

藤森科学技術振興財団 研究実施概要報告書

(西暦) 2020年 5月 14日

公益財団法人藤森科学技術振興財団
理事長 藤森 明彦 殿

藤森科学技術振興財団の助成金による研究が終了しましたので、下記のとおり報告をいたします。

所属機関 名古屋市立大学

職 名 教授

氏 名 笹森 貴裕



【提出書類】

(1) 研究実施概要報告書（本紙）

添付書類（A4版3枚以内）：研究状況を示す写真等の資料

(2) 収支報告書

添付書類：助成金を充当した経費の領収書や請求書等

（※原本をお送り頂いた場合はご返送できませんので、必ずコピーをご提出ください。）

(1) テーマ

※スペースが足りない場合は、枠を追加いただいて構いません。

二酸化炭素の水素ガスによる還元反応を促進するケイ素触媒の開発

(2) 本研究の期間

(西暦) 2019年4月 ~ 2020年3月

(3) 本研究の目的

二酸化炭素や窒素などの小分子を資源物質へと変換する反応開発は持続社会実現のために重要な課題である。従来、小分子変換反応には、希少な遷移金属元素触媒を用いることが必須と言われている。本研究課題では、遷移金属元素を用いることなく、ケイ素に代表される豊富に存在する、高周期典型元素の配位数・価数の変化による特異な反応性を制御して、「二酸化炭素と水素の反応により、資源となりうるギ酸およびアンモニアまで還元する典型元素触媒」を設計・開発する。具体的に本研究では、持続可能な社会の実現に向けた革新的反応技術として、2つのケイ素をベンゼン環骨格に含む斬新な芳香族化合物、すなわち、ジシラベンゼン ($R_6Si_2C_4$, Rはベンゼン環周辺の置換基) の高い反応性を巧みに制御できる精密な分子設計・反応設計を実現し、希少な遷移金属を使わずに二酸化炭素を水素ガスにより還元する斬新なケイ素触媒を開拓することを着想した。

ケイ素を含むジシラベンゼンは、立体的にかさ高い置換基をケイ素上に導入することで合成・単離でき、一般的なベンゼンとは異なり、エチレンやカルボニル化合物など、不活性な小分子と速やかに反応するほど高活性である。適切な分子設計を行い、二酸化炭素と水素ガスを反応させ、最終的に芳香族安定化に基づいてジシラベンゼンが再生するような反応系を構築し、ケイ素触媒開発を達成することを最終目標とした。

遷移金属フリー小分子変換反応触媒の開発は、資源・環境問題をはじめとする様々な領域からの要請に応える国際的な重要課題である。典型元素化学分野では、種々の安定化手法を活用して高周期典型元素の低配位化学種(ケイ素二価化学種など)が数多く合成・単離され、その反応性が精査されている。しかし、不安定化学種の安定化や素反応の解明に固執した研究にとどまっており、新しい触媒反応系を構築する発想は皆無であった。筆者らのグループではこれまで、不安定で単離困難なケイ素やゲルマニウムの二価化学種・多重結合化合物を安定な化合物として合成・単離してきた実績を持つ。その経緯から、高周期典型元素の化合物は、触媒や分子物性の観点から機能性の宝庫とも考えられるにもかかわらず、「不安定化合物であるために機能性研究の対象とならない」と考えられてきた。本研究ではこの既成概念を払拭し、申請者の知識と経験、実績に基づいた合理的な反応設計を行い、新規なケイ素触媒による遷移金属フリーの二酸化炭素還元反応の実現に挑んだ。同一原理で多彩な小分子活性化反応に適用が期待され、学術的にも大きな意義をもたらす。この点で、国際的にも典型元素化学のブレイクスルーといえる重要な研究課題である。

これまで、二酸化炭素や窒素、エチレンなど小分子変換反応には遷移金属触媒が使われることが多いが、最近では、遷移金属の毒性や稀少性が問題視されている。稀少元素ではなく、豊富な元素であるケイ素を中心に用いて、二酸化炭素の還元を実践する本研究課題の発想は、国家プロジェクトである元素戦略の構想と合致し、産学が連携して取り組むべき重要な課題である。基礎化学分野では、高周期典型元素の低配位化合物など「反応活性種」に適切な安定化を施した上で合成・単離し、構造や素反応を解明する研究が精力的に行われており、ユニークな反応性も見出されている。それにもかかわらず、高周期典型元素化学種の特異な反応性開拓を深めることで、触媒反応として典型元素を活用する、という発想が欠如していた。この点、合理的な分子設計により、遷移金属元素でしか成し得なかった、あるいは遷移金属元素ですら成し得ない小分子変換反応を実現する秀逸な典型元素触媒を開発する、という本研究課題の発想は独創的かつ創造性高い課題であり、様々な研究分野において元素選択の幅を広げる甚大な波及効果が期待できる。

(4) 本研究の概要

目標：二酸化炭素の水素ガスによる還元反応を促進するケイ素触媒の開発

(1) 触媒サイクル設計

全体として目指す反応ステップは以下の三段階である。

- (i) 二酸化炭素の活性化・水素の活性化（酸化的付加過程）
1,2-ジシラベンゼンあるいは1,4-ジシラベンゼンを基本骨格とした触媒設計
←CO₂およびH₂と速やかに反応する
- (ii) 二酸化炭素ユニットと水素の連結反応（反応過程）
反応後も生成したケイ素化合物の高いLewis酸性は維持される→CO₂とH₂ユニットの連結促進
- (iii) 触媒再生（還元的脱離）
1,2-ジシラベンゼン、1,4-ジシラベンゼンの再芳香族化を駆動力として還元的脱離の進行

(2) 触媒化合物合成

- ・立体保護効果を利用し、かさ高い置換基を有するケイ素-ケイ素三重結合化合物とアセチレン類の反応により、高効率で1,2-ジシラベンゼンの合成が可能。
- ・ケイ素やゲルマニウムなどの高周期14族元素化合物の低配位化学種を安定化する効果的な立体保護基を既に多数開発
- ・ケイ素と類似のゲルマニウムの系で、1,2-ジゲルマベンゼン、1,4-ジゲルマベンゼンの合成法を確立。
→種々の置換基を有するケイ素-ケイ素三重結合化合物を合成し、種々のアルキン類を反応させることで、1,2-ジシラベンゼンおよび1,4-ジシラベンゼンを合成

(3) 素反応検討

- ・合成した1,2-および1,4-ジシラベンゼンと二酸化炭素および水素ガスとの素反応検討
→反応速度論実験、反応経路計算などを駆使して、反応機構の明確化
→知見に基づき求める触媒反応サイクル達成のために適した置換基を再設計、化合物合成

(4) 連結反応の実践

- ・(3)にて二酸化炭素、水素ガスと、1,2-および1,4-ジシラベンゼンの反応を精査し、最適な反応条件の決定
- ・最適反応条件下での、二酸化炭素還元反応の実践。触媒サイクルの問題となる反応ステップの明確化と問題点の抽出。これらの解決にむけた分子設計および条件の最適化。

(5) 触媒サイクルの達成

- ・(4)のステップを達成したら、最終的に1,2-および1,4-ジシラベンゼンを再生する条件（熱または光、あるいは添加剤が必要である可能性がある）の探索
- ・(1)~(5)の成果をうけ、触媒量の1,2-ジシラベンゼンおよび1,4-ジシラベンゼンを用いて、水素ガスによる二酸化炭素の還元反応を実践

(1) 触媒サイクル設計

R: 立体保護基 (Mes, *t*-Bu, SiMe₃など)

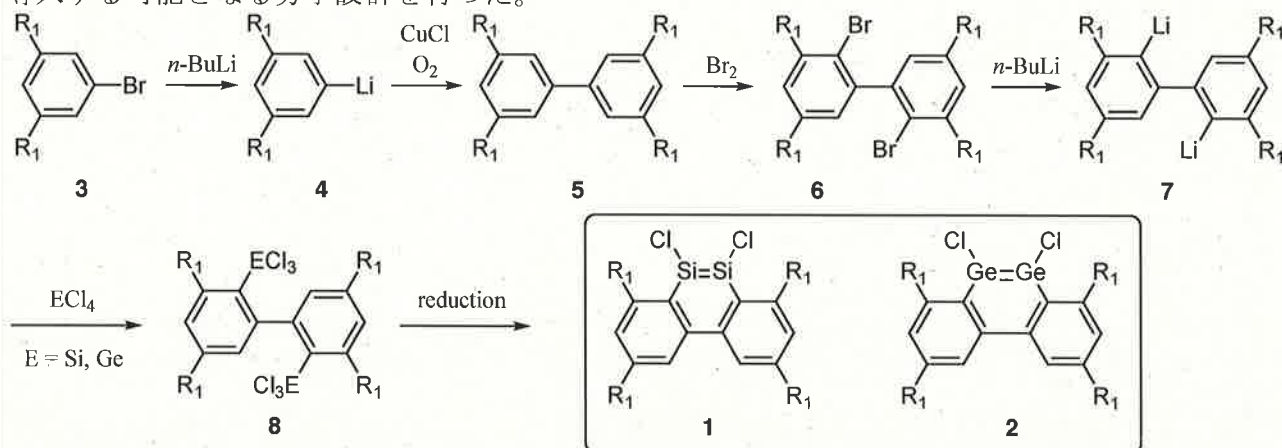
(4) 連結反応の実践

(5) 触媒サイクル達成



(5) 本研究の内容及び成果

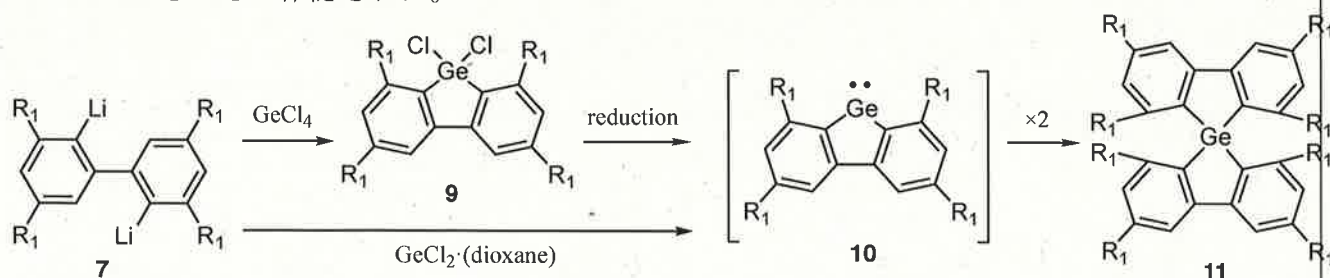
まず、目標とする分子設計を行った。高い反応性をもつ 1,2-ジシラベンゼンを基本骨格とし、最終的に反応原系にもどるための熱力学的安定性を考慮して、スキームにしめす 1,2-ジシラフェナントレン(**1**)を目標化合物とした。反応活性な二重結合ケイ素部位の自己多量化、すなわち触媒分子の自己失活を防ぐ為に、立体保護基 R_1 を隣接位に導入し、さらにケイ素上を活性なハロゲンをもつ分子を合成することで、化合物の物性に応じてオンデマンドにケイ素上に種々の官能基を導入する可能となる分子設計を行った。



まず、このような設計に適した、かさ高いビフェニル配位子 (**6**) の合成例はあまりなかったため、合成法を確立することとした。 R_1 が t -ブチル基のものについて、ジブロモ体 **6**($t\text{-Bu}$)を高効率かつ簡便に合成する方法を確立した。また、 R_1 がシクロヘキシル基 (Cy 基) のものについても検討を行い、**5**(Cy)の合成に成功した。しかし、臭素化反応の検討において、2,2'-ジブロモビフェニル **6**ではなく、4,4'-ジブロモビフェニル誘導体が高効率で得られることがわかり、期待する配位子の合成には至らなかった。

中心元素導入のため、ジリチオ体 **7** の発生条件を精査し、その最適な反応条件を確立した。ジリチオ体 **7** に対し、四塩化ケイ素の導入を検討したが、期待する化合物 **8** の生成は確認できなかった。これは $R_1=t$ -ブチル基の立体障害が原因であると考え、まずはケイ素ではなく、ケイ素とよく似た元素で二価化学種が安定な元素であるゲルマニウムで検討を進めることとした。ゲルマニウムはケイ素よりも共有結合半径が若干大きく、立体障害も緩和されると期待した。

ジリチオ体 **7** に対し、塩化ゲルマニウム(IV)を反応させたところ、期待した化合物 **8** ではなく、ジクロロゲルマン **9** が高収率で得られた。そこで、ジリチオ体 **7** から直接目的化合物であるジゲルマフェナントレン **2** を合成する目的で、**7** に対して、ジクロロゲルミレン-ジオキサン錯体 ($\text{GeCl}_2\cdot\text{dioxane}$) を反応させた。その結果、 0°C 以下の低温状態では、濃赤色を示す化合物の生成が確認された。当初、この濃赤色を呈する物質 (紫外可視吸収スペクトルにて $\lambda_{\text{max}} = 360\text{ nm}$ に強い吸収) が期待した **2** であるかと考えたが、各種捕捉反応の結果、二価化学種ゲルミレン **10** であることが分かった。一方、ジクロロゲルマン **9** を各種還元剤にて還元した際も、同じ化合物 **10** が生じていることが確認された。



化合物 **10** は、新規な二価ゲルマニウム種であり、反芳香族化合物として小分子活性化触媒としての機能が期待されることから、単離を検討した。しかし、**10** は室温付近で自己不均化反応が進行し、新たなゲルマニウム-スピロ環化合物である **11** が得られた。ゲルマスピロビフルオレン **11** の構造・物性にも興味を持たれることから、現在その物理的性質を精査している。

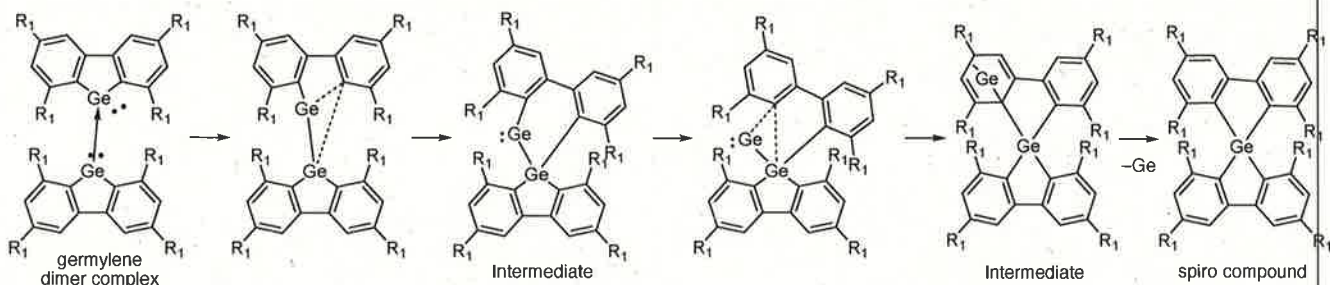
(6) 本研究の考察

今回、低配位ケイ素化学種（二価ケイ素化学種またはケイ素を含む多重結合化合物）を用いて、遷移金属を使わない小分子活性化触媒の創製を目指し、合成検討を行った。9,10-ジシラフェナントレンを設計し、その合成に取り組んだ。その結果、目的の化合物の合成には至っていないものの、未知の物質である「ジシラフェナントレン」を合成するための課題を浮き彫りにすることができた。すなわち、「ジシラフェナントレン」を合成・単離するためには（1）活性なケイ素二重結合部位が自己多量化により失活しないために必要な「立体保護基」の合成が困難であること、および（2）「立体保護基」は「立体障害」とのバランスが重要で、単に立体保護が大きいだけではケイ素への導入が難しいジレンマがある、という二点の課題を克服しなくてはならないことがわかった。

（1）の立体保護基の設計・合成について、重点的に検討を行い、最終的に *tert*-ブチル基や、シクロヘキシル基など比較的高いアルキル基を有するビフェニルユニットの合成法を確立することができた。（2）について、ケイ素導入のための起点となりうる、プロモ基をかさ高いビフェニルユニットに導入する段階で、まずシクロヘキシル基の場合では「立体障害が不十分」であるために、設計とは異なる異性体が得られるという結果に終わった。一方、*tert*-ブチル基をもつビフェニルユニットを用いた場合、プロモ化に成功し、ケイ素導入の前駆体の大量合成法を確立できた。しかし、実際は四塩化ケイ素をケイ素源としたケイ素原子導入にはいたらなかった。これは *tert*-ブチル基の立体障害が過度であったため、と考えられる。つまり、立体障害と立体保護のバランスが重要であることが明確となった。

そこで、（2）で得た *tert*-ブチル基を四つ有するビフェニル配位子について、ケイ素の高周期元素類縁体であるゲルマニウムで検討を行った。配位子に対して、 GeCl_4 をゲルマニウム源として導入を検討したところ、期待した「ジゲルマフェナントレン」の前駆体は得られず、最終的に二つのビフェニル配位子が、一つのゲルマニウム原子上で連結したスピロ型化合物 **11** が得られた。目的の「ジゲルマフェナントレン」の合成には至らなかったものの、得られた新規なゲルマニウムのスピロ型化合物 **11** は、ゲルマニウム中心が立体的に覆われた、これまでに無いスピロ型化合物である。これは、高周期典型元素における「スピロ共役」という現象の原理解明につながるモデル化合物である、というだけでなく、電子移動が容易な電子受容素子としても期待できる物質である。現在この化合物の物性精査を行っている。

このように、ケイ素の導入が困難な非常にかさ高いビフェニル型配位子であっても、中心元素をゲルマニウムに替えることで、容易に導入することができるようになり、さらには、一つのゲルマニウム原子に二つのビフェニルユニットが導入されることが分かった。まだ予備的な段階ではあるが、このスピロ型化合物の生成機構について、密度汎関数法を用いた精密な理論計算を行うことで、下記のような反応機構を経由するであることが分かった。生成機構を精査することで、ケイ素の系へとフィードバックし、どのような反応条件や配位子設計により目的の「ジシラフェナントレン」を合成することができるか、検討を行っている。



(7) 共同研究者（所属機関名、役職、氏名）

野呂幸佑（名古屋市立大学大学院システム自然科学研究科修士課程学生、2020年3月修了）
平坂高一（名古屋市立大学大学院システム自然科学研究科修士課程学生、2020年3月修了）

(8) 本研究の成果の公表先

1. 「ジベンゾゲルモール-5-イリデン誘導体の発生と捕捉反応」（口頭発表），野呂幸佑・笹森貴裕（名市大院自然），日本化学会第99春季年会（兵庫），2019.3.16-19.
2. 「Small-molecules-activation by the 1,2- and 1,4-Digermabenzenes」（招待講演），笹森貴裕（名市大院自然），International Conference on the Coordination and Organometallic Chemistry of Germanium, Tin and lead（ICCOG-GTL-16），国際会議（日本・埼玉），2019, 9.1-6.
3. 「Generation of a 5H-Dibenzogermole-5-ylidene Derivative」（ポスター発表），野呂幸佑・笹森貴裕（名市大院自然），International Conference on the Coordination and Organometallic Chemistry of Germanium, Tin and lead（ICCOG-GTL-16），国際会議（日本・埼玉），2019, 9.1-6.
4. 「シクロヘキシル基を有する新規なビフェニル型二座立体保護基の開発と低配位ケイ素化合物の合成検討」（ポスター発表），平坂高一・笹森貴裕（名市大院自然），第46回有機典型元素化学討論会（愛媛），2019, 12.5-7.
5. Dalton. Trans. 誌に掲載予定（2020.5.5.受理）：<https://doi.org/10.1039/D0DT01223H>
6. Chemistry Letter 誌に学術論文投稿予定

[注] この報告書を当財団のホームページ等に掲載することがありますので、予めご了承ください。

(添付資料)

科学研究費により購入した機器と合わせ、研究助成頂いたお陰様で研究環境が整いつつあります。



写真1：アルゴン・真空Wマニホールドラインの設置された実験台



写真2：脱水・脱酸素溶媒供給装置（関東化学）



写真3：アルゴン雰囲気下循環式グローブボックス装置（グローブボックス・ジャパン）