

空気中に存在する二酸化炭素のアミン類への効率的固定化反応の開発

徳島大院薬 ○水口 智貴、酒井 健太郎、宍戸 宏造、吉田 昌裕

【背景】

二酸化炭素は有用な炭素資源として注目を集めており、有機分子への固定化に関する研究が盛んに行われている。しかし、二酸化炭素の固定化には高温、高圧下や超臨界状態等、特殊な条件が必要な場合が多く、より効率的かつ環境負荷の少ない固定化反応の開発が強く望まれている。最近我々は、プロパルギルアミンに対し有機塩基である DBU 存在下空気を作用させると、空気中の二酸化炭素の固定化が進行しオキサゾリジノンが生成することを見出した¹⁾ (Scheme 1)。本反応は空気中の二酸化炭素を有機分子中に共有結合の形成を伴って固定化した初めての例であるが、反応の終結に長時間要することや基質の一般性に乏しい等の問題が残されていた。今回本反応のさらなる効率化を行い、空気中の二酸化炭素を反応剤として用いる新しい有機合成法の確立を試みた。

Scheme 1. Background

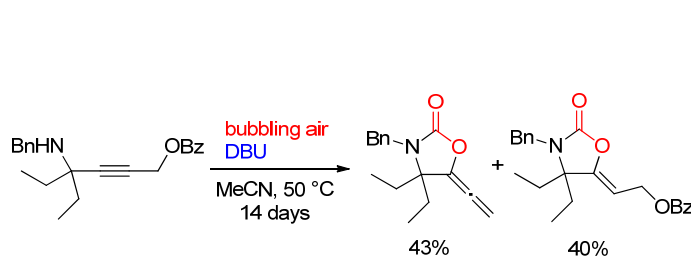
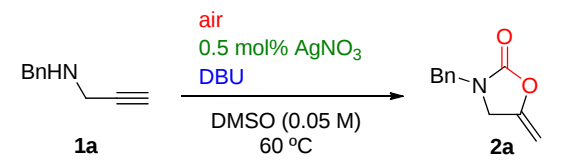


Table 1. Optimization of the reaction conditions.

			
Entry	DBU (mol%)	Time (h)	Yield (%)
1	200	17	95
2	10	33	94
3	0	—	N.R.
4 ^[a]	10	48	8
5 ^[b]	10	20	95

[a] Reaction was carried out in the absence of AgNO₃.

[b] Reaction was carried out in 0.2 M solution.

【結果・考察】

プロパルギルアミン **1a** に対し、空気中にて有機塩基である DBU 及び遷移金属触媒を作用させ、空気中の二酸化炭素の固定化反応が進行するか検討を行った (Table 1)。その結果、触媒量の硝酸銀存在下において効率的に反応が進行し、空気中の二酸化炭素を固定化したオキサゾリジノン **2a** を与えることが明らかとなった (entry 1)。更に、本反応は触媒量の DBU を用いた場合においても円滑に進行し、効率的に空気中の二酸化炭素を固定化することに成功した (entry 2)。尚、本反応は DBU を用いない条件では反応が進行せず (entry 3)、また、硝酸銀を用いない条件では反応性が著しく低下した (entry 4)。本結果より DBU と硝酸銀による二重の活性化が本反応の重要な役割を担っていることが示唆された。続いて反応濃度について検討を行った結果、0.2 M のとき最も効率的に反応が進行し、反応時間 20 時間、反応収率 95% と効率的な空気中の二酸化炭素固定化を達成した (entry 5)。

次に様々な基質に対して本反応の適用を試みた (Table 2)。用いる DBU 及び硝酸銀の量を調整し反応を行ったところ、アミン上の置換基を PMB 基に変換した基質 **1b** においても反応は進行し、オキサゾリジノン **2b** が 89% の収率で得られた (entry 1)。更に、プロパルギル位に置換基を導入した基質 **1c-1e** に対しても反応は進行し、対応するオキサゾリジノン **2c-2e** を効率的に与えた (entries 2-4)。また、アルキン末端側に置換基を導入した基質 **1f-1h** に対しても効率的に反応は進行し、対応するオキサゾリジノン **2f-2h** を与えた (entries 5-7)。

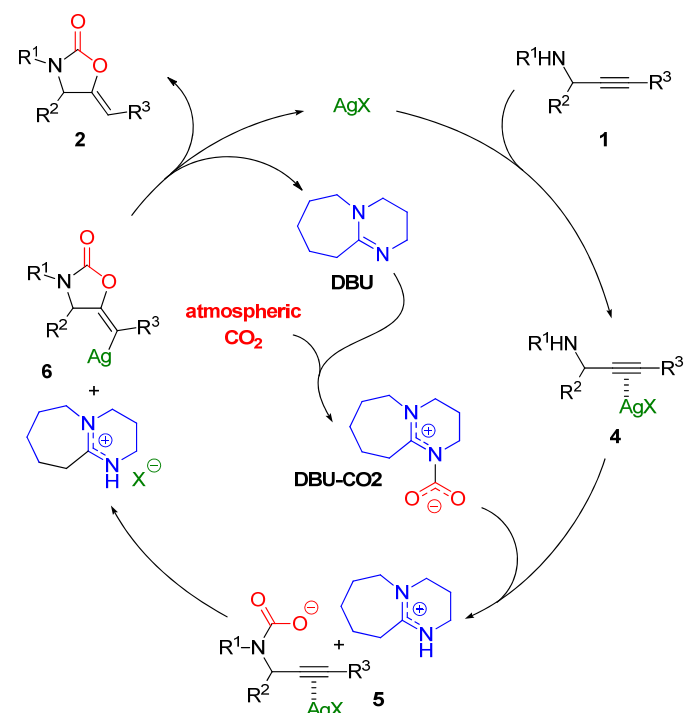
本反応におけるオキサゾリジノンの生成機構を Scheme 2 に示す。まず、空気中に存在する二酸化炭素が DBU と反応し DBU-CO₂ 複合体²⁾として反応系内に取り込まれる。次に、本複合体がプロパルギルアミン **4** と反応することでカルバメート中間体 **5** を生じる。その後、銀錯体のアルキン部位の活性化により分子内環化が進行し、中間体 **6** を経てオキサゾリジノン **2** が生成するものと考えられる。本反応では銀錯体と DBU は再生されるため、触媒量での反応が可能である。

Table 2. Fixation of atmospheric CO₂ using various propargylic amines **1b-h**.^[a]

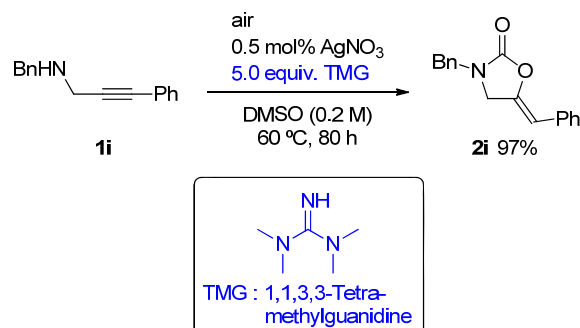
Entry	Substrate	Product	Yield (%)
1 ^[c]			89
2 ^[b]			87
3 ^[c]			89
4 ^[d]			78
5 ^[d]			73
6 ^[b]			86
7 ^[d]			66

[a] The reactions were carried out in the presence of AgNO₃ and DBU in DMSO (0.2 M) at 60 °C. [b] 0.5 mol% AgNO₃ and 10 mol% DBU were used. [c] 0.5 mol% AgNO₃ and 200 mol% DBU were used. [d] 2.0 mol% AgNO₃ and 200 mol% DBU were used.

Scheme 2. Proposed reaction mechanism.



Scheme 3. Fixation of atmospheric CO₂ using TMG.



更に、他の有機塩基でも空気中の二酸化炭素を活性化出来るか検討を行った結果、テトラメチルグアニジン(TMG)を用いても反応が円滑に進行することが明らかとなった(Scheme 3)。

以上のように、今回演者は空気中に存在する二酸化炭素のアミン類への効率的固定化反応の開発を達成した³⁾。本反応は空気中の二酸化炭素を共有結合の形成を伴いながら、効率的に有機化合物に固定化した初めての例であり、今後本研究の発展によって空気中の二酸化炭素を有機合成に用いるという新しい有機合成法の確立が期待される。

【References】

- 1) M. Yoshida, Y. Komatsuzaki, M. Ihara, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2083.
- 2) E. R. Pérez, R. H. A. Santos, M. T. P. Gambardella, L. G. M. de Macedo, U. P. Rodrigues-Filho, J.-C. Launay, D. W. Franco, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 8005.
- 3) M. Yoshida, T. Mizuguchi, K. Shishido, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 15578.