

論文 / 著書情報
Article / Book Information

| | |
|-------------------|---|
| 題目(和文) | パラジウム触媒を用いる2-ヒドロキシスチレン類のアルケニル炭素-水素結合の直接的カルボキシル化反応 |
| Title(English) | |
| 著者(和文) | 佐々野浩太 |
| Author(English) | Kota Sasano |
| 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9385号, 授与年月日:2014年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:岩澤 伸治,草間 博之,鈴木 啓介,工藤 史貴,藤本 善徳 |
| Citation(English) | Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9385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 |

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 | 佐々野 浩太 | |
| 論文審査 審査員 | | 氏名 | 職名 | | |
| | 主査 | 岩澤 伸治 | 教授 | 工藤 史貴 | 准教授 |
| | 審査員 | 草間 博之 | 准教授 | | |
| | | 鈴木 啓介 | 教授 | | |
| | 藤本 善徳 | 教授 | | | |

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「パラジウム触媒を用いた 2-ヒドロキシスチレン類のアルケニル炭素-水素結合の直接的カルボキシル化反応」と題し、序論、本論二章、および総括から構成されている。

「序論」では、遷移金属触媒を用いた炭素-炭素結合形成を伴う二酸化炭素固定化反応に関する研究を概説している。なかでも酸性度の低い不活性な炭素-水素結合の直接的カルボキシル化反応は、当研究室で開発された Rh(I) 触媒を用いたものがあるのみであり、この反応においても高反応性のアルミニウム還元剤が等モル量以上必要であることを指摘し、還元剤を用いることなく不活性な炭素-水素結合の直接的カルボキシル化反応を実現する意義について述べている。

「第一章 パラジウム(II)触媒を用いたアルケニル炭素-水素結合の直接的カルボキシル化反応の開発」では、中心金属の原子価を変えることなく炭素-水素結合の切断が進行するパラジウム(II)錯体に着目し、 sp^2 炭素-水素結合の切断を利用してカルボキシル化を行い、塩基の添加によりカルボキシル化生成物を触媒サイクルから放出する反応系を設計し、その実現を目指した検討について述べている。さまざまな検討の結果、基質として 2-ヒドロキシスチレン類を用い、二酸化炭素雰囲気下、diglyme 中、触媒量の Pd(OAc)₂ を 3 倍モル量の Cs₂CO₃ とともに 100 °C で作用させると、アルケニル炭素-水素結合のカルボキシル化反応に続くラクトン化が進行し、クマリン誘導体が良好な収率で得られることを見出している。また、本反応は高い官能基許容性を示し、様々な α -置換 2-ヒドロキシスチレン類を用いても、これらの官能基を損なうことなく対応するクマリン誘導体を収率良く与えることを明らかにしている。従来の還元剤を用いない炭素-水素結合の直接的カルボキシル化反応は、活性種となるアルコキシド遷移金属錯体の塩基性を利用した反応であり、その基質適用範囲が pK_a の比較的小さい炭素-水素結合を有するヘテロ芳香族化合物や電子不足な芳香族化合物に限られていたのに対し、本反応は酸性度の低い不活性なアルケニル炭素-水素結合の直接的カルボキシル化反応を、還元剤を用いることなく実現している。また、本反応は、1 気圧の二酸化炭素雰囲気下、パラジウム触媒と塩基を用いるだけで効率的に炭素-水素結合の直接的カルボキシル化を行うことができ、合成中間体として有用なクマリン誘導体を与える実用性を兼ね備えた二酸化炭素固定化反応である。

「第二章 反応機構の解明」では第一章で確立したカルボキシル化反応の詳細な反応機構を明らかとするべく検討した結果について述べている。まず第一節では化学量論反応により反応中間体の単離を試みており、Cs₂CO₃ 存在下、 α -フェニル-2-ヒドロキシスチレンに対し、Pd(OAc)₂ を室温で作用させると、アルケニル炭素-水素結合の切断が進行し、生じた 6 員環パラダサイクルに対し、もう 1 分子の基質がセシウムフェノキシドとして配位したアルケニルパラジウム錯体が生成することを見出している。また、NMR 実験を中心とした検討から、この錯体が二酸化炭素への求核付加反応の活性種であり、これが可逆的に進行することを強く示唆する結果を得ている。加えて、触媒反応条件では、平衡的に生じたカルボキシルート中間体に対し、もう 1 分子の基質が作用することで、生成物が触媒サイクルから放出され、カルボキシル化反応が円滑に進行するものと結論している。

第二節では、触媒反応を ¹H NMR により追跡し、生成物としてセシウムカルボキシルートが放出され、これが二酸化炭素雰囲気下、クマリンに変換される経路があることを明らかにしている。また、反応速度を解析し、本反応の律速段階が、アルケニルパラジウム錯体の可逆的なカルボキシル化反応により平衡的に生成したカルボキシルート錯体に対してセシウムフェノキシドが作用する段階であることを明らかとし、さらにアルケニル炭素-水素結合の切断が CMD 機構によって進行している可能性を示唆する結果も得ている。

第三節では本反応において Cs₂CO₃ が特異的に有効である要因を明らかとするべく検討を行い、律速段階のパラジウムカルボキシルートとの交換反応において、セシウムフェノキシドの持つ高い反応性が重要であると考察している。

「総括」では、本研究で得られた知見を総括すると共に、本研究の成果及び有用性について述べている。

以上要するに、本研究はパラジウム(II)触媒による炭素-水素結合の切断を利用し、還元剤を用いることなく不活性な炭素-水素結合の直接的カルボキシル化反応を開発したものである。これらの成果は有機合成化学において重要な知見であり、理学的に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価値があるものと認められる。