T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	金(I)触媒によるプロパルギルアミンの環化カルボキシル化反応の開発研究
Title(English)	
著者(和文)	長谷俊
Author(English)	Shun Hase
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10131号, 授与年月日:2016年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:桑田 繁樹,田中 健,村橋 哲郎,伊藤 繁和,高尾 俊郎
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10131号, Conferred date:2016/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

（博士課程）
Doctoral Program

論 文 要 旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	応用化学　　専攻	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士　（　工学　） Doctor of
学生氏名： Student's Name	長谷　俊	指導教員（主）： Academic Advisor(main)	桑田　繁樹
		指導教員（副）： Academic Advisor(sub)	

要旨（和文 2000 字程度）
Thesis Summary（approx.2000 Japanese Characters ）

本論文では、含窒素複素環カルベン(NHC)を配位子とする金(I)錯体が、二酸化炭素を用いるプロパルギルアミン類の環化カルボキシル化反応において、極めて有効な触媒として機能することを見いだし、その反応メカニズムを明らかにした。

第1章序論では、炭素資源としての有効利用の観点から研究されている二酸化炭素の化学変換について概述し、特に二酸化炭素とプロティックなアミンから生じるカルバミン酸を経由するウレタン合成が、環境調和性の高いプロセスであることを指摘した。その上で、二酸化炭素からのウレタン合成法に関するこれまでの研究例について反応様式ごとにまとめ、本研究の目的と意義を述べた。

第2章「*N*-ヘテロ環カルベンをもつ金(I)錯体によるプロパルギルアミン類の環化カルボキシル化反応の開発」では、金をはじめとする 11 族金属触媒によるプロパルギルアミンと二酸化炭素との反応を検討した結果、NHC 配位子をもつクロロ金(I)錯体(IPr)AuCl が、環化カルボキシル化反応に対して高い活性を示すことを見いだした。特に、反応溶媒としてメタノールを用いると顕著な加速効果がみられ、銀塩を添加することなく、温和な条件で 5-*exo*環化した 5-アルキリデン-1,3-オキサゾリジノンを選択的に与えた。本触媒系は基質適用範囲が広く、これまで反応例のない脂肪族内部アルキン基質や第 1 級アミン基質由来のカルバミン酸が、アルキンに対して *anti* 付加した生成物が選択的に得られた。さらに本触媒系は、触媒の失活が懸念される一酸化炭素や他の小分子気体を混合しても十分な活性を示し、本反応が選択的に二酸化炭素を捕捉・変換可能な再資源化法としても有効であることがわかった。

第3章「プロパルギルアミン類の環化カルボキシル化反応の触媒メカニズム」では、金(I)触媒によるプロパルギルアミンの環化カルボキシル化反応のメカニズムを検証することを目的として、反応中間体であるアルケニル金(I)錯体の単離を試み、その反応性を錯体化学的手法により調べた。アルキン末端にメチル基あるいはフェニル基が置換したプロパルギルアミン基質が、ヒドロキソ金(I)錯体(IPr)Au(OH)とTHF溶媒中、二酸化炭素雰囲気下で反応し、五員環ウレタン骨格をもつアルケニル金錯体を収率良く与えた。アルケニル錯体と酢酸との反応において、触媒活性の低い錯体の方が、金−炭素結合の不均等開裂を受けにくいことが判明した。また、アルケニル金錯体はメタノール中においても分解を受けず、比較的安定に存在する一方、この溶液に二酸化炭素を導入すると、プロトン分解が加速されることを見いだした。

さらに、プロパルギルアミンの触媒的環化カルボキシル化反応の速度論実験からも、想定した触媒サイクルを支持する結果が得られ、アルケニル金錯体のプロトン分解が律速段階であるという結論に達した。

第4章「不飽和アミン類・アルコール類の環化カルボキシル化反応を利用したアルケニル金錯体の合成と性質」では、NHCが配位した金(I)触媒系による環化カルボキシル化反応の応用展開として、他の不飽和アミンや不飽和アルコールと二酸化炭素の反応によるアルケニル金錯体の合成を試みた。まず、関

連する銀錯体によるアミノメチルアレンの環化カルボキシル化反応に関連し、ヒドロキソ金(I)錯体(IPr)Au(OH)と1-ベンジルアミノ-2,3-ブタジエンの化学量論反応を5.0 MPaの二酸化炭素下で行い、五員環ウレタン骨格をもつアルケニル金錯体の単離・構造決定に成功した。得られたアルケニル金錯体は重メタノール中、1当量の酢酸を添加してもプロトン分解を受けず、プロパルギルアミン由来の金錯体に比べて、金ー炭素結合が極めて安定であることが明らかになった。この反応性の違いは、一連のアルケニル錯体の分子軌道計算結果からも支持され、より分極した金属ー炭素結合を持つ、銀錯体が触媒として適切であることが裏付けられた。

同じように、ホモプロパルギルアミン、プロパルギルアルコール、アレニルアルコールも常圧の二酸化炭素下、ヒドロキソ金(I)錯体(IPr)Au(OH)と反応し、六員環ウレタンあるいは五員環カーボネート骨格をもつアルケニル金錯体の合成・単離・構造決定に成功した。これらの結果から、環化カルボキシル化反応がアルケニル錯体合成の一般的手法となることがわかった。

第5章では、新たに環化カルボキシル化反応による六員環ウレタンの選択的合成法を開発した。クロロ金(I)錯体(IPr)AuCl を用い、第 1 級プロパルギルアミンの環化カルボキシル化反応を 2,2,2-トリフルオロエタノール(TFE)中で行うと、6-*endo*-dig 環化が優先し、六員環ウレタンを最高 86%収率で合成できることを見いだした。1-アミノ-2-ブチンと二酸化炭素から得られるアルケニル金錯体は、六員環ウレタン骨格をもつアルケニル金錯体および五員環ウレタン骨格をもつアルケニル金錯体の混合物であり、両者をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより分離し、結晶構造解析に成功した。さらに、五員環ウレタン骨格をもつアルケニル金錯体は、過剰量の TFE の添加により六員環ウレタン骨格をもつアルケニル金錯体へ異性化することが確認され、五員環ウレタン構造をもつアルケニル金錯体の環拡大反応を経て六員環ウレタンが生成していることを証明した。

以上をまとめると、本論文では金触媒を用いた環状ウレタンの高効率合成に成功した。温和な条件下、様々な基質に対して適応可能であり、実用性の高い二酸化炭素固定化法といえる。また、触媒中間体モデルとしてアルケニル金(I)錯体の反応性を精査した結果、触媒設計、反応開発における重要な指針を与える機構論的知見を得た。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。
Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ（T2R2）にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。
Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

（博士課程）
Doctoral Program

論 文 要 旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	応用化学　　専攻	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士　（　工学　） Doctor of
学生氏名： Student's Name	長谷　俊	指導教員（主）： Academic Advisor(main)	桑田　繁樹
		指導教員（副）： Academic Advisor(sub)	

要旨（英文 300 語程度）
Thesis Summary（approx.300 English Words ）

The research presented in this thesis addresses the gold(I)-catalyzed urethane synthesis via carboxylative cyclization of unsaturated amines as an efficient CO_2 fixation utilizing carbamic acid derivatives.

In Chapter 1, chemical transformations of CO_2 are overviewed with a focus on the utilization of carbamic acids formed from amines and CO_2. To emphasis urethane synthesis from CO_2 and unsaturated amines as a kinetically favorable process, the reported synthetic methods are categorized according to the concept of atom economy. Based on these discussion, the development of carboxylative cyclization of propargylamines involving addition of carbamic acids to unsaturated carbon-carbon bonds is set as the target for the catalyst design.

In Chapter 2, it was found that the carboxylative cyclization of propargylamines proceeds under mild conditions (0.1 MPa of CO_2, 40 °C) in the presence of a chlorogold(I) complex bearing an NHC ligand, (IPr)AuCl, with a substrate/catalyst ratio of 50 in methanol. This catalytic system was applicable to a variety of propargylamines having aliphatic internal alkynes or primary amino groups, and selectively afforded the corresponding (*Z*)-5-alkylidene-1,3-oxazolidin-2-ones. In addition, the high efficiency of the gold catalyst was maintained even under a gaseous mixture with CO, H_2, and so on.

In Chapter 3, various alkenylgold(I) complexes are synthesized by treatment of a hydroxogold(I) complex, (IPr)Au(OH), with propargylamines under CO_2 atmosphere in THF. The isolated complexes achieved a comparable catalyst activity with (IPr)AuCl, indicating that the alkenyl complexes are catalytic intermediates. Comparison of the reactivity of the gold complexes toward protic reagents and kinetic experiments corroborate a catalytic cycle that involves the nucleophilic attack of carbamate anions at the C-C triple bond bound to the Au center and subsequent protodeauration to release the urethane products.

In Chapter 4, the related alkenylgold(I) complexes containing urethane or carbonate units were successfully isolated analogously from (IPr)Au(OH) and unsaturated amines or alcohols under CO_2. The obtained alkenylgold(I) complexes were found to react with several electrophiles such as halogenium equivalents to release functionalized cyclic urethanes.

In Chapter 5, the catalytic synthesis of six-membered cyclic urethanes was firstly demonstrated in extensive experiments of the gold-catalyzed carboxylative cyclization of primary propargylamines using acidic alcohols. By monitoring the reaction of the isolated alkenylgold(I) complex in 2,2,2-trifluoroethanol, the formation of six-membered urethanes via ring expansion of the 1,3-oxazolidin-2-one unit on the alkenylgold intermediate is confirmed.

In Chapter 6, the new findings are summarized, and finally experimental methods and characterization data of new compounds are described.

備考 ： 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。
Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ（T2R2）にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。
Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).