

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	長谷 俊
論文審査 審査員		氏 名	職 名	
	主査	桑田 繁樹	准教授	高尾 俊郎
	審査員	田中 健	教授	
		村橋 哲郎	教授	
		伊藤 繁和	准教授	

論文審査の要旨（2000 字程度）

本論文は「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開発研究」と題し、二酸化炭素を炭素源とする触媒的なウレタン類の合成反応とその機構研究についてまとめたものであり、六章より構成されている。

第一章「序論」では、炭素資源とみなせる二酸化炭素の有効活用の見地から、その化学変換の様式を最初にまとめている。二酸化炭素とプロテ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反応が、C-O 結合切断を必要とせず、速度論的に有利なプロセスとなりうることを指摘したのちに、関連するウレタン合成法も含めた既往の研究について述べている。そして、アルキンやアルケンなど炭素-炭素不飽和結合の活性化に有効な 11 族遷移金属錯体触媒を用いて、不飽和アミン類の環化カルボキシル化反応をおこなう本研究の目的と意義を明らかにしている。

第二章「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、11 族遷移金属錯体存在下における、プロパルギルアミンと二酸化炭素からの触媒的な環状ウレタン合成について述べている。含窒素複素環カルベンを補助配位子にもつクロリド金錯体が高い触媒活性を示し、溶媒としてメタノールを用いると反応が顕著に加速されることを見出している。本触媒系の基質適用範囲は広く、これまでに反応例のない脂肪族内部アルキン部位や第一級アミノ基をもつ基質からも、対応するカルバミン酸が *anti* 付加した生成物が選択的に得られることを示している。二酸化炭素分圧が低い条件や、燃焼排ガスを二酸化炭素源とする際に触媒毒となることが懸念される一酸化炭素の共存下でも環状ウレタンの収率は高く、本触媒の耐久性を実証している。

第三章「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)錯体によるプロパルギルアミンの触媒的環化カルボキシル化に対して、(1)プロパルギルアミンと二酸化炭素から生じるカルバミン酸アンモニウムのアルキン部位が金で配位活性化されたのちに分子内カルボキシル化を受けてアルケニル金中間体が生成、(2)その金-炭素結合がアンモニウムイオンによってプロトン分解されて環状ウレタンを与える、という反応機構を提唱している。塩基性を示すヒドロキシ金錯体を用いた化学量論反応によって、反応中間体であるアルケニル金錯体を単離同定するとともに、アルケニル金錯体がクロリド金錯体と同等の触媒活性を示すことを確認し、本触媒反応がアルケニル金中間体を経由して進行することを実証している。また、単離したアルケニル金錯体のプロトン分解速度と触媒反応速度の置換基依存性に正の相関があることから、アルケニル金錯体のプロトン分解過程が触媒反応の律速段階であると結論している。

第四章「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、プロパルギルアミン以外の不飽和アミンや不飽和アルコールからの環状ウレタン、環状カーバメート合成を視野に入れ、その中間体と想定されるアルケニル金錯体に関する錯体化学的研究について述べている。二酸化炭素雰囲気下、ヒドロキシ金錯体とアミノメチルアレン、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の環化カルボキシル化反応により、ウレタンあるいはカーボネート骨格をもつアルケニル金錯体を合成している。さらにこれらの錯体が、アルケニル基の置換基の位置や種類に応じて異なる反応性を示すことを明らかにしている。

第五章「金(I)錯体を用いる環化カルボキシル化反応による六員環ウレタン合成とその機構研究」では、金触媒存在下での第一級プロパルギルアミンの環化カルボキシル化による六員環ウレタンの選択的合成について述べている。第二章の触媒系で、溶媒に 2,2,2-トリフルオロエタノール (TFE) を用いて反応をおこなうと、プロパルギルアミンのカルボキシル化の位置選択性が変化し 6-*endo-dig* 環化生成物である六員環ウレタンが得られることを見出している。また、反応中間体として五員環および六員環ウレタン構造をもつアルケニル金錯体を単離するとともに、適度な酸性度をもつ酸の存在下で前者が後者へと異性化することを確認し、選択性発現の原因を明らかにしている。さらに、TFE 溶媒による 6-*endo* 環化選択性の発現が、カルボン酸誘導体の環化反応にも共通する一般的な現象であることを示している。

第六章「総括」では、本研究で得られた成果をまとめ、その学術的意義および工業的意義を明らかにしている。

これを要するに本論文は、不飽和アミン類の触媒的環化カルボキシル化反応により、二酸化炭素を環状ウレタンへと導く効率的な合成法を示すものである。またアルケニル金錯体の反応性に関する錯体化学的な知見は触媒設計、反応開発、および反応基質展開における重要な指針を与えるものであり、いずれも工学上および工業上貢献するところが大きい。よって本論文は博士（工学）の学位論文として十分な価値があるものと認められる。

注意：「論文審査の要旨及び審査員」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。