

論文審査の結果の要旨

氏名 ゲエン ウー クワン タイン

持続可能な低炭素社会実現に向けて、二酸化炭素の削減は現代社会の重要な課題である。現代有機化学の分野では、二酸化炭素を有用化合物へ変換することも重要な研究課題である。二酸化炭素は安価で豊富に存在し、安全で取り扱いも容易であり、また、再生可能な原料である点も大変魅力的である。一方、二酸化炭素は化学的には高酸化状態で非常に安定であり、反応性が低いためその化学変換は容易ではない。本論文はこの問題に取り組み、二酸化炭素を化学変換するための新しい合成手法と触媒の開発を行った結果について5章に渡って述べたものである。

序論に続く第2章では、二酸化炭素と Ph_2SiH_2 を用いるアミン類の還元的ホルミル化及びアルキル化について述べている。生成物であるホルムアミド類とメチルアミン類は、高付加価値のバルクケミカル、ファインケミカルとして有用である。これまで二酸化炭素を原料として用いる際には、還元剤として水素が用いられてきたが、高温・高圧の過酷な条件が必要とされてきた。また、水素の代わりにシラン類を用いると反応条件はいくらか温和になるものの、反応性が不十分であり、適用できる基質に大きな制限があった。本論文では、高い電子供与能をもつ1,2,3-トリアゾール骨格の *N*-ヘテロサイクリックカルベン (NHC) を配位子とするロジウム錯体を新たに開発し、この問題の解決に当たっている。すなわち、開発した NHC ロジウム錯体を 0.1 mol% 用い、高圧二酸化炭素下 (25 atm) でアミンに Ph_2SiH_2 を作用させると反応は室温で円滑に進行し、目的とするホルムアミドが高収率で得られる。さらに、ここで二酸化炭素を抜き取り再び Ph_2SiH_2 を作用させると、NHC ロジウム錯体を触媒とするホルムアミドの還元反応が進行し、メチルアミンが良好な収率で得られることも明らかにしている。一連の反応は高い基質一般性を有し、一般には反応性の高いエステル基、ニトロ基、アミド基、アルケン基、アルキン基などの官能基が共存しても、これらの官能基を損なうことなく目的の反応のみが円滑に進行することも明らかにしている。

続く第3章では、銅触媒を用いる二酸化炭素のアリールトリアルコキシシランによるカルボン酸への変換について述べている。二酸化炭素は求電子剤とし

では反応性が低いため、従来法によるカルボン酸への変換ではアルキルリチウムや Grignard 試薬などの強力な求核剤が用いられてきた。しかし、これらの求核剤を用いるためには強塩基条件が必須であり使用することのできる基質が限定されることから、より穏やかな条件下で進行する求核反応の開発が求められている。本論文は、室温で安定かつ取り扱いも容易なアリアルトリアルコキシシランに注目し、これを二酸化炭素の求核剤として用いることを提案している。様々な触媒、反応条件の検討の結果、臭化第一銅を触媒とし、フッ化セシウムを促進剤として用いることにより、二酸化炭素が良好な収率をもってカルボン酸に変換されることを明らかにしている。この反応では、従来法では困難であった電子豊富なアリアルシランも良好な収率をもってカルボン酸に変換可能であることを示している。

第4章では、様々な天然物に見られる基本骨格であるフタライド類の二酸化炭素を用いる合成について述べている。イリジウムあるいはロジウム触媒存在下、ベンジルアルコールの C-H シリル化によって得られたシロール誘導体に、ヨウ化第一銅を触媒としてフッ化セシウム存在下二酸化炭素を作用させると、カルボキシ化反応が円滑に進行し、目的とするフタライド誘導体が良好な収率をもって得られることを明らかにしている。この反応で用いているヨウ化第一銅は、配位子なしで有効に働く点は興味深い。ここでは、様々な市販のベンジルアルコールを出発原料として用いることができ、いずれも良好な収率をもって対応するフタライド類が得られることを示している。また、光学活性ベンジルアルコールを用いると、光学純度をほとんど損なうことなく光学活性フタライド類へ変換できることも明らかにしている。さらにこの反応を用い、実際の生物活性物質の合成にも成功している。

続く第5章では、1,1-ジフルオロアルケンと二酸化炭素によるトリフルオロメチル基を有するカルボン酸の合成について述べている。

以上のように、本論文は二酸化炭素を化学変換するための新しい合成手法と触媒の開発を行ったものである。二酸化炭素を直接の原料として、様々な有用化合物が良好な収率をもって得られている。よって本論文は、博士（理学）の学位に十分値するものと判定された。