

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	Copper-Catalyzed Multi-Component Coupling of Carbon Dioxide, Diboron and Carbon-Heteroatom Unsaturated Bonds
著者(和文)	Beatrice Marie-Pierre Carry
Author(English)	Carry Beatrice Marie-Pierre
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10298号, 授与年月日:2016年9月20日, 学位の種別:課程博士, 審査員:穂田 宗隆,侯 召民,小坂田 耕太郎,中村 浩之,富田 育義,吉沢 道人
Citation(English)	Degree:, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10298号, Conferred date:2016/9/20, 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

(博士課程)

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		Carry Béatrice Marie-Pierre	
論文審査 審査員		氏 名		職 名		氏 名	職 名
	主査	穂田 宗隆		教授		侯 召民	教授
	審査員	小坂田 耕太郎		教授	審査員	吉沢 道人	准教授
		中村 浩之		教授			
		富田 育義		教授			

論文審査の要旨（2000 字程度）

本論文は、「Copper-Catalyzed Multi-Component Coupling of Carbon Dioxide, Diboron and Carbon-Heteroatom Unsaturated Bonds（銅触媒による二酸化炭素とジボロンおよび炭素-ヘテロ元素不飽和結合の多成分カップリング反応）」と題して、ホウ素化合物を用いて二酸化炭素を有機物中に固定化する触媒反応の開発について行われた研究の結果が記されたものであり、英文で書かれ、5章より構成されている。

第1章「General introduction」では、二酸化炭素の有機化合物への取り込みによる有効利用に関する研究は環境問題の観点から注目されていること、ならびにこの観点からの背景と目的が述べられている。特に、二酸化炭素中の酸素原子に対して高い親和性を示すホウ素原子を含むジボロン試薬ならびに高い求核性能を示すカルベン配位子を含む銅活性種の活用を企図するに至った経緯が示されるとともに、本研究において、炭素-ヘテロ原子二重結合を有する化合物と二酸化炭素、有機ホウ素化合物の触媒的カップリング反応を目的とすることが記されている。

第2章「Stoichiometric study of the reaction of a borylcopper complex with CO₂ and an aldehyde」では、触媒反応の素反応となりうる段階を錯体レベルで解析した結果が述べられている。まず、鍵となる含ホウ素銅錯体である[(IPr)Cu-Bpin] (IPr = 1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene; Bpin = pinacolatoboryl)が合成され、構造決定されている。この錯体に二酸化炭素共存下アルデヒドを反応させた結果、環状 B-O-C-C(=O)-O 構造を含む錯体を得られたのに対し、アルデヒド-二酸化炭素の順に反応させると、CO₂が逆向きに挿入した、原子配列の異なる環状 B-C-O-C(=O)-O 構造の錯体を得られ、それぞれX線結晶構造解析によって構造が確認されている。これらの結果から、触媒反応条件では二種類の異なった生成物を生じる可能性が示唆されている。

第3章「Copper-catalyzed boracarboxylation of C=O bonds」では、第2章の結果を踏まえて、触媒量の銅錯体を用いて炭素-酸素二重結合を含むアルデヒド類の3成分カップリングを調査した結果が記されている。反応条件について、カルベン配位子、溶媒、反応温度、CO₂圧力、添加物に関する検討を行った結果、アルデヒド、ジボラン(Bpin)₂、LiOBu^tを(IPr)Cu-Cl触媒共存下で反応させたときに、第2章で示唆された反応様式のうち最初の様式で反応し、リチウムを対カチオンとする1,3-dioxo-2-bora-5-oxocyclopentane構造を持つ3成分カップリング生成物が高収率で生成することが明らかにされている。アルデヒドの置換基効果が調べられている上、単離された反応中間体の構造などをもとに、実験事実を説明可能な合理的な反応機構が提案されている。

第4章「Copper-catalyzed boracarboxylation of C=N bonds」では、第3章の結果を踏まえて、アルデヒドのかわりに炭素-窒素二重結合を含むイミン類を用いた触媒反応を調査した結果が記されている。アルデヒドと同様な配向でイミンが挿入した3成分カップリング生成物である1-oxa-3-aza-5-bora-2-oxocyclopentane構造を持つ生成物を得られた。鍵中間体は単離、構造決定されており、これらの結果に基づいてアルデヒド類と同様な反応機構が提案されている。

第5章「Summary」では、本研究の成果が総括され、将来展望がのべられている。

これを要するに、本論文では、不活性分子である二酸化炭素の固定化を目的として、酸素親和性の高いホウ素試薬と求核的金属錯体触媒を組み合わせることによって、量論反応レベルの二酸化炭素の取り込みのみならず、その成果を元にして合成的な触媒反応への展開に成功しており、理化学上貢献するところが大きい。よって本論文は博士（理学）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。