The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Studies on generation of organofluorine transition-metal complexes via C—F bond activation of perfluoroarenes or trifluoromethylketones and its application toward organic synthesis
Author(s)	土井, 良平
Citation	大阪大学, 2016, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/55933
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　土井　良平　）	
論文題名	Studies on generation of organofluorine transition-metal complexes via C−F bond activation of perfluoroarenes or trifluoromethylketones and its application toward organic synthesis （パーフルオロアレーン類およびトリフルオロメチルケトン類のC−F結合切断による含フッ素有機遷移金属錯体の発生と有機合成への応用に関する研究）

論文内容の要旨

本論文では、パーフルオロアレーン類およびトリフルオロメチルケトン類のC-F結合を、遷移金属錯体との反応により切断させることで、含フッ素有機遷移金属錯体を発生させる手法について述べた。また、この知見に基づき、パーフルオロアレーン類およびトリフルオロメチルケトン類の触媒的分子変換反応を開発した。

序章では研究背景である遷移金属錯体を用いたC-F結合の切断について概観した。本論文に関連するC-F結合の活性化法である酸化的付加、およびβ脱離について説明するとともに、各章の研究背景に対する位置づけを示した。

第一章では、Pdを触媒、LiIを添加剤として用いたパーフルオロアレーン類とジアリール亜鉛とのクロスカップリング反応について述べた。また、ヘキサフルオロベンゼンの$Pd(PCy_3)_2$に対するC-F結合の酸化的付加がLiIの添加により促進されることを見出した。さらに、触媒反応の中間体と考えられる、モノホスフィンPd錯体のモデル化合物を合成し、その反応性を検証することで反応機構に関する知見を得た。

第二章では、トリフルオロアセトフェノンとNi(0)のπ配位錯体に対して$B(C_6F_5)_3$を作用させることでトリフルオロメチル基のC-F結合が切断され、含フッ素ニッケルエノラート錯体が得られることを見出した。また、含フッ素ニッケルエノラート錯体とイソニトリルおよびアルデヒドとの反応を検討したところ、イソニトリルはニッケルに配位し、C-エノラート錯体を、アルデヒドはC-C結合形成によりアルコキシド錯体を与えることを明らかにした。さらに、含フッ素ニッケルエノラート錯体はアルデヒドのホモエステル化反応（ティッシェンコ反応）およびトリフルオロメチルケトンとアルデヒドとの交差エステル化反応の触媒として機能することを見出した。この結果をもとに、Ni(0)と$B(C_6F_5)_3$の共触媒系を用いたトリフルオロメチルケトンとアルデヒドの選択的交差エステル化反応を開発した。

第三章では、ボリル銅錯体のトリフルオロアセトフェノンに対する1,2付加と続くβ脱離により含フッ素銅エノラート錯体が生成することを見出した。この知見に基づき、銅触媒、塩基およびジボロン存在下、トリフルオロメチルケトン類とアルデヒドとのC-F結合の切断を経るレフォルマトスキー型反応を開発した。また、中間体錯体と考えられるアニオン性銅アルコキシド錯体を単離し、X線結晶構造解析やNMR測定などに基づき構造決定を行った。さらに、触媒反応に関連する条件下にて行った反応を、NMRを用いてモニタリングすることで、触媒反応のメカニズムに関する知見を得た。

最後に本研究の総括を記した。

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　土井　良平　）			
論文審査担当者		(職)	氏　名
	主 査	教 授	生越　専介
	副 査	教 授	三浦　雅博
	副 査	教 授	安田　誠
	副 査	教 授	茶谷　直人
	副 査	教 授	神戸　宣明
	副 査	教 授	真嶋　哲朗
	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

C-F 結合は炭素が形成する結合の中でも、最も強固なもののひとつであり、その活性化の手法は未だ発展段階にある。本研究は、パーフルオロアレーン類およびトリフルオロメチルケトン類の C-F 結合を、遷移金属錯体を用いて切断する反応開発に従事したものである。主な成果は、以下のように要約される。

1. Pd(0)触媒として用いたパーフルオロアレーン類とジアリール亜鉛のクロスカップリング反応の開発を達成している。安価で入手および取扱いが容易なパーフルオロアレーンと、官能基許容性の高い有機亜鉛試薬のクロスカップリング反応により多様なポリフルオロアリール化合物が合成可能である。また、ヨウ化リチウムの添加が反応を大幅に促進することを明らかにしている。さらに、種々のパラジウム錯体を用いた量論反応に基づき、ヨウ化リチウムの添加効果について考察している。
2. トリフルオロアセトフェノンと Ni(0)のπ配位錯体に対して $B(C_6F_5)_3$ を作用させることでトリフルオロメチル基の C-F 結合が切断されることを見出すとともに、生じた含フッ素ニッケルエノラート錯体の構造を NMR 測定や単結晶 X 線構造解析などにより同定している。さらに、含フッ素ニッケルエノラート錯体とアルデヒドやイソニトリルなどとの反応性を検証し、今まで明らかにされていなかった含フッ素遷移金属エノラートの反応性に関する知見を得ている。この過程において含フッ素ニッケルエノラート錯体がアルデヒドのホモエステル化反応（Tishchenko 反応）およびアルデヒドとトリフルオロメチルケトン類の交差エステル化反応の効果的な触媒として作用することを明らかにしている。この知見に基づき、Ni(0)と $B(C_6F_5)_3$ の共触媒系による、アルデヒドとトリフルオロメチルケトン類の選択的交差エステル化反応の開発を達成している。
3. ボリル銅錯体のトリフルオロアセトフェノンに対する 1,2 付加と続くβ脱離によって含フッ素銅エノラートが発生することを見出している。この知見に基づき、銅触媒、塩基およびジボロンを添加剤として用いた、トリフルオロメチルケトン類とアルデヒドとの C-F 結合の切断を経るレフォルマトスキー型反応の開発に成功している。安価なトリフルオロ酢酸誘導体であるトリフルオロメチルケトンを一段階でジフルオロメチレン化合物へと変換できる点は評価に値する。

以上のように、本論文はパーフルオロアレーン類およびトリフルオロメチルケトン類の C-F 結合を効率的に切断する手法を開発し、さらに触媒的分子変換による有機合成反応へと発展させた。本論文では、有機金属化学における重要な発見を含んでおり、関連分野の研究の発展を促すものと期待される。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。