

Title	Studies on Halogen Exchange of Transition-metal Complexes and Intramolecular Acylfluorination of Alkynes Utilizing Acid Halides
Author(s)	真川, 敦嗣
Citation	大阪大学, 2015, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/52183
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

論文内容の要旨

氏名 (真川 敦嗣)

論文題名

Studies on Halogen Exchange of Transition-metal Complexes and Intramolecular Acylfluorination of Alkynes Utilizing Acid Halides
(酸ハライド類を用いる遷移金属錯体のハロゲン交換反応およびアルキン類の分子内アシルフルオリ化反応に関する研究)

論文内容の要旨

本論文は、種々のハライド錯体と、ハロゲンの種類が異なる酸ハライドとの反応により配位子交換が効率よく進行することを見出し、それを利用した酸ハライド類の低原子価遷移金属への酸化的付加反応の相対的熱力学の評価法の創出、DFT計算による反応機構の解明、種々の金属錯体のクロリドから対応するブロミド、ヨージドへの変換反応の開発、また、酸ハライドの有機合成への利用としてルイス酸触媒を用いる酸フルオリドのアルキンへの分子内付加反応の開発に関する研究結果についてまとめたものであり、緒言、本論4章、および総括で構成されている。

第1章では、酸ハライド類と10族金属錯体（白金、パラジウム、ニッケル）との間で、ハロゲンの交換反応が進行することを見出した。また配位子交換反応を利用し、0価のパラジウムおよび白金錯体への酸化的付加反応のハロゲンの違いによるエネルギー差を定量可能であることを示した。また、そのメカニズムはシグマ結合メタセシスであることが、実験及び理論計算から明らかとなった。さらに、低沸点のアセチルハライドを用いることで、種々の10族金属クロリドから対応するブロミドあるいはブロミド錯体へ変換する簡便な合成手法として利用できることを明らかにした。

第2章では、酸ハライド類と金錯体との間で、ハロゲンの交換反応が進行することを見出し、金クロリドから対応するブロミドあるいはヨージドへ変換する簡便な合成法としての利用可能なことを明らかにした。また理論計算の結果より、反応は、1章のパラジウムおよび白金錯体の場合と同様のシグマ結合メタセシスで進行していることを明らかにした。

第3章では、酸ハライド類とルテニウム錯体との間で、ハロゲンの交換反応が進行することを見出し、ハロゲン配位子を変換する簡便な合成法として利用可能なことを明らかにした。1章で述べたパラジウムおよび白金錯体、2章で述べた金錯体を用いる配位子交換反応とは異なり、反応はラジカル種やラジカル阻害剤の添加により大きな影響を受け、ラジカルペアを含む機構を経る可能性があることが示唆された。

4章では、三フッ化ホウ素・ジエチルエーテル錯体 ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$) をルイス酸触媒として用いる、分子内のアシルフッ素化反応を見出し、ビニルフッ素骨格を有するシクロペンタノン類の新規な合成法を開発した。反応はトランス付加で進行し、E体が速度論的生成物であり、ルイス酸により一部Z体へ異性化することが明らかとなった。

総括では、本研究で得られた主要な成果とその意義をまとめた。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (真 川 敦 嗣)	
	(職) 氏 名
論文審査担当者	主 査 教 授 神 戸 宜 明
	副 査 教 授 三 浦 雅 博
	副 査 教 授 茶 谷 直 人
	副 査 教 授 井 上 佳 久
	副 査 教 授 明 石 満
	副 査 教 授 安 田 誠
	副 査 教 授 生 越 専 介
	副 査 教 授 関 修 平
	副 査 教 授 真 嶋 哲 郎
	副 査 教 授 安 蘇 芳 雄
副 査 教 授 芝 田 育 也	
論文審査の結果の要旨	
<p>本論文は、遷移金属錯体と酸ハライド類とのハロゲンの交換反応およびルイス酸触媒を用いる酸フルオリドのアルキンへの分子内付加反応の開発に関する研究結果についてまとめたものであり、緒言、本論 4 章、および総括で構成されている。本研究により得られた主な成果は次の通りである。</p> <p>(1) 酸ハライド類と白金錯体およびパラジウム錯体との間で、ハロゲンの交換反応が進行することを見出している。また配位子交換反応を利用し、0 価のパラジウム錯体および白金錯体への酸化的付加反応におけるハロゲンの違いによるエネルギー差を定量的に算出可能であることを示している。また、実験及び理論計算から、その反応のメカニズムはシグマ結合メタセシス機構であることを明らかにしている。さらに、低沸点のアセチルハライドを用いることにより、種々の 10 族金属クロリドから対応するブロミドあるいはブロミド錯体へ変換する簡便な合成手法として利用できることを明らかにしている。</p> <p>(2) 酸ハライド類と金錯体との間で、ハロゲンの交換反応が進行することを見出し、金クロリドから対応するブロミドあるいはヨージドへ変換する簡便な合成法としての利用が可能であることを明らかにしている。また反応機構について DFT 計算を用いて検討した結果、1 章で述べたパラジウムおよび白金錯体の場合と同様に、反応はシグマ結合メタセシスで進行していることを明らかにしている。</p> <p>(3) 酸ハライド類とルテニウム錯体との間で、ハロゲンの交換反応が進行することを見出し、ハロゲン配位子を交換する簡便な合成法として利用可能なことを明らかにしている。1 章で述べたパラジウムおよび白金錯体、2 章で述べた金錯体を用いる配位子交換反応とは異なり、反応はラジカル種やラジカル阻害剤の添加により大きな影響を受け、ラジカルペアを含む機構を経る可能性があることが示している。</p> <p>(4) 分子内に炭素-炭素三重結合を有する酸フルオリドを反応基質として用いることにより、酸触媒として三フッ化ホウ素・ジエチルエーテル錯体存在下、アルキン部位への分子内アシルフッ素化反応を達成し、ビニルフッ素骨格を有するシクロペンタノン類を合成する新たな手法を開発している。反応はトランス付加で進行し、E 体が速度論的生成物であり、ルイス酸により一部 Z 体へ異性化することを示している。</p> <p>以上のように、本論文は種々の遷移金属錯体と酸ハライドとのハロゲン交換反応を詳しく検討することにより、その反応機構を明らかにすると共に、合成化学的応用へと展開している。また、酸ハライドの有機合成への利用として酸フルオリドの炭素-炭素三重結合への分子内付加反応を開発している。これらの成果は、錯体化学および有機合成化学の発展に大きく寄与するものと考えられる。</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>	