

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	二酸化炭素を用いるカルバミン酸およびカルボン酸誘導体の合成研究
Title(English)	
著者(和文)	上野篤史
Author(English)	Atsushi Ueno
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9439号, 授与年月日:2014年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:碓屋 隆雄,鈴木 寛治,高尾 俊郎,田中 浩士,桑田 繁樹,侯 召民
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9439号, Conferred date:2014/3/26, 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

(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		上野 篤史	
論文審査 審査員		氏 名	職 名		氏 名	職 名	
	主査	碓屋 隆雄	教授	審査員	桑田 繁樹	准教授	
	審査員	鈴木 寛治	教授		侯 召民	主任研究員	
		高尾 俊郎	准教授				
		田中 浩士	准教授				

論文審査の要旨（2000 字程度）

本論文は、「二酸化炭素を用いるカルバミン酸およびカルボン酸誘導体の合成研究」と題し、二酸化炭素を炭素源とする触媒的な炭素-窒素および炭素-炭素結合形成に基づくウレタンやカルボン酸誘導体合成法の開発をめざした研究についてまとめたものであり、6 章より構成されている。

第 1 章「序論」では、二酸化炭素を炭素資源とする合成反応の現状を概説し、触媒的な炭素-ヘテロ元素結合形成反応の重要性を提起するとともに、これらの反応に共通する鍵段階が、求電子性を帯びた二酸化炭素への求核性分子種の付加であることを示している。そしてこの反応概念に基づいて含窒素有機化合物のカルボキシル化反応や、直接的な炭素-水素結合のカルボキシル化反応の開発をめざす本研究の目的と意義を明らかにしている。

第 2 章「二酸化炭素を用いる炭素-窒素結合形成：N-ヘテロ環カルベン有機触媒による第三級アジリジンのカルボキシル化反応」では、N-ヘテロ環カルベン（NHC）であるイミダゾリウムカルボキシレート（NHC-CO₂）が第三級アジリジンのカルボキシル化反応の触媒として有効であることを見いだしている。本反応では NHC により活性化された二酸化炭素ユニットが、直接的に第三級アジリジンの炭素-窒素結合を開裂しつつ求核的にアジリジンを攻撃して五員環ウレタンである 2-オキサゾリジノン類を最高 92% 収率で与える。また、官能基化されたポリウレタンの原料である多様な置換基をもつ 2-オキサゾリジノン類が、アジリジン-1-エタノールの末端を官能基修飾した基質のカルボキシル化により容易に得られる。さらに、NHC-CO₂ 触媒は、反応後に回収・再使用が可能であり、5 回以上のリサイクルが可能であることを明らかにしている。

第 3 章「二酸化炭素を用いる炭素-窒素結合形成：ヒドラゾンの分子内環化カルボキシル化反応の開発」では、二酸化炭素とアミン類から生成するカルバミン酸類の炭素-窒素二重結合に対する付加反応として、アミノ基と炭素-窒素二重結合を同一分子内にもつヒドラゾン類の分子内環化カルボキシル化を検討している。本反応が 1 当量の炭酸セシウムあるいは炭酸銀の存在下、円滑に進行して、1,3,4-オキサジアゾリジンが最大収率 56% で得られることを見いだしている。

第 4 章「二酸化炭素を用いる炭素-窒素結合形成：インドールの触媒的カルボキシル化反応の開発」では、窒素および炭素求核種の双方として反応可能なインドールの触媒的カルボキシル化反応について述べている。すなわち、これまで開発されてきている協奏機能ルテニウムアミド触媒が、常温常圧下で二酸化炭素によるインドール類のカルボキシル化の触媒としてはたらき、最高 78% 収率で 1-インドールカルボン酸が得られることを明らかにしている。さらにインドールとアミド錯体との反応によって、金属-窒素結合をもつ触媒鍵中間体の合成にも成功している。

第 5 章「二酸化炭素を用いる炭素-炭素結合形成：銅触媒によるアート型アルミニウム種のカルボキシル化反応」では、触媒的炭素-炭素結合形成法として芳香族化合物の C-H 結合のメタル化とトランスメタル化を経る二酸化炭素を用いるカルボキシル化反応について検討している。結果として、N,N-ジイソプロピルベンズアミド類がアート型アルミニウム塩基により位置選択的にアルミニウム化を受けて生成するアルミニウム種が、銅 1 価 NHC 錯体および KO^tBu からなる触媒系によってカルボキシル化され、カルボン酸誘導体を効率よく与えることを見いだしている。銅錯体の化学量論反応解析をもとに、本触媒反応では銅-炭素結合への二酸化炭素の挿入反応が鍵となることを実証するとともに、本触媒系がアニソール類など配向性官能基を有する基質だけでなく、比較的酸性度の高い sp³ 性 C-H 結合をもつアリルベンゼンやトルエン誘導体のカルボキシル化に対しても適用可能であることを明らかにしている。

第 6 章「総括」では、本研究で得られた成果をまとめ、その意義を明らかにしている。

これを要するに本論文は、二酸化炭素とアミンから得られるカルバミン酸の求核的な付加反応、および金属種による選択的な脱プロトン化およびトランスメタル化により生成する銅-炭素結合への二酸化炭素の挿入反応とを基軸とする触媒的な炭素-窒素および炭素-炭素結合形成反応に立脚した、高付加価値化学品であるウレタン誘導体やカルボン酸誘導体の効率的な合成法の確立に重要な知見を与えるものであり、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。