

氏 名 堤 吉弘

授与した学位 博士

専攻分野の名称 工学

学位授与番号 博甲第4141号

学位授与の日付 平成22年 3月25日

学位授与の要件 自然科学研究科 機能分子化学専攻

(学位規則第5条第1項該当)

学位論文の題目 Organic Synthesis Using Carbon Dioxide as Carbon Resource or Additive

(二酸化炭素を炭素資源あるいは反応添加剤として用いる有機合成)

論文審査委員 教授 酒井 貴志 教授 田中 秀雄 教授 高井 和彦

学位論文内容の要旨

近年、二酸化炭素の排出削減とともに、その炭素資源として、また、反応の媒体等としての有効利用が重要な課題となっている。本研究では、二酸化炭素を炭素資源として利用するための触媒開発と二酸化炭素の物理的な性質を有機反応の立体選択性の制御に活用する方法を確立することの2点を目的とした。具体的には(1)二酸化炭素とエポキシドのカップリング反応による環状炭酸エステル合成のための新規触媒の開発と(2)アジリジン化合物の立体選択的な水素化開環反応への二酸化炭素添加の選択性制御効果を研究し、以下の成果を得た。

(1) 二酸化炭素とエポキシドのカップリング反応による環状炭酸エステル合成のための新規触媒の開発

CD や DVD 等の原料やリチウム二次電池の溶剤として利用される有用化合物である環状炭酸エステルの二酸化炭素とエポキシドのカップリング反応による合成のための新規触媒を開発した。まず、第一世代触媒として、臭化ホスホニウム塩を様々な担体に固定化した触媒を開発した。触媒のスクリーニングの結果、温和な条件かつ無溶媒でも高い活性を示す触媒を見出した。この触媒はシリカゲル担体上のヒドロキシル基によるエポキシドの活性化が反応の鍵であり、触媒量 1.0 mol%、90 °C、二酸化炭素圧 1.0 MPa、6 時間で反応が完結し、10 回使用しても変換率が 97%以上であることが分かった。

次に、第二世代触媒として、メタルフリー・ハロゲンフリーを志向した有機触媒を開発した。本触媒では触媒活性を向上させる仕掛けとして、二酸化炭素そのものを活性化することが出来る触媒を計算化学を利用して設計し、ビフェニル骨格にフェノキシドアニオンおよびアンモニウムカチオンを有する触媒が適していると予測した。検討の結果、触媒量 3.0 mol%、130 °C、二酸化炭素圧 1.0 MPa、24 時間を最適条件として反応が完結し、過去の報告例や設計した触媒の類縁体よりも高い触媒活性を有することがわかった。また、二つの反応機構が存在していることも明らかにした。

(2) 二酸化炭素添加によるアジリジン化合物の水素化開環反応の立体選択性制御

アジリジン誘導体の位置および立体選択的な水素化開環反応は重要な研究課題の一つである。その反応における生成物の選択性は溶媒効果が重要であることがわかっているが、二酸化炭素を添加させることで選択性を制御出来ることを見出した。二酸化炭素の添加効果による選択性の変化はアジリジン上の窒素原子と二酸化炭素の相互作用によって触媒であるパラジウム表面への配位様式に変化が生じたためであると考えられる。これはアジリジン上の窒素原子と二酸化炭素の相互作用を有機合成利用できることを初めて実証したものである。この事実は他の含窒素化合物の反応への有用な知見となる。また、これらの実験結果を利用して、有用アミノアルコールをアジリジンカルボン酸エステルを共通の中間体として作り分けることにも成功した。

以上のように、本論文は、有機合成において二酸化炭素を有効に利用するための触媒開発および反応の選択性制御における添加剤としての有効性の実証等において顕著な成果を上げたものである。

論文審査結果の要旨

本論文は、二酸化炭素を炭素資源として利用するための触媒開発と二酸化炭素の物理的な性質を有機反応の立体選択制の制御に活用する方法を確立することについての研究をまとめたものであり、その内容は以下の2点に要約できる。

(1) 二酸化炭素とエポキシドのカップリング反応による環状炭酸エステル合成のための新規触媒の開発

第一世代触媒として、臭化ホスホニウム塩を様々な無機担体に固定化した触媒を開発し、温和な反応条件かつ無溶媒でも高い活性を示すことを見出している。

次に、第二世代触媒として、メタルフリー・ハロゲンフリーを志向した有機触媒を開発した。本触媒は、ビフェニル骨格にフェノキシドアニオンおよびアンモニウムカチオンを有する特異な骨格をもつ有機触媒であり、高い反応性をもつことを明らかにし、その反応機構も解明している。

(2) 二酸化炭素の添加によるアジリジン化合物の水素化開環反応の立体選択制制御

アジリジン誘導体の位置および立体選択的な水素化開環反応は、その合成的利用の観点から重要な研究課題の一つである。その反応に、二酸化炭素を添加することで選択性を制御出来ることを見出している。これはアジリジン上の窒素原子と二酸化炭素の相互作用を実験的に証明した初めての研究であり、他の含窒素化合物の反応への有用な知見ともなる。

以上のように、申請者は、二酸化炭素が有機合成において資源及び添加剤としての利用価値が高いことを明らかにし、新しい有機合成化学の分野を開拓している。本研究は、学術的に優れており、工学的応用の可能性をもっており、博士（工学）学位論文研究に値すると認める。