

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	パラジウム及び光増感剤を用いる有機ハロゲン化合物の可視光駆動型カルボキシル化反応、及びIntegrifolinの全合成
Title(English)	
著者(和文)	下牧克也
Author(English)	Katsuya Shimomaki
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10725号, 授与年月日:2018年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:岩澤 伸治,鷹谷 絢,鈴木 啓介,石谷 治,豊田 真司
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10725号, Conferred date:2018/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

パラジウム及び光増感剤を用いる有機ハロゲン化合物の 可視光駆動型カルボキシル化反応、及び Integrifolin の全合成

従来、Pd や Ni 触媒を用いたハロゲン化アリールのカルボキシル化反応はジエチル亜鉛やマンガン粉末など、化学量論量以上の金属還元剤が必要であった。本博士論文ではこれら金属還元剤に代わり、触媒量の光増感剤および犠牲電子供与剤としてアミンを用いたカルボキシル化反応の開発、ならびにその反応機構解析を行った。

その結果、様々な官能基を有する臭化アリール、塩化アリール、アリールトリフラートに対し、カルボキシル化触媒として Pd 触媒、配位子に Xphos 型のかさ高い配位子、光増感剤に Ir 錯体を用い、炭酸セシウムおよび *i*-Pr₂NEt を添加し、1 気圧の二酸化炭素雰囲気下 DMA 溶媒中、可視光を照射することで対応するカルボン酸が収率良く得られることを見出した。また、反応中間体であるアリールパラジウム錯体を別途合成し、二酸化炭素雰囲気下行った CV 測定の結果および理論化学的手法による反応機構解析から、アリールパラジウム錯体に二酸化炭素が配位することで還元反応が進行する反応機構を提唱した。さらに本反応の副生成物である基質の炭素-ハロゲン結合が還元された水素化体の生成機構に関する知見も得た。

第二章では、鍵中間体に対し、タングステン触媒を用いるトリエンインの環化反応を利用して合成した不飽和ケトン部位の 1,4-ヒドロシリル化反応、続く Eschenmoser メチレン化を行うことで収率良く 4 位 *exo*-メチレン部位を構築する方法を開発し、続く数工程の変換を経ることで integrifolin の初の全合成を達成した。