

# 二酸化炭素を高付加価値化合物に変換する触媒システムの開発

所属：大阪公立大学理学研究科化学専攻

助成対象者：森内敏之

## 概要

本研究では、クラーク数が高く入手が容易で、二酸化炭素の酸素の補足が可能なルイス酸性・酸素親和性を有するバナジウム触媒に着目し、二酸化炭素を高付加価値化合物に変換する触媒システムの開発に取り組んだ。触媒として取り扱いが容易な市販のメタバナジン酸アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) 触媒を、基質にジシリルアミンを用いることで、常圧の二酸化炭素を炭素源とする対称尿素誘導体合成法の開発に成功した。キラルなジシリルアミンを基質に用いた場合、キラリティーを保持したまま対応する対称尿素誘導体を得られることを明らかにした。さらに、ジシリルアミンとアミンの求核性の差を利用することにより、非対称尿素誘導体合成の触媒システムを開発した。

## abstract

A commercially available easy-to-handle  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  was performed to serve as an efficient catalyst in the catalytic utilization of carbon dioxide under ambient pressure for the synthesis of symmetrical ureas from disilylamines. This catalytic system exhibited a wide range of substrate applicability without the use of any dehydrating reagent or base, including a gram-scale catalytic reaction. This catalytic system could be applied to the synthesis of chiral urea without loss of chirality. Furthermore, a one-pot, one-step synthesis of unsymmetrical ureas from disilylamines was demonstrated by

using  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  catalyst through catalytic activation of carbon dioxide as a C1 building block under ambient pressure.

## 研究内容

### 「研究背景と目的」

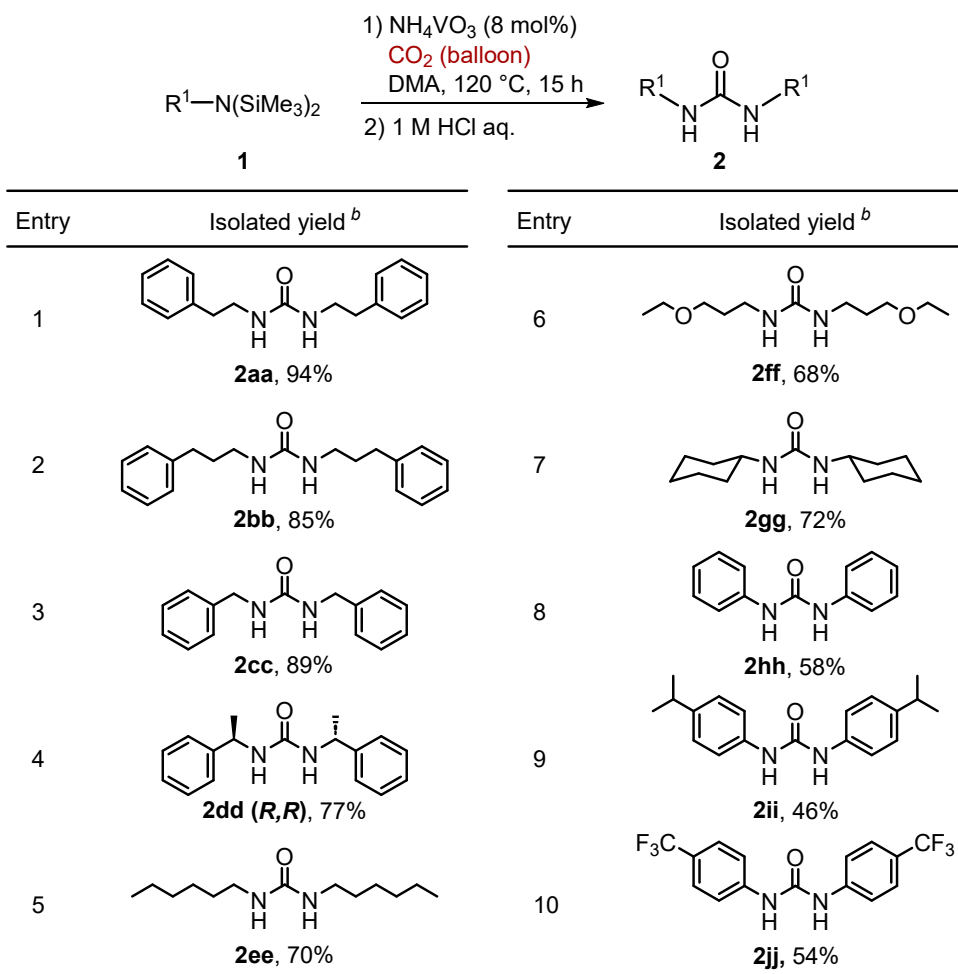
化石燃料消費の急増に伴い、大気中二酸化炭素濃度は増加の一途をたどっている。二酸化炭素を地球上に豊富に存在する再生可能資源として活用することができれば、二酸化炭素の削減のみならず化石燃料消費の削減にも繋がると考えられる。そのため、二酸化炭素を高付加価値化合物に変換する触媒システムの開発は、持続可能な低炭素および炭素循環型社会の実現のための重要な研究課題である。一方、医薬品、化粧品、肥料、樹脂などの原料として重要な尿素誘導体は、従来、毒性のあるホスゲンや高価な縮合剤を用いて合成されてきた。その代替法として、二酸化炭素を炭素源とする尿素誘導体合成法の開発が注目を集めているが、二酸化炭素を用いた場合には、高温・高圧などの過酷な反応条件が必要であり、改善の余地が残されていた。我々は最近、オキソバナジウム(V)トリイソプロポキシド ( $\text{VO}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ ) 存在下、常圧の二酸化炭素と第一級アミンを原料に用いて、イミドバナジウム錯体の一段階合成<sup>1,2</sup>を利用した尿素誘導体合成の触媒システムの開発に成功している<sup>3</sup>。しかし、触媒として使用している  $\text{VO}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  は空気中で不安定であるという問題点があった。このような背景の下、本研究では、取り扱いが容易な市販のメタバナジン酸アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) を触媒として着目し、基質にジシリルアミンを用いることで、塩基や脱水剤を必要としない常圧の二酸化炭素を炭素源とする尿素誘導体合成の触媒システムの開発を目的とし、研究開発に取り組んだ。

### 「結果」

触媒として  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  (8 mol%) を用い、風船雰囲気下での二酸化炭素とジシリルアミン **1a** の反応を DMA (*N,N*-ジメチルアセトアミド) 溶媒中 120 °C で行ったところ、対応する対称尿素誘導体 **2aa** が 94% の単離収率で得られた (Table 1, Entry 1)。基質汎用性について明らかにするため、種々の脂肪族のジシリルアミンを用いて触媒反応を行ったところ、いずれの場合も対応する対称尿素誘導体が良好な収率で生成した (Entries 2-7)。キララなジシリルアミン **1d (R)** を基質に用いた場合、キラリティーを保持したまま対応する対称尿素誘導体 **2dd (R,R)** が得られた (Entry 4)。エーテル部位を有するジシリルアミン **1f** に対し

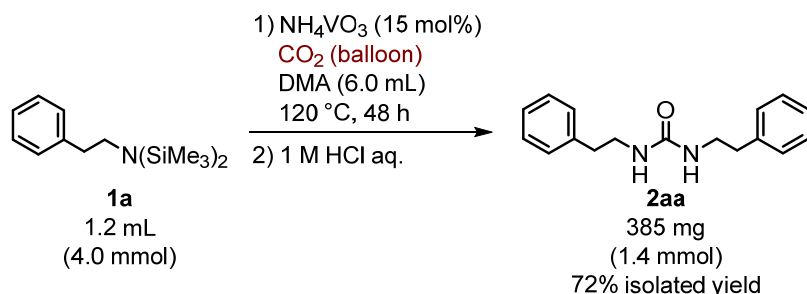
ても本触媒システムは有効であった (Entry 6)。アニリン誘導体のジシリルアミンを基質に用いた場合、対応する対称尿素誘導体が中程度の収率で生成した (Entries 8-10)。

**Table 1.** Substrate scope of disilylamines in the catalytic synthesis of symmetrical ureas.<sup>a</sup>



<sup>a</sup> Reaction conditions: **1** (0.60 mmol) and  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  (8 mol%) in DMA (1.0 mL) under carbon dioxide (balloon) at 120 °C for 15 h. <sup>b</sup> Isolated yield (%) =  $[\mathbf{2} \text{ (mmol)} \times 2 / \mathbf{1} \text{ (mmol)}] \times 100$ .

本触媒システムは、常圧の二酸化炭素を炭素源とするグラムスケールの触媒反応にも適応可能であり、単離収率 72% で対応する対称尿素誘導体 **2aa** の合成に成功した (Scheme 1)。

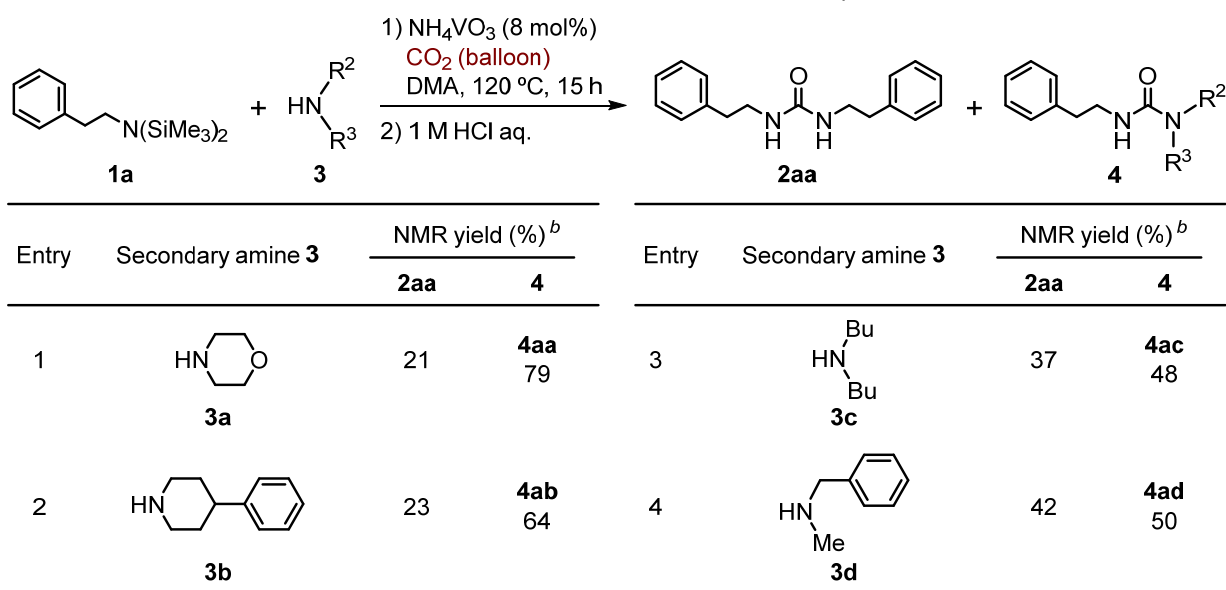


**Scheme 1.** Gram-scale catalytic reaction of **1a** with carbon dioxide (balloon) by using  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  catalyst.

次に、ジシリルアミンとアミンの求核性の違いを利用することにより、ワンポット-ワンステップでの非対称尿素誘導体の触媒的合成に取り組んだ。触媒として 8 mol% の  $\text{NH}_4\text{VO}_3$

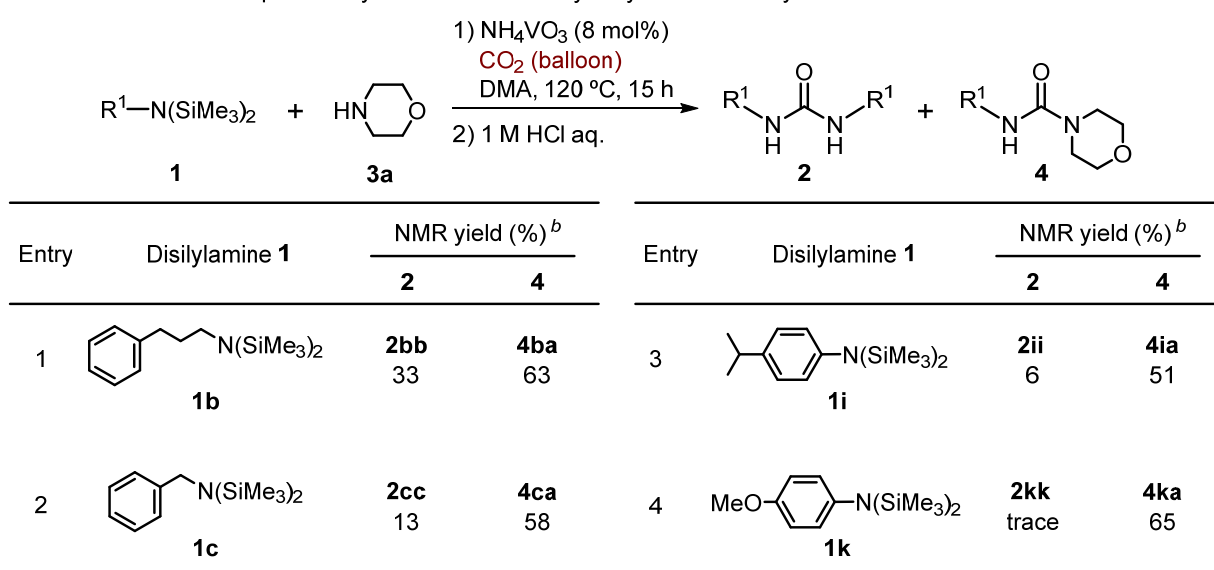
を用い、基質としてジシルルアミン **1a** とモルホリン (**3a**) を DMA 中で混合し、二酸化炭素雰囲気下、120 °C で反応を行ったところ、目的生成物である非対称尿素誘導体 **4aa** が 79%、副生成物である対称尿素誘導体 **2aa** が 21% で得られることが明らかになった (Table 2, Entry 1)。基質汎用性の検討として、種々の第二級アミンを基質に用いて検討を行った。4-フェニルピペリジン (**3b**) を基質に用いた場合、非対称尿素誘導体 **4ab** が 64% の収率で生成した (Entry 2)。鎖状のアルキル基を有するジブチルアミン (**3c**) や *N*-メチルベンジルアミン (**3d**) を基質に用いた場合、50% 程度の収率で非対称尿素誘導体 が得られた (Entries 3-4)。

**Table 2.** Substrate scope of secondary amines in the catalytic synthesis of unsymmetrical ureas.<sup>a</sup>



<sup>a</sup> Reaction conditions: **1a** (0.6 mmol), **3** (0.6 mmol), and catalyst (8 mol%) in DMA (1.0 mL) under carbon dioxide (balloon) at 120 °C for 15 h. <sup>b</sup> 1,3,5-Trimethoxybenzene was used as an internal standard.

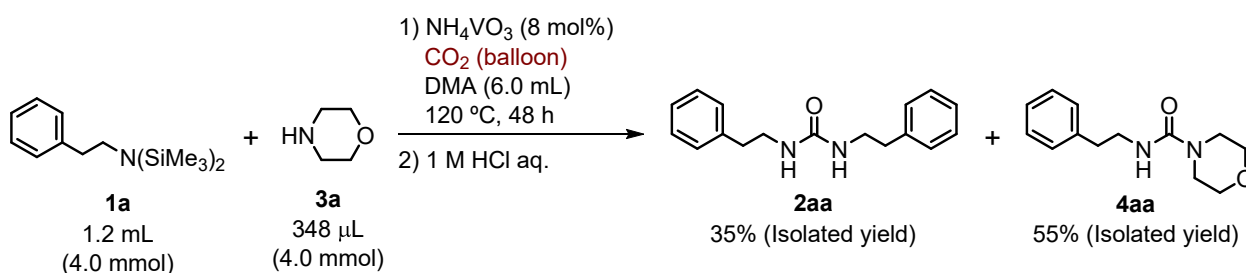
**Table 3.** Substrate scope of disilylamines in the catalytic synthesis of unsymmetrical ureas.<sup>a</sup>



<sup>a</sup> Reaction conditions: **1** (0.6 mmol), **3a** (0.6 mmol), and catalyst (8 mol%) in DMA (1.0 mL) under carbon dioxide (balloon) at 120 °C for 15 h. <sup>b</sup> 1,3,5-Trimethoxybenzene was used as an internal standard.

種々のジシリルアミンを用いた基質汎用性の検討を行った (Table 3)。脂肪族のジシリルアミンを基質に用いて触媒反応を行ったところ、良好な収率で対応する非対称尿素誘導体が得られた (Entries 1-2)。アニリン誘導体のジシリルアミンを基質に用いた場合、対応する対称尿素誘導体の生成が抑えられ、対応する非対称尿素誘導体が良好な収率で得られることが明らかになった (Entries 3-4)。

基質としてジシリルアミン **1a** とモルホリン (**3a**) を用いたグラムスケールの触媒反応を行ったところ、対応する非対称尿素誘導体 **4aa** が単離収率 55% で生成した (Scheme 2)。



**Scheme 2.** Gram-scale  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ -catalyzed synthesis of unsymmetrical urea **4aa**.

以上の如く、本研究では、クラーク数が高く、取り扱いが容易な市販のパナジウム触媒のルイス酸性・酸素親和性を活用することにより、常圧下での二酸化炭素の炭素-酸素結合の触媒的活性化を可能にし、常圧の二酸化炭素を炭素源とする尿素誘導体合成の触媒システムの開発に成功した。本触媒システムは基質汎用性が高く、塩基や脱水剤を必要とせず、ワンポット-ワンステップで非対称尿素誘導体の合成が可能である。

「今後」

今後、低濃度の二酸化炭素を炭素源とする尿素誘導体合成の触媒システムの開発に取り組む予定である。また、本触媒システムを発展させ、二酸化炭素を炭素源として用い、人々の暮らしを支え、変えていく化学原料であるウレタンや炭酸エステルの触媒的合成システムの開発を目指す。

引用文献

- 1) T. Moriuchi, M. Nishina, T. Hirao, Arylimidovanadium(V) Complexes for a Tridendritic Centrosymmetric Structural Motif or Axial Chirality, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 83-86.
- 2) M. Nishina, T. Moriuchi, T. Hirao, One-step Synthesis and Association Properties of Alkylimidovanadium(V) Compounds, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2012**, *85*, 606-612.

3) T. Moriuchi, T. Sakuramoto, T. Matsutani, R. Kawai, Y. Donaka, M. Tobisu, T. Hirao, Oxovanadium(V)-Catalyzed Amination of Carbon Dioxide Under Ambient Pressure for the Synthesis of Ureas, *RSC Adv.* **2021**, *11*, 27121-27125.

本助成に関わる成果物

[論文発表]

1) T. Matsutani, K. Aoyama, T. Moriuchi, Oxovanadium(V)-Catalyzed Synthesis of Ureas from Disilylamines and Carbon Dioxide under Ambient Pressure, *ACS Omega* **2022**, *7*, 10476-10482.

2) T. Matsutani, K. Aoyama, T. Moriuchi, Oxovanadium(V)-Catalyzed Synthesis of Unsymmetrical Ureas by Activation of Carbon Dioxide under Ambient Pressure, *Organometallics* in press (*Selected as a supplementary cover*). DOI: 10.1021/acs.organomet.2c00623

[口頭発表]

1) T. Moriuchi (基調講演)、Versatile Transformations via Vanadium-Catalyzed Reaction、XXII International Symposium on Homogeneous Catalysis (XXII ISHC)、2022年7月

2) T. Moriuchi (招待講演)、T. Matsutani、K. Aoyama、Oxovanadium(V)-Catalyzed Carbon Dioxide Activation under Ambient Pressure for Synthesis of Ureas、The 15th International Symposium on Organic Reactions (ISOR-15)、2022年11月

[ポスター発表]

1) 松谷崇生、青山航太郎、森内敏之、オキソバナジウム触媒を用いた二酸化炭素活性化による対称尿素誘導体の合成、錯体化学会第72回討論会、2022年9月

2) 青山航太郎、松谷崇生、森内敏之、バナジウム触媒を用いた常圧の二酸化炭素を炭素源とする非対称尿素誘導体合成、錯体化学会第72回討論会、2022年9月

3) K. Aoyama, T. Matsutani, T. Moriuchi, Catalytic Synthesis of Ureas from Disilylamines and Carbon Dioxide under Ambient Pressure by Using Oxovanadium(V) Compound、10th Asian Biological Inorganic Chemistry Conference (AsBIC10)、2022年11月