにより確認した。

ジベンジル錯体から生成したカチオン種は、二酸化炭素とヒドロシランからメタンとシロキサンに変換する優れた均一系触媒として機能することを明らかにした（未発表データ）。しかし、メタン以外の還元生成物の確認には至っておらず、C2 以上のアルカンやアルコールに変換する手がかりはみつかっていない。

二酸化炭素の炭素間のカップリング反応が実現できれば、世界的な成果につながる可能性がある。光合成に匹敵する二酸化炭素還元化学システムの構築はインパクトが極めて大きい。脱酸素と炭素-炭素結合形成を同時に達成することは、極めてチャレンジングである。これまでは、ジルコニウムのシングルサイト触媒の研究に注力していたが、複数の反応中心をもつ多核錯体についても探究する必要がある。また、ジルコニウム以外のルイス酸性の高い金属中心についても調査を進める必要がある。

## 5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計2件）

(1) 赤木史生、鈴木聖唯、石田 豊、畑中 翼、松尾 司、川口博之、Reactions of a Niobium Nitride Complex Prepared from Dinitrogen: Synthesis of Imide and Ureate Complexes and Ammonia Formation, *Eur. J. Inorg. Chem.* 査読有、印刷中。

DOI: 10.1002/ejic.201300172

(2) 松尾 司、均一系触媒を用いた二酸化炭素からメタンへの変換、ケミカルエンジニアリング、査読無、57巻、2012、202-207

<http://www.kako-sha.co.jp/volchem.html>

〔学会発表〕（計0件）

〔その他〕

ホームページ等

<http://profsci.kudos.kindai.ac.jp/moodle/mod/data/view.php?id=1&mode=single&page=63>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

松尾 司 (MATSUO TSUKASA)

近畿大学・理工学部・准教授

研究者番号：90312800