



Title	Development of Carbon-Carbon Bond-Forming Reactions via the Cleavage of Carbon-Fluorine Bonds in Aryl Fluorides and Carbon-Silicon Bonds in Acylsilanes
Author(s)	松浦, 晃久
Citation	大阪大学, 2025, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/101634">https://doi.org/10.18910/101634</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

## 論文内容の要旨

氏 名 ( 松浦 晃久 )	
論文題名	Development of Carbon–Carbon Bond-Forming Reactions via the Cleavage of Carbon–Fluorine Bonds in Aryl Fluorides and Carbon–Silicon Bonds in Acylsilanes (フッ化アリールの炭素–フッ素結合およびアシルシランの炭素–ケイ素結合の切断を鍵とする炭素–炭素結合形成反応の開発)
論文内容の要旨	
<p>化学反応は結合の切断を起点として進行する。炭素–炭素結合形成反応を例にとれば、形成される炭素–炭素結合よりも結合エネルギーの小さい<math>\pi</math>結合や炭素–ハロゲン結合のような結合の切断を起点とすることで、その反応を熱力学的に有利な過程とするのが一般的戦略となる。一方、反応性に乏しい化学結合を切断し、直接変換が可能になれば、反応性の官能基を持つ原料の事前調製の回避、複雑化合物のlate-stageでの誘導化など合成化学的意義は大きい。本研究では、比較的反応性に乏しいとされる炭素–フッ素結合および炭素–ケイ素結合の切断をともなう化学反応の開発を目指した。</p> <p>第1章では、カルボン酸配向基による炭素–フッ素結合の切断をともなうアルキンとの環化反応について取り組んだ。本反応はカルボン酸配向基において炭素–フッ素結合を活性化した初めての例であり、求核力の弱いアニオンの付加によってもニッケルアート錯体の生成が可能であることを示した。</p> <p>第2章では、電子求引基を持たない非活性化フッ化アリールとアミドエノラートとの芳香族求核置換反応に取り組んだ。本研究により芳香族求核置換反応における炭素求核剤として新たにアミドエノラートが利用できることを明らかにした。</p> <p>第3章では、アシルシランとノルボルネンを用いたニッケル触媒によるシリルエノールエーテルの合成を示した。本研究はニッケル触媒においてもアシルシランからフィッシャーカルベン形成が可能であることを示すだけでなく、計算化学によってパラジウム触媒との反応性の違いについても明らかにした。</p> <p>以上のように、本研究ではフッ化アリールやアシルシランを用いて新たに炭素–炭素結合を形成する反応を開発した。本研究において得られた知見は天然物、医薬品、農薬、有機材料など幅広い分野における有機合成の中心的な役割を果たす炭素–炭素結合形成反応の発展に寄与するものである。また、本研究で開発した反応において見られた協奏的芳香族求核置換やフィッシャーカルベンニッケル錯体形成の素過程を活用することで、さらなる新規反応の開発が期待される。</p>	

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( 松 浦 晃 久 )			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教授	鳶 巢 守
	副 査	教授	平 野 康次
	副 査	教授	劔 隼人
	副 査	教授	木 田 敏之
	副 査	教授	松 崎 典弥
	副 査	教授	安 田 誠
	副 査	教授	正 岡 重行
	副 査	教授	菊 地 和也
	副 査	教授	藤 塚 守
	副 査	教授	家 裕隆
	副 査	教授	芝 田 育也
論文審査の結果の要旨			
<p>本論文で学位申請者はフッ化アリールの炭素-フッ素結合およびアシルシランの炭素-ケイ素結合の切断を鍵とする炭素-炭素結合形成反応の開発を行っている。</p> <p>第1章では、炭素-フッ素結合の切断をともなうアルキンとの環化反応をカルボン酸配向基によって達成している。本反応はカルボン酸配向基において炭素-フッ素結合を活性化した初めての例である。また、求核力の弱いアニオンの付加によってもニッケルアート錯体の生成が可能であることを示しており、カルボン酸にとらわれない新たな配向基戦略に展開できる可能性を示唆する結果である。</p> <p>第2章では、電子求引基を持たない非活性化フッ化アリールとアミドエノラートとの芳香族求核置換反応の開発を達成している。これまでの非活性化フッ化アリールに対する芳香族求核置換反応の多くはヘテロ原子求核剤であり、炭素求核剤の報告例は限定的である。本研究により芳香族求核置換反応における炭素求核剤として新たにアミドエノラートが利用できることを明らかにしている。</p> <p>第3章では、ニッケル触媒によるアシルシランとノルボルネンとのシリルエノールエーテル合成について明らかにしている。本研究はこれまでパラジウム触媒に限定的であったアシルシランからフィッシャーカルベンの形成がニッケル触媒においても可能であることを示している。また、計算化学によってパラジウム触媒との反応性の違いについても明らかにしている。</p> <p>以上のように、本論文は天然物、医薬品、農薬、有機材料など幅広い分野における有機合成の中心的な役割を果たす炭素-炭素結合形成反応の新展開としてフッ化アリールやアシルシランを用いた反応を開発している。さらに本研究で開発した反応において見られた協奏的芳香族求核置換やフィッシャーカルベンニッケル錯体形成の素過程を活用することで、さらなる新規反応の開発が期待される。</p> <p>よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。</p>			

