

様 式 F - 7 - 2

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）実績報告書（研究実績報告書）

1. 機関番号

1 4 6 0 3

2. 研究機関名

奈良先端科学技術大学院大学

3. 研究種目名

挑戦的萌芽研究

4. 補助事業期間

平成26年度～平成28年度

5. 課題番号

2 6 6 2 0 0 8 8

6. 研究課題名

逆分極性金属種による二酸化炭素の新規活性化と合成化学的利用

7. 研究代表者

| 研究者番号           | 研究代表者名           | 所属部局名     | 職名  |
|-----------------|------------------|-----------|-----|
| 1 0 3 2 4 9 7 2 | モリモト ツモル<br>森本 積 | 物質創成科学研究科 | 准教授 |

8. 研究分担者

| 研究者番号 | 研究分担者名 | 所属研究機関名・部局名 | 職名 |
|-------|--------|-------------|----|
|       |        |             |    |
|       |        |             |    |
|       |        |             |    |
|       |        |             |    |
|       |        |             |    |
|       |        |             |    |
|       |        |             |    |
|       |        |             |    |
|       |        |             |    |

9. 研究実績の概要

本研究では、従来の二酸化炭素 ( $O=C=O$ ) の活性化とは逆の、“金属と炭素とが配位結合する”型式を経る二酸化炭素  $C=O$  結合の切断法を創出する。この逆型式の配位結合は、酸素親和性の高いケイ素やホウ素を配位子に持つ、遷移金属-ケイ素種、遷移金属-ホウ素種などの逆分極性金属反応種  $M(-)E(+)$  によってもたらされると想定した。

化学量論量のロジウムホスフィン錯体、二酸化炭素、酸素原子と優先的に作用し得るケイ素化合物の一つ、ヒドロシランとの反応より、低収率ながらロジウムカルボニル錯体が得られることを見出した。他に炭素源が存在しないことから、二酸化炭素からカルボニル配位子 ( $CO$ ) へ脱酸素化していることが分かった。次に、この組み合わせを基準に、ロジウム錯体を触媒量とし、有機基質、二酸化炭素、ヒドロシランの反応を実施したところ、二酸化炭素のカルボニル単位  $C=O$  のみが有機基質に取り込まれた生成物が得られることを明らかにした。触媒反応中で発生していると考えられる活性中間体の捕捉には至らなかったが、この触媒反応でも、ヒドロシランおよびロジウム触媒から逆分極性金属種（ロジウム-ケイ素種）が作業仮説通り発生し、二酸化炭素の活性化につながったものと考えている。

今後は、触媒反応中でのロジウム-ケイ素種の発生効率の向上をもたすよう、ロジウム中心の電子状態を精密に制御することが必要となる。例えば、より陰性に分極できるように、周辺配位子の電子求引性（電荷収容能）を大きくする、等が考えられ、それに見合った配位子の設計・合成が必須である。

10. キーワード

(1) 二酸化炭素

(2) 触媒反応

(3) 有機合成

(4)

(5)

(6)

(7)

(8)

(注)・印刷に当たっては、A4判(縦長)・両面印刷すること。

(1 / 5)

## 11. 研究発表

〔雑誌論文〕 計(4)件/うち査読付論文 計(4)件 (最終年度分)

/うち国際共著論文 計(0)件 (最終年度分) /うちオープンアクセス 計(1)件 (最終年度分)

| 著 者 名                                                                                               |       | 論 文 標 題                                                                                                                                    |     |       |         |      |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|-------|---------|------|
| Takuma Furusawa, Tsumoru Morimoto, Nagato Oka, Hiroki Tanimoto, Yasuhiro Nishiyama, Kiyomi Kakiuchi |       | Pd(0)-catalyzed CO Gas-free Carbonylation of 2-Bromobiphenyls with Formaldehyde as a Carbonyl Surrogate through the Cleavage of a C-H Bond |     |       |         |      |
| 雑 誌 名                                                                                               | 査読の有無 | 巻                                                                                                                                          | 発行年 |       | 最初と最後の頁 | 国際共著 |
| Chemistry Letters                                                                                   | 有     | 45                                                                                                                                         | 2   | 0 1 6 | 406-408 | -    |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）                                                                             |       |                                                                                                                                            |     |       |         |      |
| 10.1246/cl.151182                                                                                   |       |                                                                                                                                            |     |       |         |      |
| オープンアクセス                                                                                            |       |                                                                                                                                            |     |       |         |      |
| オープンアクセスとしている（また、その予定である）                                                                           |       |                                                                                                                                            |     |       |         |      |

| 著 者 名                                                                                   |  | 論 文 標 題                                                                                                              |    |     |       |             |      |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|--|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|-----|-------|-------------|------|
| Takuma Furusawa, Tsumoru Morimoto, Yasuhiro Nishiyama, Hiroki Tanimoto, Kiyomi Kakiuchi |  | Rh(I)-Catalyzed Intramolecular Carbonylative C-H/C-I Coupling of 2-Iodobiphenyls Using Furfural as a Carbonyl Source |    |     |       |             |      |
| 雑 誌 名                                                                                   |  | 査読の有無                                                                                                                | 巻  | 発行年 |       | 最初と最後の頁     | 国際共著 |
| Chemistry - An Asian Journal                                                            |  | 有                                                                                                                    | 11 | 2   | 0 1 6 | 2312 - 2315 | -    |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）                                                                 |  |                                                                                                                      |    |     |       |             |      |
| 10.1002/asia.201600802                                                                  |  |                                                                                                                      |    |     |       |             |      |
| オープンアクセス                                                                                |  |                                                                                                                      |    |     |       |             |      |
| オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難                                                              |  |                                                                                                                      |    |     |       |             |      |

| 著 者 名                                                                                   |  | 論 文 標 題                                                                                                                                                        |     |     |       |           |      |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|--|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|-----|-------|-----------|------|
| Takuma Furusawa, Hiroki Tanimoto, Yasuhiro Nishiyama, Tsumoru Morimoto, Kiyomi Kakiuchi |  | Rhodium(I)-Catalyzed Carbonylative Annulation of Iodobenzenes with Strained Olefins and 4-Octyne in the Presence of Furfural Involving ortho-C-H Bond Cleavage |     |     |       |           |      |
| 雑 誌 名                                                                                   |  | 査読の有無                                                                                                                                                          | 巻   | 発行年 |       | 最初と最後の頁   | 国際共著 |
| Advanced Synthesis & Catalysis                                                          |  | 有                                                                                                                                                              | 359 | 2   | 0 1 7 | 240 - 245 | -    |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）                                                                 |  |                                                                                                                                                                |     |     |       |           |      |
| 10.1002/adsc.201601056                                                                  |  |                                                                                                                                                                |     |     |       |           |      |
| オープンアクセス                                                                                |  |                                                                                                                                                                |     |     |       |           |      |
| オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難                                                              |  |                                                                                                                                                                |     |     |       |           |      |

(課題番号: 26620088)

(注)・印刷に当たっては、A4判(縦長)・両面印刷すること。

(2/5)

| 著 者 名                                                                                   |  | 論 文 標 題 【掲載確定】                                                                                                                          |     |      |         |      |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|--|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|------|---------|------|
| Takuma Furusawa, Hiroki Tanimoto, Yasuhiro Nishiyama, Tsumoru Morimoto, Kiyomi Kakiuchi |  | Rhodium-Catalyzed Carbonylative Annulation of 2-Bromobenzyl Alcohols with Internal Alkynes Using Furfural via $\beta$ -Aryl Elimination |     |      |         |      |
| 雑 誌 名                                                                                   |  | 査読の有無                                                                                                                                   | 巻   | 発行年  | 最初と最後の頁 | 国際共著 |
| Chemistry Letters                                                                       |  | 有                                                                                                                                       | 印刷中 | 2017 | 印刷中     | -    |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)                                                                |  |                                                                                                                                         |     |      |         |      |
| なし                                                                                      |  |                                                                                                                                         |     |      |         |      |
| オープンアクセス                                                                                |  |                                                                                                                                         |     |      |         |      |
| オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難                                                              |  |                                                                                                                                         |     |      |         |      |

〔学会発表〕 計(2)件/うち招待講演 計(1)件 (最終年度分) /うち国際学会 計(1)件 (最終年度分)

| 発 表 者 名                                                                      | 発 表 標 題                                                       |                |
|------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|----------------|
| Tsumoru Morimoto, Tetsuji Fujii, Kota Miyoshi, Gouki Makado, Kiyomi Kakiuchi | Rh(I)-Catalyzed Selective Hydroformylation Using Formaldehyde |                |
| 学 会 等 名                                                                      | 発表年月日                                                         | 発 表 場 所        |
| 20th International Symposium on Homogeneous Catalysis (ISHCXX) (招待講演) (国際学会) | 2016年07月11日 ~ 2016年07月15日                                     | 京都テルサ (京都府京都市) |

| 発 表 者 名                                            | 発 表 標 題                                                                                             |                         |
|----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|
| Takuma Furusawa, Tsumoru Morimoto, Kiyomi Kakiuchi | Rhodium(I)-Catalyzed Carbonylative Ar-H/Ar-X Annulative Coupling with Furfural as a Carbonyl Source |                         |
| 学 会 等 名                                            | 発表年月日                                                                                               | 発 表 場 所                 |
| 第63回有機金属化学討論会                                      | 2016年09月14日 ~ 2016年09月16日                                                                           | 早稲田大学西早稲田キャンパス (東京都新宿区) |

〔図書〕 計（ 0 ）件 （最終年度分）

| 著 者 名 | 出 版 社                               |       |  |
|-------|-------------------------------------|-------|--|
|       |                                     |       |  |
| 書 名   | 発行年                                 | 総ページ数 |  |
|       | <div></div> <div></div> <div></div> |       |  |

## 12. 研究成果による産業財産権の出願・取得状況

〔出願〕 計（ 0 ）件 （最終年度分）

| 産業財産権の名称 | 発明者 | 権利者 | 産業財産権の種類、番号 | 出願年月日 | 国内・外国の別 |
|----------|-----|-----|-------------|-------|---------|
|          |     |     |             |       |         |

〔取得〕 計（ 0 ）件 （最終年度分）

| 産業財産権の名称 | 発明者 | 権利者 | 産業財産権の種類、番号 | 取得年月日 | 国内・外国の別 |
|----------|-----|-----|-------------|-------|---------|
|          |     |     |             |       |         |
|          |     |     |             | 出願年月日 |         |
|          |     |     |             |       |         |

## 13. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計（ 0 ）件 （最終年度分）

| 国際研究集会名 | 開催年月日 | 開催場所 |
|---------|-------|------|
|         |       |      |

## 14. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

（ 1 ）国際共同研究： -

15. 備考

|  |
|--|
|  |
|--|